

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Determinação de parâmetros cinéticos que influenciam na taxa de redução do óxido de ferro em pelotas”

Autor: Sandra de Castro Guerra

Orientador: Professor. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Dezembro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Sandra de Castro Guerra

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS QUE INFLUENCIAM NA
TAXA DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO EM PELOTAS

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Professor. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2015

AGRADECIMENTOS

À Deus, sem a benção Dele nada seria possível.

Aos meus pais, Mauricio e Ione, e meus irmãos pela confiança e incentivo.

À Vale, nas pessoas de Guilherme Defendi e Paulo Freitas Nogueira, pela oportunidade e apoio a realização deste mestrado.

À UFMG, pela formação oferecida. Ao orientador e professor Luiz Fernando Andrade de Castro, pela referência acadêmica e técnica. A todos os outros professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, eternos mestres. Ao CNPq, CAPES-PROEX e FAPEMIG.

À ESSS, pela contribuição com a metodologia deste projeto.

Ao Cesar, pelo companheirismo e paciência.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO(S)	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Sistema ferro (Fe)-oxigênio (O)	5
3.2. Redução dos óxidos de ferro	7
3.2.1. Mecanismo proposto para a redução dos óxidos de ferro.....	9
3.2.2. Modelamento da redução do óxido de ferro	13
3.3. Redutibilidade	23
3.3.1. Características das pelotas que afetam na redutibilidade.....	24
3.3.2. Impacto da redutibilidade da carga metálica no alto-forno	30
3.3.3. Modelamento matemático do alto-forno: modelo de computação fluidodinâmica	35
4. METODOLOGIA	41
4.1. Seleção das pelotas	41
4.2. Ensaio de redução da carga metálica	42
4.3. Simulação do modelo CFD de redução e determinação dos parâmetros cinéticos para cada etapa da simulação física	44
4.4. Determinação da Equação de Arrhenius para cada parâmetro cinético	48
5. RESULTADOS	49
5.1. Seleção das pelotas	49
5.2. Avaliação da composição do gás de saída dos experimentos de redução da carga metálica	50
5.3. Simulação numérica e determinação da constante cinética e do coeficiente de difusão para cada condição da simulação física	60
5.4. Determinação da equação de Arrhenius para cada parâmetro cinético	. 66

6. CONCLUSÕES.....	69
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática do processo no alto-forno (Medeiros, 2007) .	1
Figura 1.2 – Disco de pelotização de minério de ferro (Vale, 2012).....	2
Figura 3.1 Diagrama de fases Fe-O (Gleeson et al,2000).....	5
Figura 3.2 Redução de amostras de magnetita e hematita com CO à 1000°C (Edstron,1953).	10
Figura 3.3 Influência da pressão e temperatura sobre a taxa de redução de pelotas de minério de ferro (McKewan, 1960)	15
Figura 3.4 Influência da pressão parcial de vapor de água sobre a taxa de reação de pelotas hematíticas a 800°C (McKewan, 1960).....	16
Figura 3.5 Redução de pelota de minério de ferro venezuelano a 811°C por hidrogênio (McKewan, 1960).	17
Figura 3.6 Gráfico de logaritmo do tempo versus logaritmo do raio da pelota (Seth, 1965).	19
Figura 3.7 Esquema do modelo topoquímico descrito por Spitzer.....	20
Figura 3.8 Esquema do modelo do núcleo não reagido de três interfaces (Biswas,1981)	21
Figura 3.9 Esquema do modelo do núcleo não reagido de três interfaces (Takahashi,1980 <i>et al apud</i> Omori, 1987).....	22
Figura 3.10 Efeito do teor de ferro da pelota sobre o grau de redução no teste de amolecimento da LKAB. Basicidade da pelota: 1.2±0.1, MgO: 1.4±0.1%. (Bentel, 1981)	25
Figura 3.11 Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -FeO (R=CaO/SiO ₂) (Muan e Osarborn, 1965 <i>apud</i> Zhu <i>et al</i> 2013).....	26
Figura 3.12 Ilustração parcial do sistema CaO-MgO-SiO ₂ representando o efeito da adição de MgO sobre a temperatura de fusão da escória para razão CaO /SiO ₂ de 1.2 (Osborn, 1960 <i>apud</i> Sugyama, 1983).	27
Figura 3.13 Efeito da basicidade e do MgO no RI de pelota especularíticos (Zhu <i>et al</i> , 2013).	29
Figura 3.14 Esquema das zonas de preparação e elaboração de um alto-forno a carvão vegetal (Campos <i>apud</i> Castro et al, 2004).	31

Figura 3.15 Taxa de reação estimada para redução da wustita por CO para diferentes níveis de parâmetros cinéticos [unidade: $\text{mol} * \text{m}^{-3} * \text{s}^{-1}$] (Chu <i>et al</i> , 2007).....	33
Figura 3.16 Taxa de Variação do grau de redução com o aumento dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade e coeficiente de difusão (Chu <i>et al</i> , 2007).....	33
Figura 3.17 Variação dos parâmetros operacionais do alto-forno devido ao aumento da redutibilidade da carga metálica (Chu <i>et al</i> , 2007).....	34
Figura 3.18 Interação de massa, momento e energia entre as fases existentes no modelo CFD do alto-forno (Castro, 2000).....	35
Figura 3.19 Comparação da distribuição de temperatura no interior do forno (Castro, 2000).....	40
Figura 3.20 Distribuição da fração de carga metálica reduzida (Castro, 2000).....	40
Figura 3.21 Impacto das diferentes práticas de injeção sobre o consumo de combustível no alto-forno (Castro, 2000).....	41
Figura 4.1 Visão geral do forno de amolecimento e fusão existente no Laboratório de altas temperaturas no Centro de Tecnologia de Ferrosos (CTF) da Vale.....	42
Figura 4.2 Disposição das pelotas no cadinho utilizado no ensaio do forno de amolecimento e fusão (Parreira, 2010).....	43
Figura 4.3 Composição do gás resultante do ensaio de reatividade com pelota no CTF (Parreira, 2010).....	44
Figura 4.4 Figura esquemática do cadinho representado pelo modelo CFD da redução da carga metálica (Vale,2015).....	45
Figura 4.5 Fluxo desenvolvido no ModeFrontier para determinação de parâmetros cinéticos, k e D.....	46
Figura 5.1 Distribuição de poros das pelotas A e B (Vale, 2014).....	50
Figura 5.2 Análise do gás de saída do experimento de redução da carga metálica da pelota A, a 700°C.....	51
Figura 5.3 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO ₂ do experimento de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 700°C.....	52
Figura 5.4 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO ₂ experimento de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 800°C.....	53
Figura 5.5 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO ₂ dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 900°C.....	54

Figura 5.6 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO ₂ dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota A, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.....	55
Figura 5.7 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO ₂ dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota B, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.....	55
Figura 5.8 Concentração do gás de saída do sistema H ₂ /H ₂ O dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 700°C.....	57
Figura 5.9 Concentração do gás de saída do sistema H ₂ /H ₂ O dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 800°C.....	57
Figura 5.10 Concentração do gás de saída do sistema H ₂ /H ₂ O dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 900°C.....	58
Figura 5.11 Concentração do gás de saída do sistema H ₂ /H ₂ O dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota A, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.....	58
Figura 5.12 Concentração do gás de saída do sistema H ₂ /H ₂ O dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota B, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.....	59
Figura 5.13 Resultados da simulação matemática para a pelota A, a 700°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.	61
Figura 5.14 Resultados da simulação matemática para a pelota A, a 800°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.	62
Figura 5.15 Resultados da simulação matemática para a pelota A, a 900°C: composição de fases e comparação da curva ajustada com a experimental.	63
Figura 5.16 Resultados da simulação matemática para a pelota B, a 700°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.	63
Figura 5.17 Resultados da simulação matemática para a pelota B, a 800°C: composição de fases e comparação das curvas ajustada com experimental.	64
Figura 5.18 Resultados da simulação matemática para a pelota B, a 900°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Coeficiente de difusão D (em cm^2/s) e caminho livre médio λ (em cm) para misturas binárias dos gases ($P = 1 \text{ atm}$), (Bogdandy, 1971).....	12
Tabela 2 Condições operacionais das simulações realizadas no modelo CFD do alto-forno.....	39
Tabela 3 Composição química das pelotas selecionadas para o estudo e grau de redução das pelotas conforme ISO7215	49
Tabela 4 Análise quantitativa das fases das pelotas A e B (Vale, 2014).....	50
Tabela 5 Diferença percentual média da concentração de gás reagente no gás de saída entre as curvas dos ensaios de redução pelo monóxido de carbono	56
Tabela 6 Diferença percentual média da concentração de gás reagente no gás de saída entre as curvas dos ensaios de redução pelo hidrogênio.....	59
Tabela 7 Parâmetros cinéticos determinados para a pelota A	65
Tabela 8 Parâmetros cinéticos determinados para a pelota B.....	65
Tabela 9 Equação de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da pelota A	67
Tabela 10 Equação de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da pelota B	67

LISTA DE NOTAÇÕES

ΔH : Variação de entalpia do sistema (cal/mol)

T: Temperatura ($^{\circ}K$)

ΔS : Variação de entropia do sistema

ΔG : Energia livre de Gibbs

R: Constante de Boltzman (cal/ mol . K)

J: [concentração de produtos]

[concentração de reagentes]

K: Constante equilíbrio termodinâmica

V: Velocidade da reação (mol/l)

k: Constante de velocidade de reação ou constante de Arrhenius

A: Fator pré-exponencial

Ea: Energia de ativação

r_0 : Raio inicial da partícula (cm)

d_0 : Densidade do óxido ($g \cdot cm^{-3}$)

K_{hw}, k_{wf} : Constante de velocidade de reação para a redução da hematita para wustita e da wustita para ferro.

D_{sM}, D_{sW}, D_{sf} : Coeficiente de difusão no interior da partícula do gás redutor

ϕ_i Variável dependente na Equação 3.20

ρ_i Densidade da fase i (kg/m^3)

\vec{U}_i : Vetor de velocidade da fase i (m/s)

ω_i : Concentração do gás i (%)

RESUMO

A rota convencional, alto-forno e aciaria a oxigênio, corresponde a aproximadamente 70% da produção de aço do mundo. O alto-forno é um reator termoquímico de produção de gusa a partir da redução do óxido de ferro. A carga metálica deste reator é composta por sinter, pelota e granulado, e a qualidade desta impacta sobre a eficiência do processo. A pelota, foco do estudo deste projeto, é avaliada quanto às características físicas e metalúrgicas, dentre as quais está a redutibilidade.

A redutibilidade está relacionada com a velocidade com que a pelota reduz, e pode ser medida pelo grau de redução. Ela impacta diretamente sobre o processo do alto-forno: quanto mais rápida é a redução da carga metálica, menor é o consumo de combustível. O modelo cinético mais aceito para descrever a redução da pelota é o modelo topoquímico. Segundo este, a redução ocorre da superfície mais externa para o núcleo da pelota, e são formadas camadas dos diferentes óxidos de ferro: hematita, magnetita e wustita, e por último, próximo à superfície, o ferro metálico. A velocidade de redução em cada camada depende das propriedades da fase e esta relacionada com a constante cinética (k) das interfaces e o coeficiente de difusão (D) da cada camada. A metodologia proposta neste estudo combinou simulação física e numérica para determinar os parâmetros k e D de pelotas com redutibilidades diferentes.

Foram avaliadas duas pelotas em três temperaturas: 700, 800 e 900°C sob a redução por monóxido de carbono e hidrogênio. A partir dos resultados foram determinadas equações de Arrhenius para cada parâmetro.

Os resultados obtidos foram sensíveis às variações de temperatura e às diferenças de redutibilidade entre os produtos avaliados. Para uma mesma pelota, quanto maior a temperatura, maiores foram os valores obtidos de k e D . Comparando entre as pelotas, para a com maior grau de redução, foram obtidos maiores valores de constante cinética, provavelmente devido às fases de ferrita altamente redutíveis ou a algum possível efeito de catálise do MgO. Ela também apresentou valores maiores de coeficiente de difusão, resultado da distribuição de poros mais homogênea.

ABSTRACT

The usual route of producing steel is blast furnace and oxygen steelmaking and it represents 70% of steel production in the world. Blast furnace is a thermochemical reactor for producing pig iron by reducing iron oxides. Its metallic burden is composed by lump, sinter and pellet and its quality impacts on process efficiency. Pellet, that will be studied in this project, is evaluated due its physical and metallurgical properties among which is reducibility.

Reducibility is related to the velocity that pellet reduces, and can be estimated by Reduction Degree index. It impacts directly on fuel consumption of blast furnace. Coke consumption is lower when metallic burden reduction is easier. The kinetic model more accepted to describe pellet reduction is the topochemical one. According to this, reduction happens from the outer layer of the pellet particle to its core, and layers of different phases: hematite, magnetite and wustite are formed. The velocity depends on phase's properties and is related to kinetic constant (k) and diffusion coefficient (D). The methodology proposed in this study combined physical and numerical simulation, to estimate kinetics k and D for pellets with different reducibilities.

It were evaluated two pellets in three temperatures: 700, 800 e 900°C under reduction by carbon monoxide and hydrogen. From the results were determined Arrhenius equations for each one of the kinetic parameters.

The results were sensitive to temperature variations and different product's properties. For the same pellet, higher temperature, higher were the values for k and D . Comparing both pellets, for the one with higher reduction it was obtained higher values for k . This is due the high reducibility ferrite composts and a catalyst effect of MgO on iron oxide reduction. This pellet has higher values for diffusion coefficient too because it's homogeneous distribution of pores.

The estimation of those parameters will help to understand in future studies what is the impact of high reducibility pellets on blast furnace process.

1. INTRODUÇÃO

A rota convencional: alto-forno e aciaria a oxigênio correspondem a aproximadamente 70% da produção de aço do mundo (Obaid *et al.*, 2014). O alto-forno é um reator termoquímico para produção de ferro-gusa no qual os gases estão em contra corrente com os sólidos. A redução dos óxidos de ferro se processa à medida que a carga metálica, o agente redutor e combustível descem e encontram os gases resultantes da queima do carbono em fluxo ascendente, conforme ilustrado na figura 1.1. Quanto melhor o contato gás – sólido mais eficiente é o processo. Finos de minérios que ocupam os espaços vazios entre a carga são prejudiciais ao processo, pois agem como um obstáculo ao fluxo de gás redutor (Castro *et al.*, 2004).

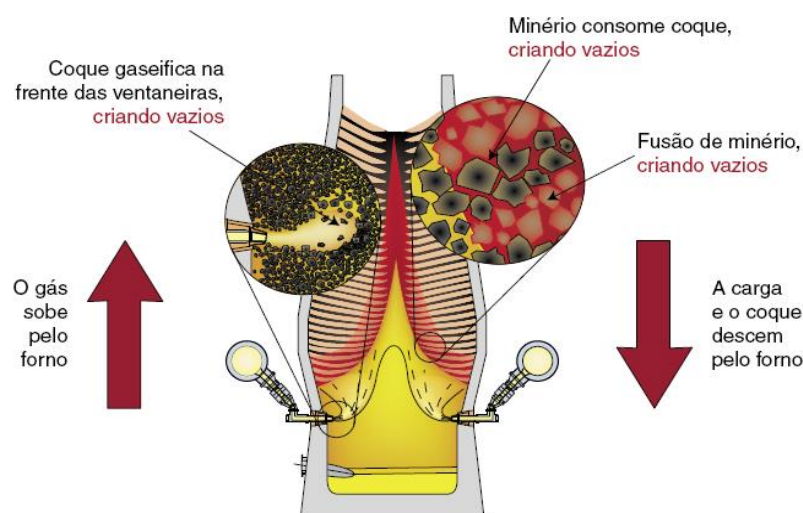


Figura 1.1 – Representação esquemática do processo no alto-forno (Medeiros, 2007)

O processo de obtenção de minério de ferro gera uma quantidade elevada de finos de minério que não pode ser aplicada diretamente no alto-forno. Com o propósito de aproveitar esses finos surgiram os processos de aglomeração: sinterização e pelletização.

A pelletização é um processo de aglomeração de minério de ferro através de processamento térmico a elevadas temperaturas (1300 – 1500°C) que possibilita o aproveitamento das frações ultrafinas geradas nas minas (menor que 0,15 mm), e obtém como produto a pelota. Os finos são aglomerados em discos como o da figura 1.2, ou tambores rotativos com adição de água e aditivos como bentonita e cal. As pelotas

formadas são conhecidas como “pelotas verdes” apresentam tamanho aproximado de 10 a 15 mm e são posteriormente queimadas (Castro *et al.*, 2004).



Figura 1.2 – Disco de pelotização de minério de ferro (Vale, 2012)

A pelota pode ser utilizada como matéria-prima do alto-forno e do reator de redução direta. Este estudo está relacionado com a aplicação da pelota no alto-forno.

A qualidade deste produto é influenciada pela natureza e qualidade do minério de ferro e pelo tipo e quantidade dos aditivos adicionados durante a produção. As pelotas são avaliadas principalmente quanto às suas características físicas: resistência à compressão (resistência à geração de finos), e metalúrgicas: redutibilidade, inchamento e degradação sob redução. O inchamento é a variação de volume das pelotas quando estas são reduzidas em temperaturas elevadas. A degradação da pelota sob redução ocorre devido às variações estruturais durante a mudança de fase dos óxidos de ferro, especialmente da hematita para magnetita. Essa degradação ocorre por fratura devido a trincas na camada superficial e é medida pelo RDI (Reduction Degree Index). Os valores de RDI para pelota são menores quando comparados aos do sinter, pois neste, as fraturas se iniciam no núcleo dos grânulos (Meyer, 1995). Segundo Biswas (1981) *apud* Oliveira (2010) não existe uma norma universalmente aceita sobre redutibilidade. Uma das definições mais aceita é que ela é caracterizada pela facilidade com que o oxigênio é removido na presença de uma atmosfera redutora. Quanto maior a velocidade de redução, maior é a redutibilidade da pelota.

A redução do óxido de ferro ocorre na sequência hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) e ferro (Fe) para temperaturas acima de 570°C , condição válida para o processo do alto-forno. O estudo da termodinâmica das reações indica se uma reação é ou não espontânea mas não determina com que velocidade as reações ocorrerão. Para este entendimento é necessário avaliar a cinética do processo.

O modelo topoquímico é o modelo cinético mais aceito para representar a redução dos óxidos de ferro. Segundo a descrição deste modelo, a redução se processa da superfície externa para o interior da partícula do óxido de ferro. Alguns fatores interferem na cinética de redução. Esses fatores podem ser do sistema, como: temperatura, pressão, composição de gás e propriedades do material (Spitzer, 1966).

Pelota com maior redutibilidade reduz mais na parte superior no forno, antes da zona de elaboração, o que reduz a quantidade de combustível (carbono) gasta no processo (Chu *et al.* 2000).

A modelagem matemática é muito utilizada para a representação dos processos industriais com o objetivo de auxiliar no entendimento do impacto da variação de parâmetros de projeto. Através das simulações é possível otimizar processos, e evitar prejuízos industriais. A Vale utiliza um modelo de simulação fluidodinâmica do alto-forno desenvolvido por Castro, 2000. Este modelo é uma ferramenta de avaliação do desempenho de determinada carga metálica. Os parâmetros cinéticos das pelotas determinados neste estudo poderão ser alimentados no modelo da Vale para estimar o impacto dos produtos de alta redutibilidade no processo dos clientes.

2. OBJETIVO(S)

Determinar parâmetros cinéticos que influenciam na taxa de redução do óxido de ferro de pelotas: constante de velocidade de reação (k) e coeficiente de difusão (D) através da metodologia proposta neste estudo.

Os parâmetros cinéticos determinados devem variar de forma coerente com a temperatura e a redutibilidade das pelotas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sistema ferro (Fe)-oxigênio (O)

O sistema Fe-O pode ser descrito por seis fases Fe_xO_y , nas quais o ferro apresenta diferentes estados de oxidação. Estas fases são o ferro metálico (subdividido em ferro-alfa, ferro-gama e ferro-delta), wüstita, magnetita, hematita conforme diagrama da figura 3.1.

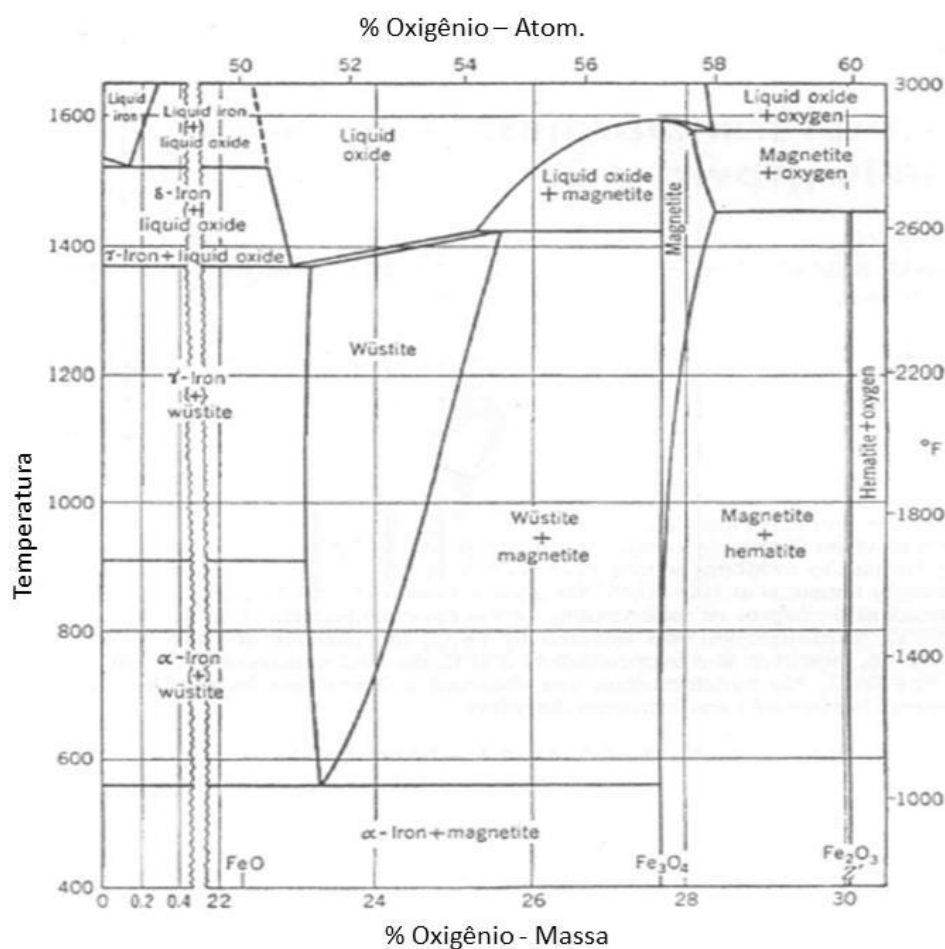


Figura 3.1 Diagrama de fases Fe-O (Gleeson et al,2000).

A hematita é o maior estado de oxidação do ferro, apresentando a composição química Fe_2O_3 , correspondendo à 69,9% de ferro e 30,1% de oxigênio, quando pura. Apresenta estrutura hexagonal compacta, é de cor normalmente acinzentada e tem peso específico aproximado de $5,25 \text{ t/m}^3$. É um dos mais importantes tipos de minério de ferro,

particularmente o mais importante no Brasil e ocorre em muitos tipos de rochas e origens.

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, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para distinguir a maguemita da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a primeira passou a ser chamada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A maguemita possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), é um espinélio normal, e apresenta grande similaridade com a magnetita, sendo inclusive ferromagnética e portanto capaz de ser separada através de concentração magnética. Nas análises microscópicas, alguns fatores são observados para diferenciar a maguemita da hematita. A maguemita é essencialmente circular por ser formada pela oxidação do Ferro metálico solidificado. As fases hematita, magnetita, são identificadas pela forma como estas refletem a luz incidente, através de ajustes na luz polarizada direcionada à amostra. A hematita apresenta estrutura hexagonal compacta.

A magnetita apresenta a composição química Fe_3O_4 , correspondendo a 72,4% de ferro e 27,6% de oxigênio quando pura. Normalmente de cor cinza escuro para preto, tem peso específico da ordem de $5,16\text{ t/m}^3$. É fortemente magnética, propriedade extensamente explorada por métodos que tornam possível a separação parcial da ganga nas mineradoras. A magnetita apresenta estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido.

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 instável em temperaturas abaixo de 560°C , quando ela se decompõe em $\text{Fe } \alpha + \text{magnetita}$ ($4\text{''FeO''} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe-}\alpha$), embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável. A fórmula da wustita é comumente descrita como “FeO”, indicando um átomo de ferro para um átomo de oxigênio, mas na verdade a wustita sempre se apresenta insuficiente em ferro, logo o correto é se referir a este composto pela fórmula Fe_xO , onde x está em torno de 0,95.

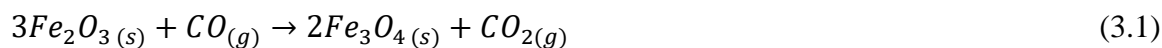
O ferro que está no estado metálico (Fe°), facilmente determinado por análise química. O ferro puro apresenta-se até $912^\circ C$ sob a forma alotrópica alfa (α), a partir de $912^\circ C$ até $1394^\circ C$ no estado alotrópico gama (γ) e a partir de $1394^\circ C$ até $1538^\circ C$ no estado alotrópico delta (δ). Essas formas alotrópicas se caracterizam por possuírem reticulados cristalinos diferentes: o Ferro- α , reticulado cúbico de corpo centrado, o Ferro- γ reticulado cúbico de face centrada e o Ferro- δ , novamente reticulado cúbico de corpo centrado (Maxwell, PucRio acesso em: 01/05/2015).

O conhecimento dos diferentes estados de oxidação do ferro é fundamental para o entendimento da obtenção do ferro metálico, que ocorre em etapas a partir dos diferentes óxidos.

3.2. Redução dos óxidos de ferro

A redução do óxido de ferro ocorre em etapas, começando pelo maior estado de oxidação do ferro até o menor, na sequencia $Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / FeO / Fe$, em temperaturas acima de $560^\circ C$.

Os agentes redutores usados na redução indireta dos óxidos de ferro são o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2), ou misturas destes dois gases. As reações que ocorrem, são respectivamente:



Em temperaturas menores, a wustita não é estável e a magnetita é reduzida diretamente à Fe metálico conforme a reação 3.7, (Maxwell, PucRio).



A termodinâmica dos óxidos de ferro trata do equilíbrio existente entre as fases dos óxidos de ferro e os agentes redutores. A partir da energia livre de Gibbs (ΔG), ou potencial químico, se define se uma reação é ou não espontânea. Esta definição é aplicada para processos reversíveis, à temperatura e pressão constantes, o que a torna de grande importância nas reações metalúrgicas. A energia livre de Gibbs deve ser negativa para que uma reação ocorra espontaneamente, e é representada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^o + RT \ln J \quad (3.8)$$

No equilíbrio, temos que $J = K$ (constante de equilíbrio) e que $\Delta G = 0$. Daí chegamos à expressão para:

$$K = \exp(-\Delta G^o / RT) \quad (3.9)$$

Entretanto, a termodinâmica não determina com que velocidade as reações ocorrerão, pois este parâmetro é definido pelas leis que governam a cinética do processo, necessitando que ambas as condições (termodinâmicas e cinéticas) se façam presentes para que as reações ocorram.

Dois tipos de variáveis afetam a cinética das reações dos sistemas heterogêneos: químicas e físicas. A reação química entre os reagentes só pode ocorrer quando um é transportado em direção ao outro através de um processo físico: difusão. A parte química da reação é influenciada pela temperatura, concentração e pressão dos reagentes enquanto para o transporte físico são consideradas como variáveis importantes a porosidade do material, as condições de escoamento e difusividade da molécula reagente (Biswas, 1981).

3.2.1. Mecanismo proposto para a redução dos óxidos de ferro

O estudo da cinética da redução do óxido de ferro a partir do CO e do H₂ é complexo e apresenta divergências entre alguns estudiosos. Desde o início, sabe-se que a redução ocorre em direção ao centro da partícula formando camadas concêntricas das diferentes fases ao redor do núcleo não reagido.

Segundo (Bogdandy, 1971) a reação de redução gás-sólido ocorre através de três etapas principais:

Etapa 1: Difusão do reagente através da camada limite que envolve a partícula

Etapa 2: Difusão desses gases através da camada de produto sólido poroso.

Etapa 3: Adsorção dos reagentes gasosos na superfície do sólido reagente, reação química na interface e desorção dos produtos gasosos da superfície.

A adsorção do gás ocorre quando as moléculas do gás redutor aderem à superfície do sólido e não são imediatamente refletidas de volta para o gás por forças químicas ou físicas e permanecem aderidas ao sólido tempo suficiente para a reação. As interações entre as partículas adsorvidas e a parede do sólido podem ser fortes suficientes, com elevada energia associada, de forma que átomos do sólido como o oxigênio, atravessem essas redes e se associam com o gás redutor formando CO₂ e H₂O.

A taxa de remoção do oxigênio é proporcional ao número de partículas que são adsorvidas ao sólido. Considerando que a etapas da adsorção do gás redutor exige uma energia associada, a temperatura exerce grande influência sobre a remoção do oxigênio. Sob baixas temperaturas o gás fica preso num nível de energia onde existe apenas adsorção física. À medida que a temperatura aumenta, maior é a possibilidade do gás vencer a barreira energética e passar para o estado de adsorção química (Bogdandy *et al.*, 1971).

A reação de interface consiste na separação do átomo de oxigênio da rede a partir da adsorção química do gás redutor com a formação de CO₂ e H₂O. A taxa desta reação depende da concentração das fases reagentes. Foi identificado experimentalmente que

acima de 550°C a taxa de remoção do oxigênio é proporcional a concentração dos gases redutores (CO e H₂). Sob pressões elevadas, a pressão do gás não exerce influência sobre a velocidade da reação.

Edstron, 1953 foi um dos primeiros estudiosos a descrever os fenômenos associados à esses processos. O autor investigou a redução de cristais individuais de hematita e magnetita, sendo que o cristal de magnetita não era totalmente puro, pois segundo o autor este composto é sempre oxidado a hematita, o que influencia na redutibilidade do material.

A redução das amostras foi realizada num tubo de quartzo e o aquecimento até a temperatura de reação foi realizado em atmosfera inerte de N₂. Foram utilizados CO e H₂ como redutores separadamente. No caso dos experimentos com hidrogênio, a quantidade de oxigênio removido foi calculada a partir da massa de água coletada. Para os experimentos com monóxido de carbono, é impossível calcular o oxigênio removido somente a partir da massa de CO₂ formada devido à reação deste gás com o carbono. A perda de massa da amostra e o CO₂ adsorvido foram os indicadores utilizados para calcular a remoção de oxigênio.

Edstron identificou significativa diferença de redutibilidade das amostras de magnetita e hematita conforme ilustrado na figura 3.2.

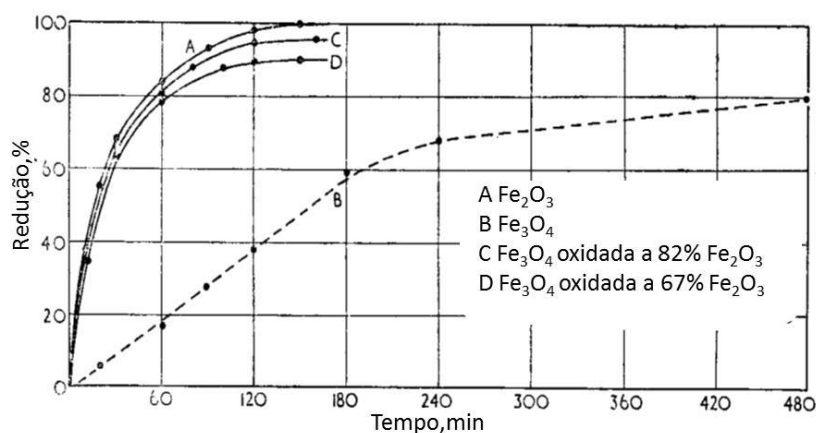
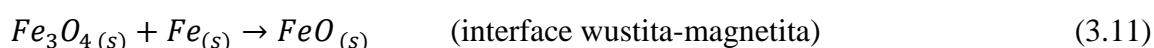
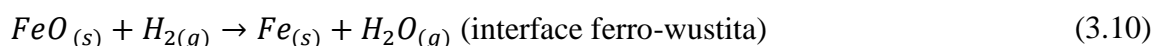


Figura 3.2 Redução de amostras de magnetita e hematita com CO à 1000°C (Edstron,1953).

Não mais que 80% de oxigênio foram removidos da magnetita após 8h, enquanto em apenas 1h 80% da hematita não pura havia sido reduzida. O autor atribuiu essas diferenças às variações de mecanismos de redução para as fases de óxido de ferro. Ele desenvolveu um estudo da microestrutura das amostras e identificou que a rápida redução da hematita se deve a formação de maior quantidade e, em menor tempo, de poros nos produtos da reação facilitando o contato gás-sólido. Quando a magnetita pura é reduzida uma camada densa de wustita se forma e a porosidade aparece apenas no ferro metálico. Quando pequena quantidade de Fe_2O_3 existe junto da magnetita, há aumento dessa porosidade e a velocidade de redução é semelhante a da hematita pura.

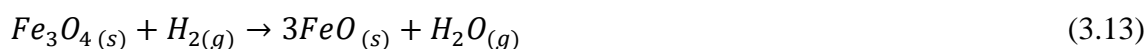
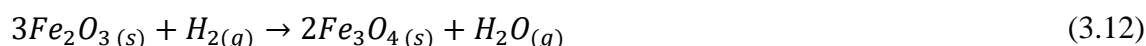
Segundo Edstron, o oxigênio é removido do sólido apenas na interface Fe-FeO, ou seja, apenas nesta interface se caracteriza uma reação gás-sólido. As camadas de wustita e magnetita são finitas, definidas e de rápida formação. A etapa determinante da redução do óxido de ferro é a remoção do oxigênio da wustita. Esta é a etapa que apresenta maior energia de ativação.

As reações envolvidas na redução do óxido de ferro segundo Edstrom são:



Na reação 3.11 há apenas transferência de elétrons dos íons férricos para ferrosos. A wustita cobre a magnetita numa camada livre de poros. Os íons de ferro depois de separado do oxigênio difundem através das lacunas da wustita até a magnetita transformando em wustita. Daí a reação ocorre das camadas mais externas até o interior da partícula do óxido.

McKewan, 1960 propôs outro mecanismo para a redução do minério de ferro na qual o oxigênio é removido em todas as interfaces, ao contrário de Edstron (1953). Mas no modelo de McKewan, o transporte do gás redutor e do produto gasoso ocorre não somente através do ferro, mas também da wustita e magnetita. As reações envolvidas são:



Segundo o autor, o gás redutor (H_2) reduz a wustita no interior da camada, produzindo Fe metálico e H_2O gás, que é desorvido para fora da partícula enquanto o H_2 segue em direção até a parede da camada. Nesta interface ocorre redução da wustita e liberação de vapor d'água. O restante do gás redutor segue para as camadas mais internas na direção da magnetita e posteriormente da hematita.

Há algumas diferenças entre a redução pelo CO e H_2 principalmente em relação a difusão dos reagentes. Segundo Bogdandy (1971) existem dois mecanismos principais de difusão gás-sólido. O primeiro que considera que o tamanho das partículas é irrelevante frente ao tamanho dos poros e o choque das partículas de reagentes com as de gás não prejudica a redução, que é o caso do hidrogênio. E há um segundo modelo no qual as dimensões das partículas não podem ser desprezadas quando comparadas aos diâmetros dos poros, que acontece para o monóxido de carbono e implica em um menor caminho livre para a partícula de reagente transitar entre os poros. A tabela 1 mostra exemplos de valores de coeficiente de difusão e caminho livre médio para H_2 e CO.

Tabela 1 Coeficiente de difusão D (em cm^2/s) e caminho livre médio λ (em cm) para misturas binárias dos gases ($P = 1 \text{ atm}$), (Bogdandy, 1971)

Temperatura ($^{\circ}C$)	$D_T (H_2/H_2O)$	$D_T (CO/CO_2)$
500	4.62	0.95
700	6.91	1.51
900	9.58	2.2
1100	12.62	3.01
Temperatura ($^{\circ}C$)	$\lambda (H_2/H_2O)$	$\lambda (CO/CO_2)$
500	$3.57 * 10^{-5}$	$2.63 * 10^{-5}$
700	$4.76 * 10^{-5}$	$3.71 * 10^{-5}$

900	$6.01 * 10^{-5}$	$4.91 * 10^{-5}$
1100	$7.32 * 10^{-5}$	$6.22 * 10^{-5}$

Os coeficientes de difusão e o caminho livre médio para o hidrogênio são maiores do que os do CO, pois a molécula de hidrogênio ocupa um volume muito pequeno, significativamente menor que a do monóxido de carbono e a sua difusão se dá provavelmente pelo primeiro mecanismo proposto.

3.2.2. Modelamento da redução do óxido de ferro

O entendimento de qual etapa da redução do minério de ferro é a controladora do processo é fundamental para melhorar a eficiência nos processos metalúrgicos. Esse controle pode ser por difusão, reação química na interface ou misto. Dependendo de qual for, é possível interferir em determinados parâmetros e ganhar velocidade no processo (Maxwell, PucRio). Alguns desses parâmetros são intrínsecos do material, outros do sistema. No caso onde controle da redução é a difusão, a porosidade exerce muita influência sobre a velocidade da reação. Já quando a reação química é a etapa controladora, fatores externos como concentração de reagente e a temperatura são importantes além de outros característicos do material como interação interatômica das moléculas. Quanto mais atraídos os átomos estão uns dos outros, mais difícil é retirada de algum átomo, menor é a velocidade de reação. Uma vez que a redução depende desses vários fatores, é difícil chegar num consenso de qual a etapa controladora. A importância dos modelos matemáticos surgiu dessa necessidade, de se entender qual das etapas da redução controlava a velocidade da reação.

A cinética das reações de redução dos óxidos de ferro, apesar de exaustivamente estudada, ainda apresenta várias discussões sobre a validade dos diversos modelos desenvolvidos. Neles, a reação de redução do óxido de ferro é do tipo gás-sólido não catalítica e o sólido mantém sua forma e tamanho durante toda a reação. Mas, mesmo quando se consideram sistemas puros, o estudo cinético é bastante complexo, envolvendo diversas fases (sólidos metálicos, sólidos iônico-covalentes, gases), defeitos

crystalinos, difusão em gases e em sólidos. O mais aceito modelos desenvolvido é o modelo topoquímico ou do núcleo não reagido.

Segundo o modelo topoquímico a redução se inicia na superfície externa da partícula e se caracteriza por uma frente de reação que avança para o interior do sólido formando camadas concêntricas de magnetita, wustita e ferro metálico ao redor do núcleo. Pode ser de uma, como no início dos estudos, ou múltiplas camadas de produto.

McKewan, 1960 foi um dos primeiros estudiosos a desenvolver um modelo quantitativo para a redução dos óxidos de ferro. Seu modelo se baseou no mecanismo de reação proposto por Edstron e definiu que o controle da redução era químico na interface. O autor determinou uma equação de velocidade de reação na qual a velocidade de formação da camada de produto depende da área remanescente de óxido.

$$\frac{dW}{dt} = KA \quad (3.15)$$

Em que:

W = massa de material reagido (g)

A = área de óxido remanescente (cm²)

K = constante de proporcionalidade (g.cm⁻². min⁻¹) . K é função da pressão, temperatura e composição dos gases.

Considerando a massa da esfera como função do raio da partícula, e o conceito de fração de reação (f) como a razão entre a espessura da camada reduzida sobre o raio inicial, o autor chegou à seguinte equação:

$$R_o d_o f = Kt \quad (3.16)$$

Em que:

R_o = raio inicial da partícula (cm)

d_o = densidade da partícula (g/cm³)

f = fração de reação

t = tempo (min)

Substituindo a expressão de f chegamos à equação geral de controle químico na interface derivada por McKewan.

$$R_o d_o [1 - (1 - R)^{1/3}] = Kt \quad (3.17)$$

Ele afirmou que as condições da partícula de óxido influenciam na taxa de redução e que trincas e poros podem promover a redução fora da superfície externa. Algumas trincas formadas durante a redução contribuem para o aumento da superfície de reação.

McKewan desenvolveu experimentos com pelotas de minério hematítico com o objetivo verificar a validade da proposição de controle químico na interface. A redução foi realizada num tubo vertical e utilizou uma mistura de hidrogênio e nitrogênio como gás redutor. Foi avaliada uma faixa de temperatura de 400 a 1050°C numa faixa de pressão parcial de 0,07 a 0,97 atm.

A partir dos resultados experimentais Mc Kewan confirmou a proposição de que a pressão parcial de reagente (hidrogênio) teria influência positiva sobre a velocidade da redução conforme ilustrado na figura abaixo.

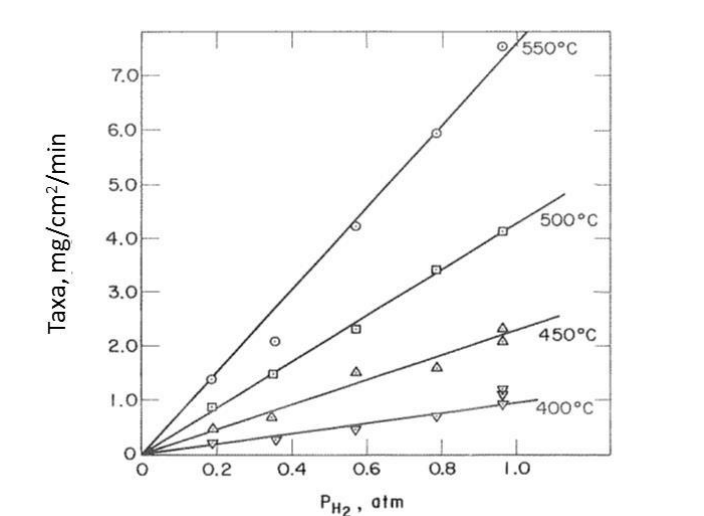


Figura 3.3 Influência da pressão e temperatura sobre a taxa de redução de pelotas de minério de ferro (McKewan, 1960)

Se o aumento da pressão de H_2 aumenta a velocidade de reação, o contrário acontece com a pressão parcial de H_2O . Como mostrado na figura 3.4, o aumento da concentração de vapor de água diminui a taxa da reação devido ao envenenamento dos sítios reagentes.

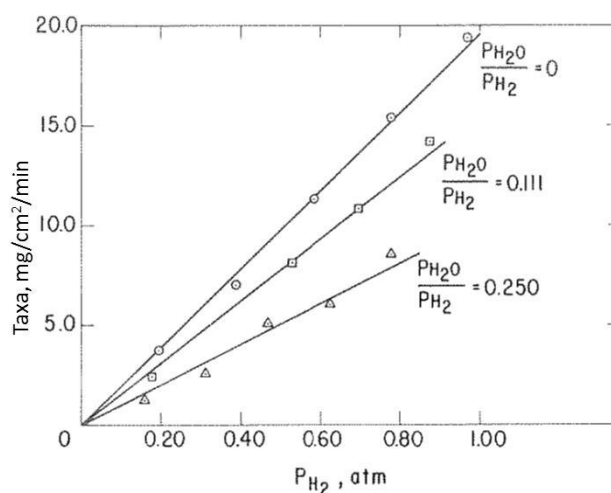


Figura 3.4 Influência da pressão parcial de vapor de água sobre a taxa de reação de pelotas hematíticas a $800^\circ C$ (McKewan, 1960).

McKewan desenvolveu estudos semelhantes com pelotas de minério de ferro da Venezuela reduzidas com hidrogênio sob pressão parcial de $0.97 atm$ e temperatura de $811^\circ C$. Foram avaliadas pelotas de tamanhos diferentes conforme identificado na legenda do gráfico da figura 3.5. Plotou-se um gráfico com os termos da equação 3.19: $R_o d_o [1 - (1 - R)^{1/3}]$ por tempo. O resultado foi uma reta para todos os tamanhos de pelota, cuja inclinação corresponde à taxa de redução do óxido (ou k) que no caso foi $26,4 mg/cm^2/min$. A diferença entre as pelotas foi o tempo total gasto para a redução, que foi proporcional ao raio de cada uma.

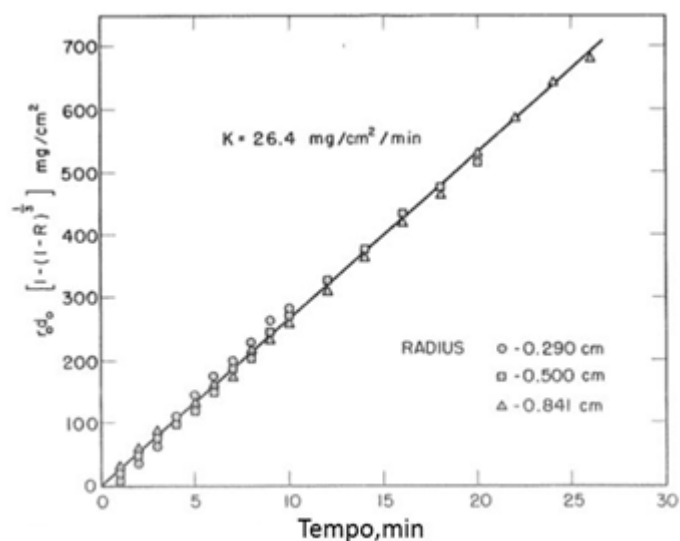


Figura 3.5 Redução de pelota de minério de ferro venezuelano a 811°C por hidrogênio (McKewan, 1960).

O autor identificou que a taxa de reação é constante com o tempo (uma reta), o que o fez concluir que a redução apresentava controle químico e que a equação 3.18 é válida. Há, porém, uma incoerência conceitual no trabalho de McKewan. O comportamento topoquímico só ocorrerá por controle por reação química se a partícula de óxido estudada for impermeável. Acontece que o autor estudou pelotas que são materiais porosos e não levou em conta qualquer efeito do meio poroso sobre a cinética de redução (Saab, 1982).

Seth e Ross (1965) contribuíram significativamente para o entendimento do controle da redução do óxido de ferro. Os autores avançaram em relação ao trabalho de McKewan e afirmaram que o estudo da cinética da redução do óxido de ferro é um fenômeno mais complexo do que somente reação química entre o óxido e o gás. Outros processos como difusão do ferro no estado sólido através dos óxidos intermediários e difusão do gás reagente e gás produto no interior da partícula ocorrem simultaneamente. Diferentemente da maioria dos modelos existentes até o momento, desenvolveram um equação geral para redução das pelotas considerando que a velocidade de reação pode ser controlada tanto pela reação na interface quanto pela difusão ou transporte do gás. As exceções a esta equação seriam situações na qual o controle seria somente por interface ou somente por difusão.

Os autores estudaram a redução de pelotas de óxido de ferro com diâmetros de 8.5 a 17.5 mm e densidade de 4.8 g/cm³ reduzidas por hidrogênio na temperatura de 750 a 900°C. A redução ocorreu num forno tubular vertical e a amostra foi aquecida até a temperatura desejada sob atmosfera de nitrogênio.

Segundo Seth e Ross, se o controle fosse por reação química na interface, a equação da taxa de reação seria a seguinte:

$$t = \frac{r_o d_o}{k_p (C_o - C_{eq})} x [1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}] \quad (3.18)$$

De acordo com esta equação, um gráfico de log t x log r seria uma reta de única inclinação e o tempo de redução de uma partícula seria proporcional ao diâmetro da mesma.

Se o controle fosse por difusão a equação utilizada para cálculo da taxa de reação seria:

$$t = \frac{r_o^2 d_o}{k_d (C_o - C_{eq})} x \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{\frac{2}{3}}}{2} \right] \quad (3.19)$$

Segunda essa equação, um gráfico de log t x log r também daria uma reta com única inclinação igual a 2. O tempo gasto para a pelota atingir certo grau de redução varia com o quadrado do raio da mesma.

Os autores plotaram esses gráficos para pelota reduzida a 1160°C. Eles não obtiveram uma inclinação única de log t x log R. Segundo figura 3.6, as inclinações aumentavam gradualmente durante a redução e variaram em 85% (de 1.33 para 1.88). Concluiu-se então, que o processo não é controlado isoladamente por reação química. Existe também transporte de massa, e o controle é uma combinação de ambos (controle misto). No início o controle químico é mais importante (inclinação mais próxima de um), mas com o passar do tempo o transporte por difusão passa a ser preponderante.

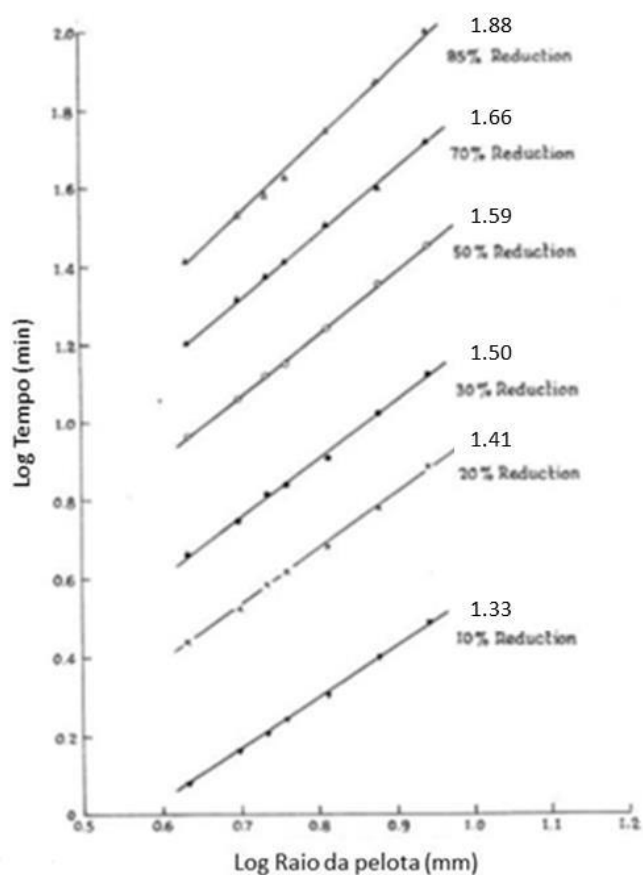


Figura 3.6 Gráfico de logaritmo do tempo versus logaritmo do raio da pelota (Seth, 1965).

A maioria dos modelos até então descritos levavam em conta a formação de ferro como o único produto da reação. Spitzer *et al.* (1966) *apud* Saab desenvolveu um modelo para representar a cinética da redução gasosa do óxido de ferro. Segundo o autor, a reação gás sólido com remoção de oxigênio acontece nas três interfaces dos óxidos de ferro e são controladas por uma sequência complexa de etapas de reação química e transporte de massa. O modelo deles é aplicável para sólidos porosos nos quais todas as camadas são porosas e permitem a remoção de oxigênio pelo transporte de gás em todas as frentes de reação.

Segundo Spitzer e Yagi *apud* Saab, a redução do óxido de ferro consiste em quatro etapas principais: difusão através do filme de gás no entorno da partícula, penetração e difusão do gás no interior da partícula, reação química dos reagentes gasosos nas interfaces, e difusão do produto gasoso para fora do sólido. Essas etapas são constantes,

ocorrem sucessivamente e possuem diferentes taxas de evolução com o tempo. O reagente gasoso é transportado através do filme de gás e depois da camada de ferro poroso até a primeira interface Fe/FeO. Nesse local uma porção reage e produz ferro e gás produto. Esse gás é levado para fora da partícula e o ferro é incorporado à camada já existente. O restante é levado para o interior através da camada da wustita porosa até a interface FeO/Fe₃O₄. Novamente uma camada reage e o restante é levado através da camada de magnetita para reagir na interface Fe₃O₄/Fe₂O₃. O transporte do produto gasoso segue um modelo similar ao do gás reagente, mas no sentido inverso, da camada mais interna para fora da partícula. Cada interface se move com uma velocidade específica determinada pela constante de velocidade para a reação na superfície.

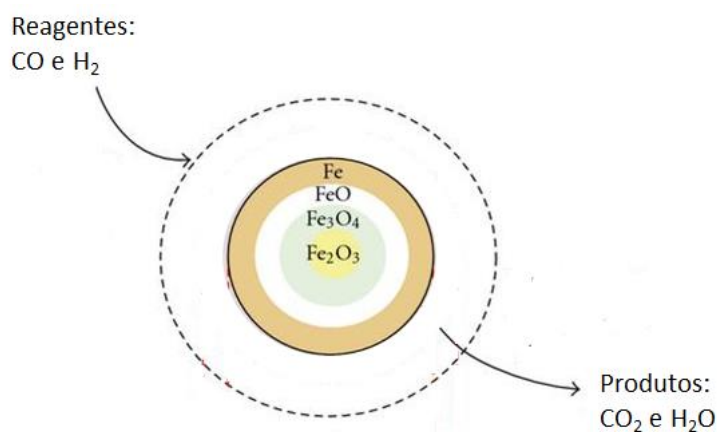


Figura 3.7 Esquema do modelo topoquímico descrito por Spitzer

Segundo Biswas (1981), a partir dos estudos de Bogdandy e Tokuda *et al.* além do mecanismo descrito por Spitzer, há outras formas na qual a redução pode ocorrer, e a figura 3.8 representa uma delas. A partícula de óxido de ferro tende a ficar com um núcleo de hematita não reagido, circunscrito de uma camada de magnetita não reduzida, sob uma fina camada de wustita, e por último na camada mais externa o ferro metálico poroso. A wustita é um óxido não estequiométrico (Fe_{0,95}O) que apresenta lacunas de íon de ferro. A existência dessas lacunas facilita a difusão dos íons de ferro e a camada de wustita é rapidamente consumida. Esses íons se movem através de difusão no estado sólido em direção ao centro da partícula devido à diferença de concentração iônica, reduzindo a hematita e a magnetita. Esse mecanismo prevê a difusão gasosa do gás

reductor através da camada de ferro poroso e a reação gás-sólido ocorre somente na interface wustita-ferro.

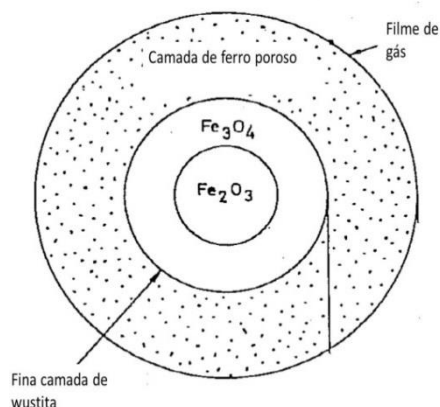


Figura 3.8 Esquema do modelo do núcleo não reagido de três interfaces (Biswas,1981)

Takahashi *apud* Omori (1987) representou a redução das pelotas através do modelo topoquímico conforme figura 3.9. A curva de fração molar (y_{CO}^* : no equilíbrio, e y_{CO} fora dele) mostra que a medida que o gás avança sobre as camadas para o interior da partícula a concentração a fração molar de CO diminui. Na pelota, o autor relacionou a velocidade de redução em cada camada com a constante de velocidade, k e o coeficiente de difusão, D de cada fase. Esses são parâmetros característicos de cada material e estão com relacionados à temperatura e com a redutibilidade das fases. Redutibilidade será discutida no próximo item deste texto.

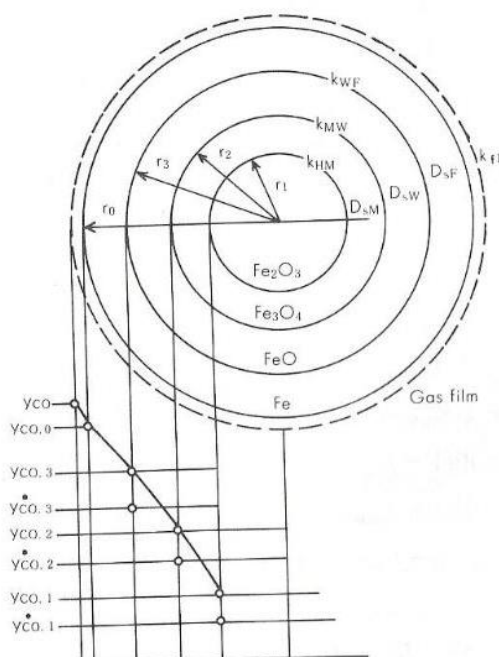


Figura 3.9 Esquema do modelo do núcleo não reagido de três interfaces (Takahashi, 1980 *et al apud* Omori, 1987)

A relação de k e D com a temperatura é dada pela Equação de Arrhenius apresentada abaixo (Levenspiel, 1974). Essa expressão se ajusta a dados experimentais numa larga faixa de temperatura e é sugerida como uma primeira aproximação real para a relação dos parâmetros cinéticos com a temperatura.

$$D \text{ ou } k = A \times \exp(-E_a/RT) \quad (3.20)$$

Em que: A é o fator de frequência ou pré-exponencial e E_a é a energia de ativação da reação.

Energia de ativação é a energia necessária para os reagentes atingirem um estado energético denominado complexo ativado, no qual há energia suficiente para colisão das partículas e transformação em produto. Quanto maior a temperatura, mais energia é fornecida aos reagentes e mais rapidamente eles atingem o estado do complexo ativado. A energia de ativação só pode ser alterada na presença de um catalisador, sendo este um composto químico que não participa da reação, mas que acelera a velocidade da mesma (Levenspiel, 1974).

O fator de frequência ou fator pré-exponencial está associado com a frequência das colisões das moléculas reagentes e com a orientação dessas moléculas. Há algumas discussões sobre a equação correspondente desse fator. Alguns autores como Lower (2009) afirmam que A é um produto de dois fatores: fator de frequência x fator geométrico relacionado com a orientação das moléculas. Outros estudiosos, como Laidler (1950) e trabalhos desenvolvidos na Universidade Federal da Paraíba, em 2011 definem este parâmetro como uma constante de proporcionalidade entre a concentração de reagente e a frequência com que as moléculas de reagente colidem entre si. Segundo esta abordagem, quanto maior a colisão das moléculas, sem aumentar a concentração, menor seria o valor de A .

Quanto maior a temperatura, mais energia há no sistema e mais rapidamente os reagentes atingem o complexo ativado influenciando positivamente sobre o k . Se os reagentes tem mais energia, as moléculas vibram mais e difundem mais rápido pela partícula contribuindo para um maior valor de D .

3.3. Redutibilidade

As pelotas são consideradas cargas elaboradas e apresentam vantagens para o processo do alto-forno, como tamanho uniforme, alto teor de ferro e elevada resistência mecânica. Suas propriedades metalúrgicas de redutibilidade e inchamento desempenham um importante papel na produtividade e no consumo de combustível do processo.

A redutibilidade da pelota é medida pela eficiência da redução indireta do óxido de ferro, ou seja, pela facilidade da saída de oxigênio. Segundo Biswas (1981) *apud* Oliveira (2010) não existe uma norma universalmente aceita sobre esta propriedade. Uma definição existente é que o teste de redutibilidade é caracterizado pela fração de oxigênio removida na presença de uma atmosfera redutora. Esta quantidade de oxigênio removida é medida pela perda de massa da amostra ou através da análise do gás

produto. Quanto maior for a quantidade de oxigênio removida maior é a velocidade de redução da pelota analisada para uma determinada temperatura.

A constante de velocidade e o coeficiente de difusão estão relacionados com a redutibilidade da pelota. k esta relacionada com a velocidade da reação química na interface segundo equação abaixo. Quanto maior a redutibilidade, maior a constante e a velocidade de redução.

$$V = k [A]^\alpha [A]^\beta \quad (3.21)$$

Considerando a difusão, materiais com valores maiores para D apresentam maior facilidade de penetração do gás reagente no interior da partícula de óxido de ferro. Isto aumenta a eficiência do contato gás-sólido e acelera a redução.

3.3.1. Características das pelotas que afetam na redutibilidade

Alguns fatores como a composição química e mineralógica do pellet feed, a adição de aditivos e as variações de parâmetros de processo durante a redução influenciam na redutibilidade da pelota.

Segundo Bentell (1981), a velocidade de redução diminui com o aumento da formação de escória líquida dentro da pelota, pois esta, se forma entre os poros da pelota e bloqueia o contato do gás redutor com o óxido de ferro. A wustita reduz o ponto de fusão da fase escória e contribui para a formação de mais líquido, resultando em perda de redutibilidade. A dissolução deste óxido na escória durante a redução pode ser um grave problema para o processo.

Pelotas com teor de ferro baixo, apresentam elevado teor de ganga, que fornecem meio para a dissolução da wustita. Isto pôde ser observado na figura 3.10. Bentell desenvolveu testes com pelotas LKAB, na temperatura de 1325°C com o objetivo de simular a redução da pelota no interior do alto-forno. O gráfico indica que quanto maior teor de ferro da pelota (menos ganga) maior é o grau de redução da mesma.

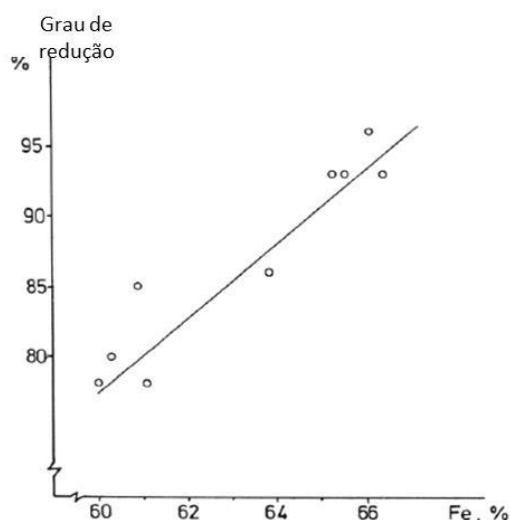


Figura 3.10 Efeito do teor de ferro da pelota sobre o grau de redução no teste de amolecimento da LKAB. Basicidade da pelota: 1.2 ± 0.1 , MgO: $1.4 \pm 0.1\%$. (Bentel, 1981)

A temperatura de obtenção de escória, quantidade e a composição da escória líquida influenciam significativamente a redutibilidade e as propriedades de amolecimento da pelota. Muitos estudos são realizados a fim de entender como os agentes fluxantes interferem na qualidade da pelota e qual é a quantidade ótima de fundentes a ser adicionada para cada aplicação do produto.

CaO, MgO e SiO₂ são formadores de escória na pelota e suas proporções são importantes na definição da basicidade da mesma. A adição de calcário, fonte de CaO pode contribuir para o aumento da temperatura de amolecimento e para a redutibilidade. O calcário sob altas temperaturas decompõe em carbonato e gás, aumentando porosidade da partícula (Panigraphy *et al.* 1990). Ca²⁺ difunde na fase sólida de wustita aumentando a temperatura de fusão da mesma e a temperatura *liquidus* da escória (Nogueira, 2003).

Já a SiO₂ tem efeito semelhante ao do FeO. Quanto maior o teor deste óxido menor é o ponto de fusão da escória, figura 3.11.

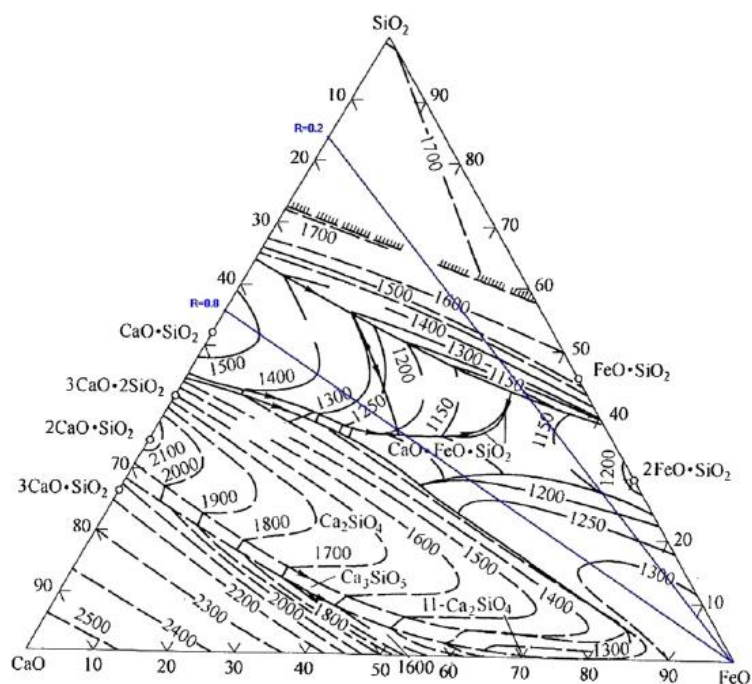


Figura 3.11 Diagrama ternário CaO-SiO₂-FeO ($R=CaO/SiO_2$) (Muan e Osarborn, 1965 *apud* Zhu *et al* 2013).

O efeito da SiO₂ individualmente depende do grau de cristalinidade deste óxido (El-Geassy 1977). SiO₂ cristalina acelera a redução do óxido de ferro devido ao elevado número de sites ativos para a reação gás sólido. Já a SiO₂ amorfa retarda a reação de redução devido a formação do composto estável Fe₂SiO₄ (El Geassy, 1977).

Panigraphy *et al* (1990) estudou o efeito da basicidade (CaO/SiO_2) a partir da adição de calcário e dolomita no índice de redutibilidade (RI) de pelotas hematíticas. Os resultados obtidos por ele indicaram que o RI possui valor máximo quando a basicidade atinge 1.3, quando existem pequenos grãos de hematita que fornecem área suficiente para a redução. Para basicidades menores, durante a redução da wustita, uma densa camada de ferro se forma retardando a redução, enquanto que para valores muito altos, maiores que 1.3, a redutibilidade decresce devido a formação de grandes grãos secundários de hematita.

O teor de MgO contribui para aumento de redutibilidade da pelota. Para autores como Zhu *et al.* (2013), Sugiyama (1983) e Bentell (1981) o efeito deste óxido está associado

com o aumento da temperatura de fusão da escória. Escórias com ponto de fusão elevado não fundem nas temperaturas de redução do alto-forno e mantêm os poros da pelota desobstruídos, facilitando o contato do óxido de ferro com o gás redutor. A figura abaixo ilustra o efeito do MgO sobre a temperatura de fusão de uma escória com basicidade de 1.2.

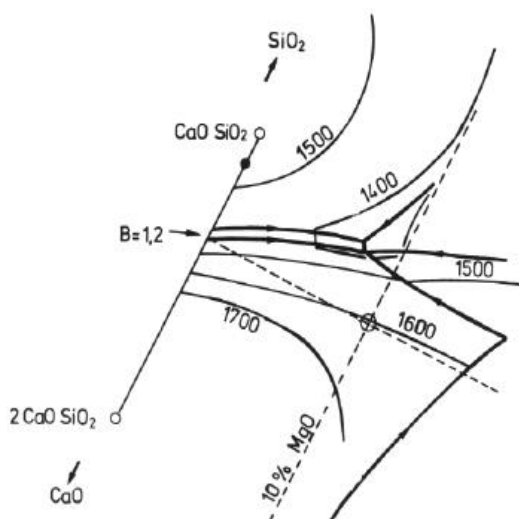


Figura 3.12 Ilustração parcial do sistema CaO-MgO-SiO₂ representando o efeito da adição de MgO sobre a temperatura de fusão da escória para razão CaO /SiO₂ de 1.2 (Osborn, 1960 *apud* Sugyama, 1983).

Para Sugyama *et al* (1983) e Yi *apud* Nogueira (2003), há também outro efeito associado ao MgO. Este óxido obtido a partir da magnesita ou olivina atua de forma semelhante ao CaO, formando compostos altamente redutíveis associados de ferrita: magnesioferrita, que contribuem significativamente para aumento da redutibilidade. Durante o processo de produção da pelota, na queima, o MgO entra na camada de magnetita. A magnetita é reoxidada a hematita até o fim da queima, e o MgO permanece na pelota formando a magnesioferrita, MgFe₂O₄, (Frill,1980).

Bin *et al* (2013) estudou o efeito da adição de MgO via dolomita em pelotas produzidas a partir de uma mistura de concentrados hematíticos e magnetíticos. O autor observou através dos seus experimentos que quanto maior a adição de dolomita maior a porosidade. A mesma observação foi feita por Panigraphy (1990) que comparou a maior porosidade de pelotas dolomíticas em relação a pelotas produzidas com calcário. Quanto

maior a porosidade, maior é a superfície de contato gás-sólido e mais facilmente a pelota é reduzida. Panigraphy ressalta também que os poros possuem um efeito de suavizar o aumento de volume na estrutura da pelota durante a redução da hematita para magnetita reduzindo o inchamento.

O tamanho e a distribuição de poros impactam nas propriedades de redução da pelota. Quanto mais finos os poros, maior é a superfície de contato. Entretanto poros extremamente finos dificultam a difusão do gás, prejudicando a redução. É desejável um tamanho de poro intermediário, que se adeque tanto a superfície de contato, quanto a difusão. Porosidade muito alta resulta em perda de resistência mecânica da pelota. Quanto mais distribuídos esses poros tiverem mais eficiente é contato do reagente com o óxido.

Mas teor de MgO muito alto segundo Dwarapudi (2012), acima de 1.5% na pelota aumenta muito a formação de silicatos fundidos que dificultam o escoamento do gás reagente prejudicando a redução dos óxidos. Pelotas com MgO entre 1 e 1.5 % apresentam propriedades metalúrgicas otimizadas.

Deqing Zhu (2013) avaliou o efeito da basicidade e do MgO em pelotas produzidas a partir da mistura de minério especularítico, calcário, dolomita, bentonita e piroxitenos num disco em escala piloto. Foram obtidas composições químicas variadas de pelotas em teor de MgO de 0.1 a 1.5% e basicidade de 0 a 0.8. Para ajuste da basicidade o teor de calcário variou de 0 a 3 % da pelota verde e o teor de piroxitenos variou, para ajuste do MgO de 2 a 6%. As pelotas foram queimadas num equipamento piloto de simulação do forno grate-rotary kiln e os resultados estão apresentados na figura 3.13.

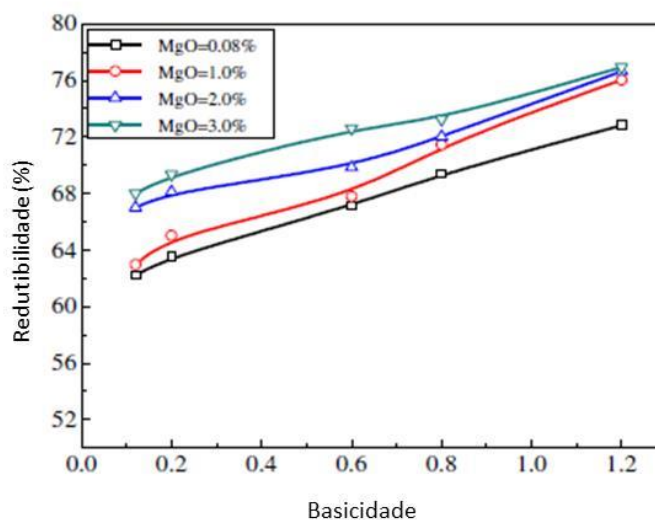


Figura 3.13 Efeito da basicidade e do MgO no RI de pelota especularíticos (Zhu *et al.*, 2013).

Os resultados indicaram que quanto maior a basicidade e o MgO, maior a redutibilidade. Para basicidade baixas (entre 0.1 e 0.2), os teores de SiO_2 e FeO são altos, o que faz com que maior quantidade de silicatos de ferro (como Fe_2SiO_4) sejam formados. Estes compostos são estáveis e dificilmente reduzidos, o que retardando a redução da pelota.

Segundo Dwarapudi (2012) pelotas básicas possuem maior redutibilidade. CaO pode reagir com a SiO_2 ou com a hematita Fe_2O_3 formando silicatos de cálcio ou cálcioferritas, que por sua vez reduzem mais facilmente que os óxidos de ferro. Mas basicidades muito altas apresentam excesso de CaO que podem ocasionar perda de resistência mecânica sob baixas temperaturas. Segundo Friel (1979) isto ocorre devido ao excesso de calcinação da estrutura de escória a partir da formação de calcioferrita resultando em porosidade muita alta na pelota.

A temperatura de queima também pode influenciar na redutibilidade da pelota. Sob condições de temperatura muito baixas, não há formação de ligações na fase escória o que acaba resultando numa estrutura porosa, mas com pouca resistência mecânica. Em situação inversa, quando a temperatura é muito alta, muita escória é formada produzindo uma estrutura densa, com poucos e grandes poros. A queima da pelota deve

ser controlada de forma a evitar que a ganga funda e cubra todo o óxido de ferro, provocando a dissolução do mesmo e a queda da redutibilidade (Meyer, 1995).

As variações estruturais durante a redução e as características das fases impactam na redutibilidade, pois podem resultar em variação do número de poros e da superfície de contato. A tendência ao aumento da área exposta de hematita devido à expansão de volume quando é reduzida para magnetita, também contribui para um maior contato entre o gás e a superfície. A wustita, quando produzida a partir da hematita possui alta redutibilidade, pois apresenta uma estrutura com alto grau de desordem na qual a difusão é facilitada.

3.3.2. Impacto da redutibilidade da carga metálica no alto-forno

As reações de redução no alto-forno ocorrem à medida que a temperatura aumenta e a carga desce em contra-corrente ao fluxo ascendente de gás. O alto-forno é dividido em duas grandes zonas: zona de preparação e zona de elaboração. A descrição dessas zonas é fundamental para o entendimento do impacto da redutibilidade da carga metálica no processo de produção de gusa.

A zona de preparação está na parte superior do forno, onde não há queima do carbono e a redução dos óxidos ocorre pelos gases gerados na zona de elaboração. A zona de elaboração está na parte inferior, em temperaturas mais elevadas devido à queima do carbono com o oxigênio injetado pelas ventaneiras. A figura 3.14 mostra a posição delas no alto-forno.

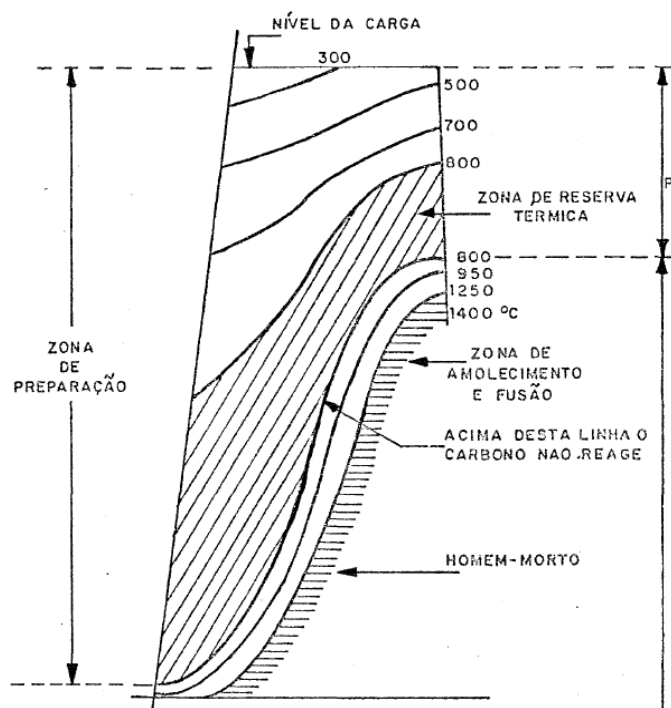


Figura 3.14 Esquema das zonas de preparação e elaboração de um alto-forno a carvão vegetal (Campos *apud* Castro et al, 2004).

As reações de redução de hematita para magnetita e de magnetita para wustita são mais favoráveis do que a redução final de wustita a ferro. Isto ocorre porque a quantidade de oxigênio por átomo de ferro a ser removida na reação de redução da wustita é bem menor que nas anteriores, e as ligações Fe-O a serem quebradas são mais fortes. No entanto, o tempo disponível para essa reação, antes de começar o amolecimento do minério, é relativamente curto. Quanto maior a redutibilidade da carga, maior a probabilidade de chegar ao fim da zona de preparação como FeO e até mesmo como Fe reduzido e maior é o aproveitamento dos gases redutores gerados na zona de elaboração.

Na parte inferior do forno, as reações do carbono são endotérmicas e demandam muito mais calor para ocorrer do que na zona de preparação, o que implica em maior gasto de combustível nessa região. Quanto mais reduzida a carga metálica chegar à zona de elaboração menor é o consumo de combustível e maior produtividade do processo.

Chu *et al* (2007) estudou o impacto de cargas com alta redutibilidade sobre o processo de produção de gusa através de simulações matemáticas num modelo baseado na teoria

de multi-fluidos. Neste, a redução do óxido de ferro é descrita pelo modelo topoquímico como no de Castro (2000). A constante de velocidade de reação(k) e o coeficiente de difusão (D) característicos da redutibilidade do material são utilizados no cálculo da taxa de redução do óxido de ferro. Esta taxa por sua vez, é alimentada nas equações gerais de conservação (massa e energia) que interferem na fração mássica de cada espécie química, na transferência de massa e calor do sistema. Valores diferentes para o coeficiente de difusão e para a constante de velocidade devido as diferenças de redutibilidade dos produtos resultam em taxas de reação diferentes, que impactam em todo o processo do alto-forno.

Chu *et al*, multiplicou os valores de k e D para representar sinter com redutibilidades diferentes. Ele partiu de um caso referência cujo forno é de aproximadamente 2300m^3 com 100% sinter e realizou três sequências de simulações. Para todas essas, foram mantidas condições de sopro e de injeção de combustível iguais a do caso referência. Na primeira sequência a constante de velocidade foi multiplicada por 2 e depois por 5 vezes. Na segunda sequência ele alterou apenas o coeficiente de difusão, também por 2 e por 5 vezes do valor inicial. Na última sequência Chu *et al* modificou simultaneamente a constante de reação e o coeficiente de difusão.

Segundo o autor as duas primeiras sequências nas quais ele alterou somente um dos parâmetros cinéticos, trouxeram pequenas variações para o processo e por isso ele nem apresentou os resultados no trabalho publicado. Impactos significativos foram alcançados somente quando k e D foram alterados simultaneamente.

Os resultados mostraram que nessas condições ocorreu significativo aumento da eficiência da redução indireta ou redução na zona de preparação conforme figura 3.15. Os números nas linhas da figura indicam o valor máximo da redução em $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$. Os números do lado de cada letra na legenda abaixo das figuras indicam quantas vezes os parâmetros foram multiplicados em relação ao caso referência. A letra “c” ilustra a simulação na qual foram utilizados o máximo valor da constante de reação (R) e do coeficiente de redução (D). Para esta situação o máximo da redução atingiu aproximadamente 90% a mais do que o caso referência (1.9).

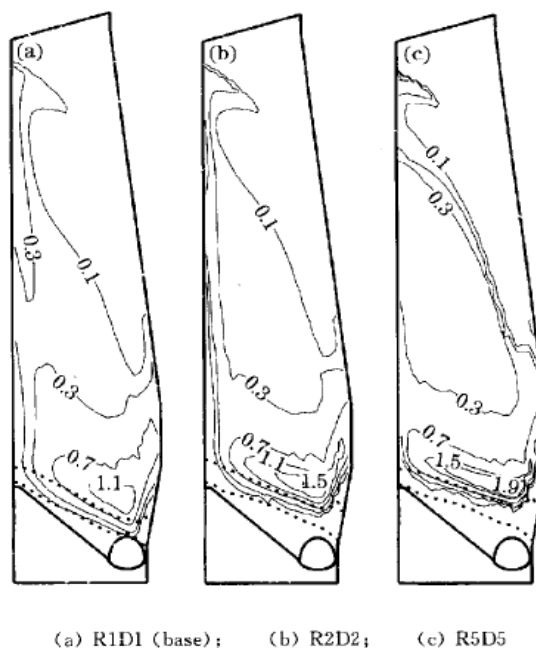


Figura 3.15 Taxa de reação estimada para redução da wustita por CO para diferentes níveis de parâmetros cinéticos [unidade: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] (Chu *et al*, 2007).

A figura 3.16 mostra as linhas de isorredução se elevam com a redutibilidade.

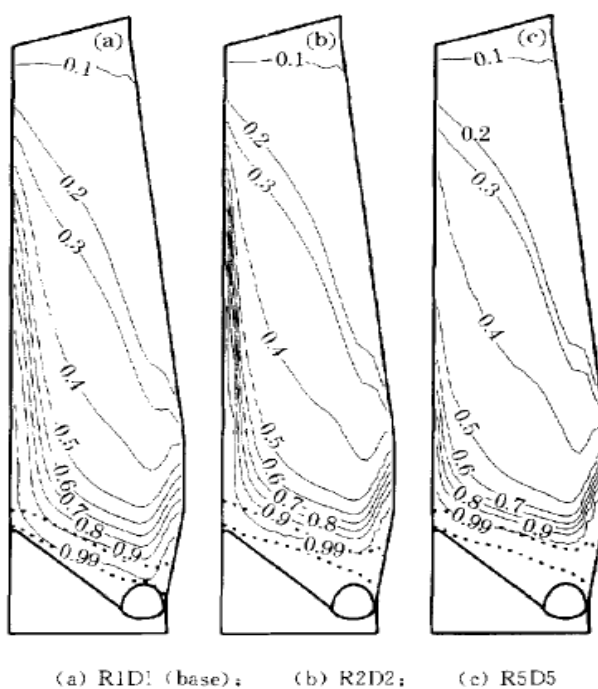


Figura 3.16 Taxa de Variação do grau de redução com o aumento dos parâmetros cinéticos: constante de velocidade e coeficiente de difusão (Chu *et al*, 2007).

Esta elevação ocorre porque no caso referência a redução é mais lenta devido a menor redutibilidade da carga metálica e a redução do óxido de ferro ocorre até depois da zona coesiva, próximo à zona de combustão. Para os casos análises, a redução na zona de preparação é mais eficiente e quase toda a carga é reduzida antes da zona de amolecimento na cuba do forno. Menos quantidade de calor é consumida na zona de elaboração, o que faz com que, para a mesma quantidade de combustível do caso base e mesma razão minério/carbono (O/C), o nível térmico do forno aumente.

Para manter a temperatura de gusa constante conforme prática comum das usinas, quando há excesso de calor, é possível aumentar a relação O/C. Isto significa carregar mais minério para o mesmo consumo de coque ou reduzir o consumo específico de combustível, produzindo mais gusa e gerando ganhos de produtividade para o sistema.

O ganho de eficiência da redução pelos gases resulta em maior transformação do CO em CO₂ e maior aproveitamento do potencial redutor do gás. A figura 3.17 representa o resumo dos impactos que o aumento redutibilidade da carga metálica trouxe para o processo através das simulações matemáticas do alto-forno.

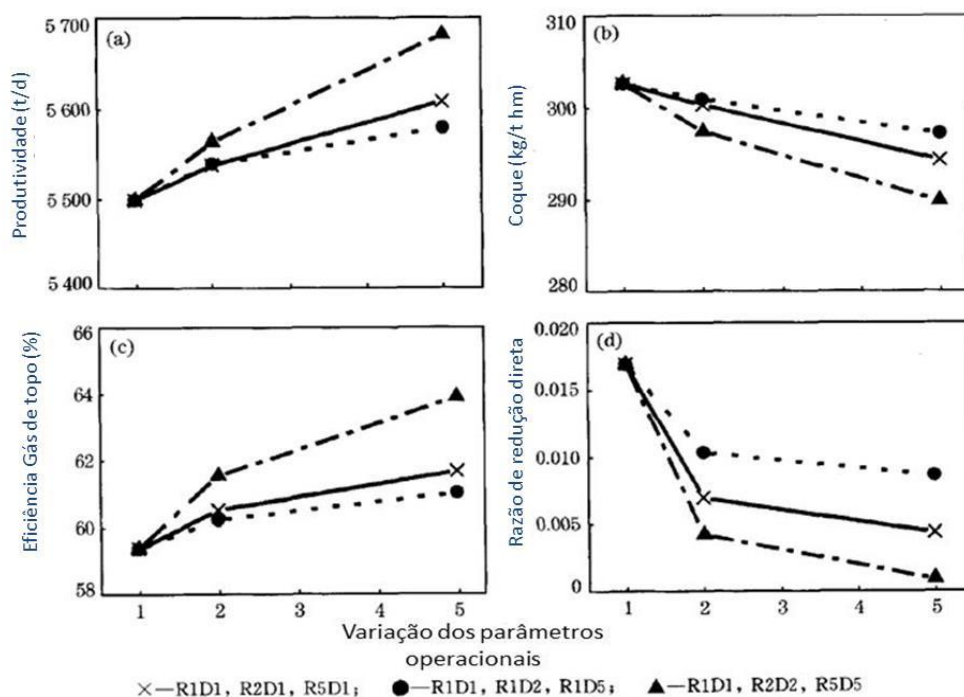


Figura 3.17 Variação dos parâmetros operacionais do alto-forno devido ao aumento da redutibilidade da carga metálica (Chu *et al*, 2007).

Os valores de k e D determinados para cada uma das pelotas poderão ser utilizados no modelo CFD do alto-forno para avaliar o impacto de carga metálica com alta redutibilidade. O modelo será descrito no próximo item desta dissertação.

3.3.3. Modelamento matemático do alto-forno: modelo de computação fluidodinâmica

Castro (2000) desenvolveu um modelo de simulação fluidodinâmica computacional do processo de produção de gusa no alto-forno. O modelo se baseia na teoria de multi-fluidos na qual todas as fases são consideradas como fluidos, se comportam como tal e interagem umas com as outras trocando massa, calor e energia. Existem seis fases simultaneamente no processo, sendo elas: gás, sólido, gusa líquido, escória, finos de carvão e finos de minério. Cada uma das fases apresenta diferentes propriedades termofísicas como densidade, viscosidade, condutividade térmica, poder calorífico e difusividade. Finos de coque e de minério são considerados fases com composição química e propriedades termofísicas semelhantes as do coque e do minério. A interação é completa para gás e sólidos enquanto que as demais fases apresentam trocas de massa e possivelmente de energia através das reações químicas e transformações físicas conforme esquema na figura 3.18.

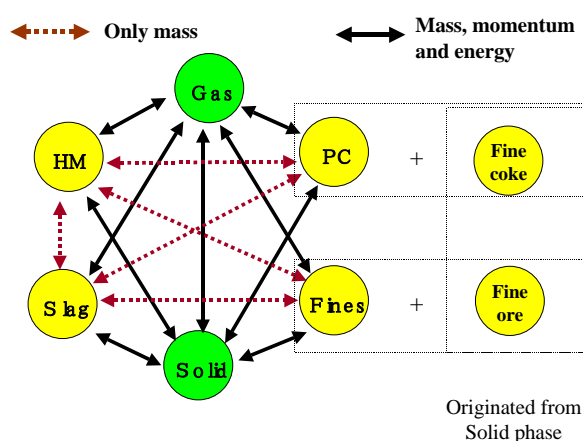


Figura 3.18 Interação de massa, momento e energia entre as fases existentes no modelo CFD do alto-forno (Castro, 2000).

A quantificação da massa, calor e momento das fases é determinada a partir das equações gerais de conservação, representadas pela equação 3.22.

$$\frac{\partial(\varepsilon_i \rho_i \phi_i)}{\partial t} + \text{div}(\varepsilon_i \rho_i \vec{U}_i \phi_i) = \text{div}(\varepsilon_i \Gamma_{\phi_i} \text{grad } \phi_i) + S_{\phi_i} \quad (3.22)$$

O subscrito i na equação indica a fase (sólido, gás, finos, carvão, gusa ou escória) para a qual se deseja calcular a equação.

Γ_{ϕ} é o coeficiente de transferência efetivo. Seu valor depende de qual variável está sendo resolvida. Se equação é de conservação de momento o coeficiente assume o valor da viscosidade dinâmica, para a equação de energia esse termo é equivalente a condutividade térmica. Detalhes dos métodos de resolução dessas equações são descritos na dissertação de Castro, 2000.

Nesse modelo são contempladas a redução do óxido de ferro pelos gases (CO ou H₂) na zona de preparação e a redução com a reação do carbono na na zona de elaboração redução. A redução pelos gases foi modelada a partir da teoria do modelo topoquímico de múltiplas camadas de produto. A taxa de redução da partícula de óxido de ferro é dada pela equação 3.23, e pelas equações seguintes, necessárias para o cálculo dos termos da equação de R.

$$R_{n_i} = A_i \frac{\rho_g}{W} \sum_{m=1,3} \alpha_{n_i, m} \left(K_m \frac{\omega_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} - \frac{\omega_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \right) \quad (3.23)$$

$$\alpha_{1,1} = a_3(a_2 + b_2 + b_3^{\bullet}) + b_3^{\bullet}(a_2 + b_2) \quad (3.24)$$

$$\alpha_{1,2} = \alpha_{2,1} = -a_3(b_2 + b_3^{\bullet}) - b_2 b_3^{\bullet} \quad (3.25)$$

$$\alpha_{2,2} = (a_1 + b_1 + b_2)(a_3 + b_3^{\bullet}) + a_3 b_3^{\bullet} \quad (3.26)$$

$$\alpha_{2,3} = \alpha_{3,2} = -(a_1 + b_1) b_3^{\bullet} \quad (3.27)$$

$$\alpha_{3,3} = (a_1 + b_1)(a_2 + b_2 + b_3^{\bullet}) + a_2(b_2 + b_3^{\bullet}) \quad (3.28)$$

$$\alpha_{3,1} = \alpha_{1,3} = -a_2 b_3^{\bullet} \quad (3.29)$$

$$W = \alpha_{1,1}(a_1 + b_1) - \alpha_{1,2} a_2 \quad (3.30)$$

$$A_i = \frac{6\varepsilon_i}{d_i \varphi_i} \quad (3.31)$$

$$a_1 = \frac{1}{x_1^2} \frac{1}{k_1(1+1/k_1)} \quad (3.32)$$

$$a_2 = \frac{1}{x_2^2} \frac{1}{k_2(1+1/k_2)} \quad (3.33)$$

$$a_3 = \frac{1}{x_3^2} \frac{1}{k_3(1+1/k_3)} \quad (3.34)$$

$$b_1 = \frac{(x_2 - x_1)}{x_2 x_1} \frac{d_i}{2D_1} \quad (3.35)$$

$$b_2 = \frac{(x_3 - x_2)}{x_3 x_2} \frac{d_i}{2D_2} \quad (3.36)$$

$$b_3 = \frac{(x_4 - x_3)}{x_4 x_3} \frac{d_i}{2D_1} \quad (3.37)$$

$$b_3^{\bullet} = b_3 + \frac{1}{k_{\text{film,CO}_2}} \quad (3.38)$$

$$x_1 = \frac{d_{\text{Fe}_2\text{O}_3, i}}{d_i} \quad (3.39)$$

$$x_2 = \frac{d_{\text{Fe}_3\text{O}_4, i}}{d_i} \quad (3.40)$$

$$x_3 = \frac{d_{\text{Fe}_w\text{O}_i}}{d_i} \quad (3.41)$$

$$K_1 = \exp\left(7.255 + \frac{3720}{T_i}\right) \quad (3.42)$$

$$K_2 = \exp\left(5.289 - \frac{4711}{T_i}\right) \quad (3.43)$$

$$K_3 = \exp\left(-3.127 + \frac{2879}{T_i}\right) \quad (3.44)$$

$$k_1 = 10^{-2} \exp\left(3.16 - \frac{50.2}{8.3146 \times 10^{-3} T_i}\right) \quad (3.46)$$

$$k_2 = 10^{-2} \exp\left(2.09 - \frac{40}{8.3146 \times 10^{-3} T_i}\right) \quad (3.47)$$

$$k_3 = 10^{-2} \exp\left(5.42 - \frac{61.4}{8.3146 \times 10^{-3} T_i}\right) \quad (3.48)$$

$$D_1 = 10^{-4} \exp\left(8.76 - \frac{14100}{T_i}\right) \quad (3.49)$$

$$D_2 = 10^{-4} \exp\left(2.77 - \frac{7200}{T_i}\right) \quad (3.50)$$

$$D_3 = 10^{-4} \exp\left(5.09 - \frac{8800}{T_i}\right) \quad (3.51)$$

$$\frac{d_{\text{Fe}_2\text{O}_3(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3(i)}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right)^{1/3} \quad (3.52)$$

$$\frac{d_{\text{Fe}_3\text{O}_4(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3(i)}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{3\omega_{\text{Fe}_3\text{O}_4(i)}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \right)^{1/3} \quad (3.53)$$

$$\frac{d_{\text{Fe}_w\text{O}(i)}}{d_i} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{2\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3(i)}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{3\omega_{\text{Fe}_3\text{O}_4(i)}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} + \frac{w\omega_{\text{Fe}_w\text{O}(i)}}{M_{\text{Fe}_w\text{O}}} \right)^{1/3} \quad (3.54)$$

$$\sigma^3 = \frac{2\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3(i)}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{3\omega_{\text{Fe}_3\text{O}_4(i)}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} + \frac{w\omega_{\text{Fe}_w\text{O}(i)}}{M_{\text{Fe}_w\text{O}}} + \frac{1}{\rho_i \mathcal{E}_i} \left(\rho_{\text{slg}} \mathcal{E}_{\text{slg}} \frac{w\omega_{\text{Fe}_w\text{O}(\text{slg})}}{M_{\text{Fe}_w\text{O}}} + \rho_{\text{hnm}} \mathcal{E}_{\text{hnm}} \frac{\omega_{\text{Fe}(\text{hnm})}}{M_{\text{Fe}}} \right) \quad (3.55)$$

O CFD do alto-forno pode ser utilizado como ferramenta para avaliar o impacto das alterações de parâmetros operacionais e das variações de qualidade da carga metálica sobre o processo de produção de gusa. Um exemplo de aplicação foi apresentado pelo autor ao desenvolver estudos de avaliação do impacto de injeção de gás natural e carvão nas ventaneiras do alto-forno. A injeção de combustível nas ventaneiras implica em redução do consumo de coque via topo do forno e menor custo de gusa. Daí está a importância deste tipo estudo para as usinas siderúrgicas, uma vez que estas visam

sempre reduzir custo de processo. Castro avaliou algumas condições operacionais que estão apresentadas na tabela 2. Para todos os casos a temperatura de sopro foi mantida em 1198 °C.

Tabela 2 Condições operacionais das simulações realizadas no modelo CFD do alto-forno

Gás natural (kg/t gusa)	-	-	119.8	99.5
Injeção de cavão (kg/t gusa)	-	188.2	-	121
Sopro (kg/t gusa)	1114.7	1011.8	817.8	796.3
Oxigênio (kg/t gusa)	257.9	236.4	251.8	228.3

Os resultados das simulações mostraram o impacto das diferentes práticas de injeção em algumas variáveis de processo. As figuras 3.19 e 3.20 representam variações na distribuição de temperatura do forno e fração de carga metálica reduzida. Na figura 3.18 pode-se identificar aumento no nível térmico ou elevação das isothermas, para o caso com injeção de carvão. Isto acontece porque o carvão injetado nas ventaneiras é queimado e gera mais calor para o processo. A combustão do gás natural gera menos energia, portanto mais oxigênio foi injetado nessa condição. A partir da distribuição da fração da carga metálica reduzida na figura 3.19, é possível perceber que a simulação com injeção de gás natural apresenta linhas mais elevadas que o caso somente com coque. Isto ocorre devido a maior eficiência da redução pelo hidrogênio na cuba.

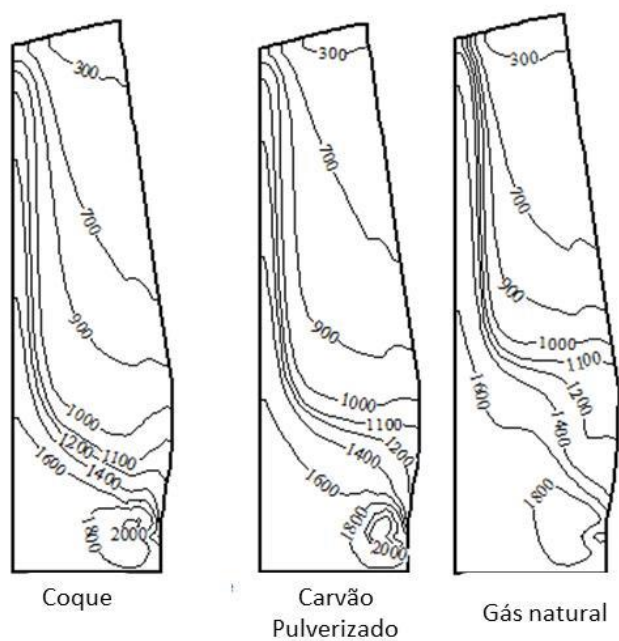


Figura 3.19 Comparação da distribuição de temperatura no interior do forno (Castro, 2000).

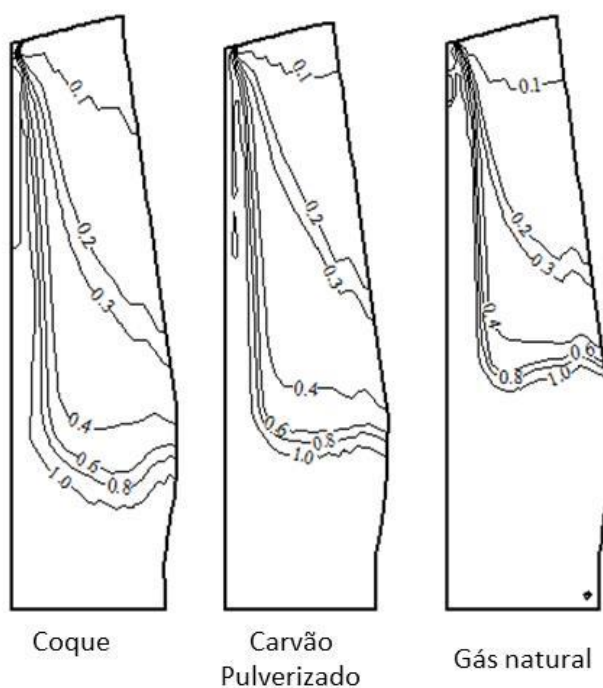


Figura 3.20 Distribuição da fração de carga metálica reduzida (Castro, 2000).

Através das simulações no modelo CFD do alto-forno, também foi possível quantificar o consumo de combustível para cada condição estudada como apresentado

na figura 3.21. A variação deste parâmetro é fundamental para a avaliação de pelotas com diferentes redutibilidades.

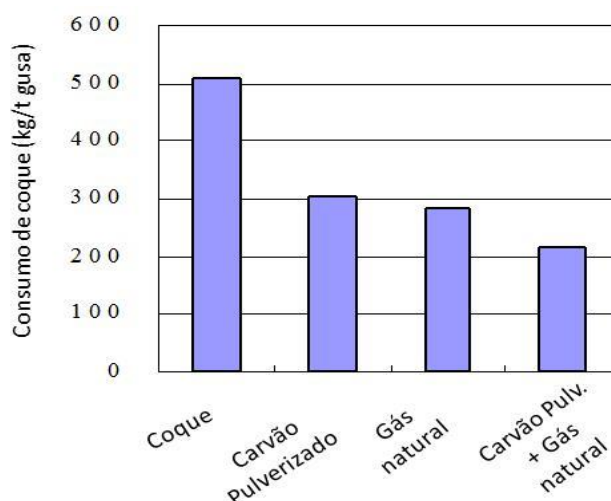


Figura 3.21 Impacto das diferentes práticas de injeção sobre o consumo de combustível no alto-forno (Castro, 2000).

4. METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho será constituído de quatro etapas principais:

4.1. Seleção das pelotas

Foram escolhidas duas pelotas produzidas na Vale com determinadas propriedades químicas ou físicas, que resultaram em diferenças de redutibilidade entre elas. A importância dessa diferença de redutibilidade se deve ao objetivo deste estudo, de se desenvolver uma metodologia sensível às variações da cinética de redução das pelotas.

A redutibilidade das pelotas foi medida pelo grau de redução final encontrado através do ensaio de Determinação de Redutibilidade, conforme norma ISO 7215 (2007-10-15). Este ensaio pode ser aplicado para sínters, pelotas e granulados e consiste em reduzir a amostra num leito fixo, na temperatura de 900°C por 180 minutos, utilizando uma

mistura redutora de CO e N₂. O grau de redução é determinado pela massa de oxigênio perdida.

4.2. Ensaio de redução da carga metálica

Em 2010 a Vale, no Centro de Tecnologia de Ferrosos (CTF), a partir de um interlaboratorial com o IPT desenvolveu uma metodologia de ensaio de redução de carga metálica conforme descrito no relatório de Parreira, 2010. Para o ensaio, optou-se pelo forno de amolecimento e fusão instalada no laboratório de altas temperaturas do CTF, pois este é o equipamento que melhor representa as condições reais de redução da carga metálica no interior do alto-forno. O forno possui controle operacional suficiente e todas as características necessárias para a execução do ensaio, tais como temperatura, atmosfera redutora e principalmente o analisador de gases resultantes. A análise do gás de saída é fundamental para a realização da próxima etapa deste trabalho. A figura 4.1 apresenta uma visão do equipamento na Vale e uma planta esquemática do mesmo.

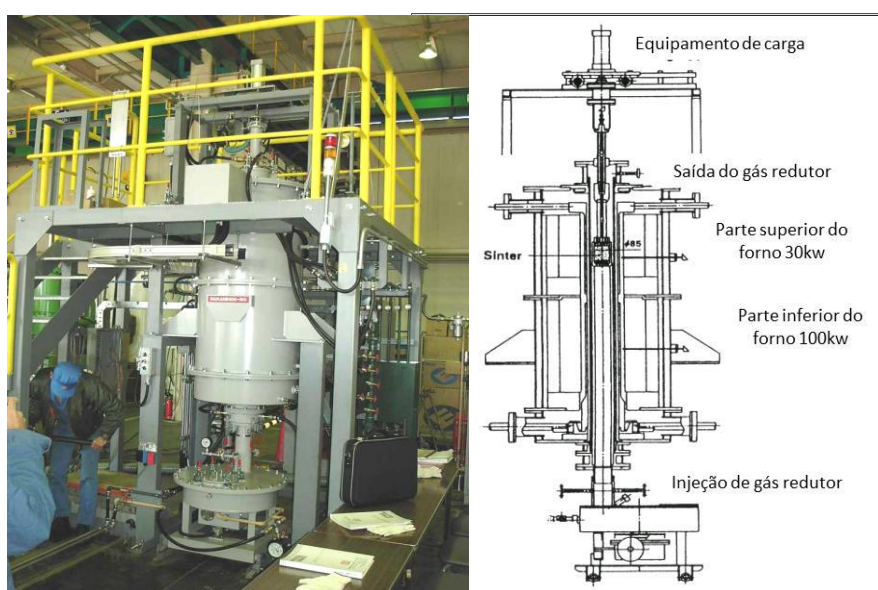


Figura 4.1 Visão geral do forno de amolecimento e fusão existente no Laboratório de altas temperaturas no Centro de Tecnologia de Ferrosos (CTF) da Vale

O equipamento consiste em dois fornos, um superior (Potência: 45 kW, temperatura máxima 1600°C) e outro inferior (Potência 55kW, temperatura máxima 1700°C). O forno inferior é o responsável pelo aquecimento dos gases e o forno superior aquece a amostra. Além de um termopar em cada forno, também há um termopar localizado no

interior do pistão que aplica a carga na amostra. Cada forno é controlado separadamente. O forno superior é controlado pelo termopar colocado próximo a amostra. O sistema de controle é do tipo cascata.

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C, uma vez para cada pelota. Temperaturas acima dessas poderiam causar a fusão do material. No cadinho existe uma grelha para melhor distribuição do gás redutor. Após a colocação da grelha foram colocadas duas camadas de pelotas com massa de aproximadamente 240 gramas, garantindo assim homogeneidade de temperatura e de gás de reação. Por cima da camada de produto, 2 cm de lã de rocha foram colocadas para diminuir as perdas por irradiação e aumentar ainda mais a homogeneidade de temperatura. A massa de pelota foi de aproximadamente 240g. As figuras abaixo demonstram como as pelotas são dispostas no cadinho durante o ensaio.

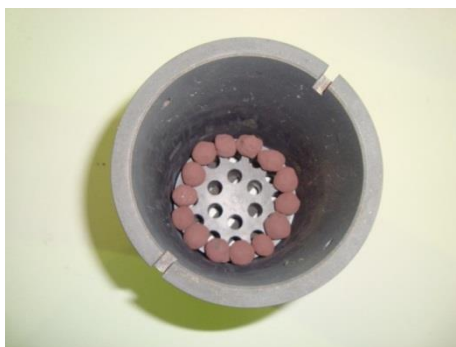


Figura 4.2 Disposição das pelotas no cadinho utilizado no ensaio do forno de amolecimento e fusão (Parreira, 2010)

O aquecimento do sistema foi realizado sob gás inerte (nitrogênio). Após o aquecimento segue-se uma fase de estabilização de 15 minutos. Quando a temperatura programada do ensaio se estabilizar, o gás inerte é substituído pelos gás de reação (CO , H_2 e N_2), que entra no forno à temperatura ambiente durante 160 minutos. A composição desse gás é, 68% N_2 , 28.2% CO e 3.8% H_2 .

Durante todo o ensaio o gás produto é resfriado, seco, e depois coletado pelo analisador de gases. O analisador é do tipo infravermelho IR 100 para o CO e CO₂, e um FUJI de condutividade térmica para o H₂. Esses analisadores trabalham com gases nas temperaturas de 0 a 50°C e possuem erros intrínsecos de 2%. Espera-se obter como resultado do ensaio, curvas de formatos semelhantes às apresentadas abaixo:

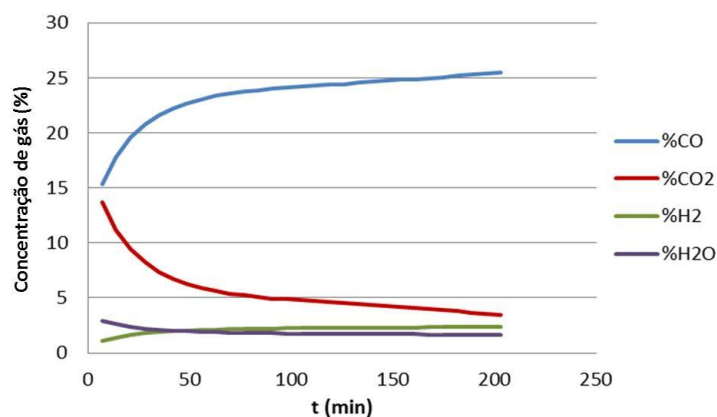


Figura 4.3 Composição do gás resultante do ensaio de reatividade com pelota no CTF (Parreira, 2010)

A evolução da composição do gás fornece um indicativo de evolução da redução da carga metálica ensaiada. No início, a redução é rápida e a concentração de CO e H₂ no gás produto é menor, pois a maior parte deles foi transformada em CO₂ e H₂O. À medida que o tempo passa, a velocidade da redução cai pois quase toda a pelota foi reduzida, e a maior parte do gás reagente sai no gás de saída.

Os resultados deste ensaio são sensíveis à temperatura ensaiada, pois a temperatura influencia diretamente na facilidade com que uma determinada carga metálica se reduz. Por isso os experimentos foram realizados em três temperaturas.

4.3. Simulação do modelo CFD de redução e determinação dos parâmetros cinéticos para cada etapa da simulação física

Castro, em trabalho posterior ao desenvolvimento do CFD do alto-forno, desenvolveu um modelo CFD para representar o ensaio de redução de carga metálica que será

utilizado nesta etapa do trabalho. Esse modelo contempla a redução da carga metálica pelos gases somente na zona de preparação e por isso não considera nenhuma propriedade de amolecimento da carga. São contempladas duas fases: sólido e gás. A cinética da redução é representada pelo modelo topoquímico com o mesmo equacionamento do modelo global do alto-forno, conforme equações 3.23 a 3.54 apresentadas anteriormente neste trabalho.

São dados de entrada do modelo a geometria do equipamento no qual será realizado o ensaio, e a composição inicial de gás de redução. Portanto, para as simulações foram utilizadas as mesmas medidas do cadinho da simulação física e a mesma composição da mistura redutora.

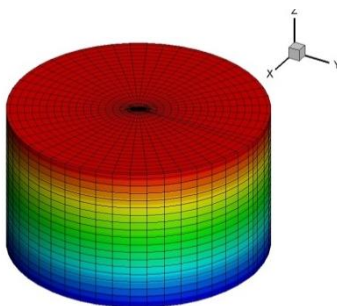


Figura 4.4 Figura esquemática do cadinho representado pelo modelo CFD da redução da carga metálica (Vale,2015)

O modelo CFD, como todo modelo, apresenta simplificações do ensaio físico que podem gerar variações entre os resultados numérico e experimental. Uma possível causa de desvios é que no forno, o gás reagente é injetado por ventaneiras na lateral inferior do cadinho e tem que atravessar uma grelha antes de chegar até as pelotas. Já no modelo matemático, não. O gás entra por e encontra as pelotas diretamente, pois não existe a grelha. Isto pode gerar pequenas variações no escoamento do gás, e no contato com o sólido. No modelo o escoamento é considerado uniforme e homogêneo por toda a pelota enquanto no ensaio sabe-se que o gás pode percorrer caminhos preferenciais. A variação de temperatura também pode interferir nos resultados. No ensaio físico há perdas térmicas e a temperatura da amostra não fica 100% do tempo na temperatura desejada

podendo oscilar 20°C (no máximo) da temperatura definida. Já no modelo, a temperatura é fixa durante toda a simulação.

Os resultados de concentração de gás obtidos via simulação numérica serão utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos. Para esta etapa foi desenvolvido um fluxo de processos no software Modefrontier. Este software é produzido pela ESTECO e comercializado pela ESSS. Nele, é possível integrar processos associados a diferentes ferramentas computacionais associadas ou não a um otimizador. Uma representação esquemática do fluxo desenvolvido no Modefrontier para este trabalho está representado na figura a seguir.

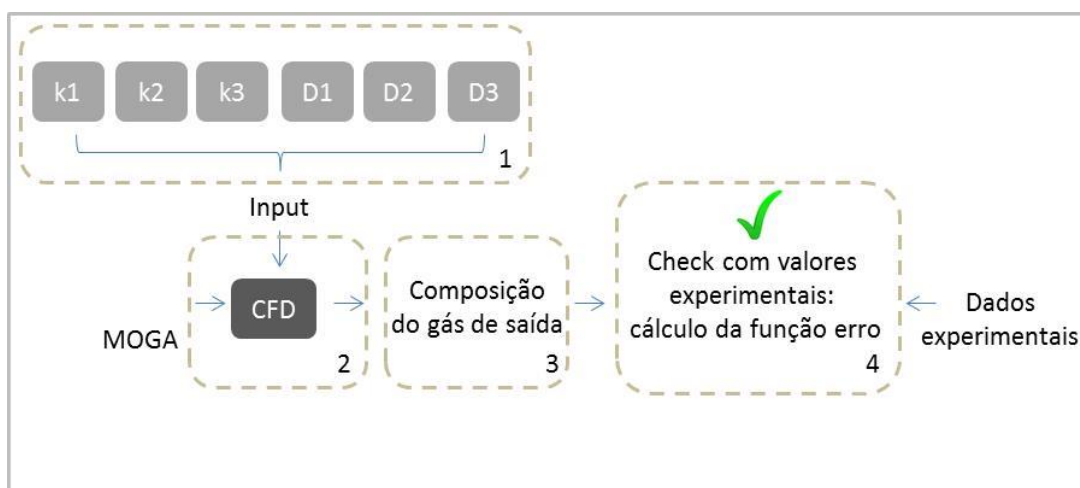


Figura 4.5 Fluxo desenvolvido no ModeFrontier para determinação de parâmetros cinéticos, k e D.

Esses parâmetros influenciam na equação da taxa de redução da pelota conforme equação 3.23 e equações auxiliares 3.24 a 3.55. O valor de k é utilizado no cálculo de a que por sua vez é alimentado no cálculo de α que entra como multiplicador da taxa de reação. A difusão D entra no cálculo de b, que também é utilizado no cálculo de α .

A caixa 1 identificada na figura reúne as variáveis k e D, as quais deseja-se obter. Deverão ser obtidos 6 valores k e de D para cada gás redutor. k1, k2 e k3 correspondentes a reação de formação da magnetita, wustita e ferro e D1, D2 e D3, que são os coeficientes de difusão na magnetita, wustita e ferro respectivamente. Foi

utilizado um otimizador baseado em algoritmos genéticos denominado MOGA, que fornece estimativas iniciais para esses parâmetros.

Os algoritmos genéticos apresentam algumas vantagens a outros métodos de otimização baseados em gradiente. Eles são mais robustos, não ficam presos a ótimos locais, tratam tanto variáveis discretas quanto inteiras e o mais importante, especialmente para este estudo, é que permitem trabalhar com problemas multi-objetivos. Uma desvantagem desse tipo de otimizador é que eles apresentam convergência lenta, o que pode limitar o número de cenários avaliados (ESSS, 2015).

A concentração inicial dos gases reagentes conhecida da mistura de entrada no experimento descrito no item 4.2 juntamente com valores iniciais de k e D estimados, são alimentados na simulação do modelo CFD da redução identificado no bloco 2 da figura 4.5. A simulação é executada, um valor de taxa de reação (R) inicial é calculada através da equação 3.23. O otimizador estima novos valores de k e D para junto com valor de R calculado, calcular novas concentrações dos gases (reagente e produto) referentes a um instante de tempo t (inicial + uma unidade de tempo). O fluxo reúne as concentrações obtidas da simulação na caixa 3, e compara com os valores experimentais obtidos no ensaio de redução da carga metálica (caixa 4 da figura 4.5).

Em cada cenário a curva de concentração de gás foi ajustada em 80 pontos que representaram os 160 minutos do experimento. Esses pontos foram escolhidos de dois em dois minutos. Quanto maior o número de minutos (ou pontos) utilizado como objetivo no fluxo do ModeFrontier maior seria exponencialmente o tempo de simulação, que poderia tornar a execução desse trabalho inviável.

O MOGA altera os parâmetros cinéticos, realimenta o CFD, calcula R novamente num processo iterativo, até que as concentrações dos gases numéricas e experimentais estejam cada vez mais próximas entre si.

O objetivo do otimizador no fluxo do ModeFrontier é minimizar a função f :

$$f = \sum_{i=0}^n (y_i - target_i)^2 \quad (4.2)$$

Onde y: são os valores calculados pelo modelo

Target: valores experimentais

n: número de pontos experimentais menos 1

O resultado de cada cenário é a solução na qual a concentrações de gás calculadas estão o mais próxima possível dos valores experimentais, que é a solução com o menor valor para a função f.

4.4. Determinação da Equação de Arrhenius para cada parâmetro cinético

Foram obtidos valores de k e D, para cada uma das três temperaturas de estudo (700, 800 e 900°C) para cada pelota. Os parâmetros cinéticos estão relacionados com a temperatura segundo as equações do tipo Arrhenius já apresentadas (equação 3.10). Estas equações podem ser linearizadas e escritas da seguinte forma :

$$\ln k \text{ ou } D = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (4.1)$$

Sendo assim, a partir dos valores individuais de k e D para cada temperatura, é possível construir um gráfico de ln k ou ln D em função de 1/T. Esperava-se que fosse possível ajustar uma regressão linear desse gráfico de forma que a equação obtida fosse do tipo ax + b, na qual o valor de b é igual a ln A e o valor de a é igual -Ea/R. Como R é a constante dos gases, já conhecida, é possível determinar o valor da energia de ativação.

Uma vez desenvolvida esta metodologia, as equações obtidas poderão futuramente ser implementadas no modelo CFD do alto-forno para capturar o impacto da reutilidade no processo de produção de gusa via simulação fluidodinâmica.

5. RESULTADOS

5.1. Seleção das pelotas

A fim de se avaliar produtos com diferentes redutibilidades foram selecionadas pelotas com diferentes teores de MgO e CaO que resultaram numa diferença de grau de redução de aproximadamente 5% entre elas, tabela 3.

Tabela 3 Composição química das pelotas selecionadas para o estudo e grau de redução das pelotas conforme ISO7215

Produto	%Fe	%SiO ₂	%CaO	%MgO	Grau de redução (%)
Pelota A	65.4	2.8	2.4	0.1	75.3
Pelota B	64.2	2.8	3.1	1.2	80.2

Como já comentado no item 3 deste trabalho, o teor de MgO aumenta o ponto de fusão da fase escória da pelota, influencia na porosidade da mesma e assim como o CaO, forma compostos de ferrita altamente redutíveis. Esses fatores contribuem para o ganho de redutibilidade da pelota.

Estudos internos da Vale investigaram a microestrutura dessas pelotas e perceberam variações entre elas. Através da figura 5.1 pode-se identificar que a pelota B apresenta uma distribuição de poros mais homogênea do que a pelota A, o que facilitaria o contato do gás redutor com o óxido em toda a pelota.

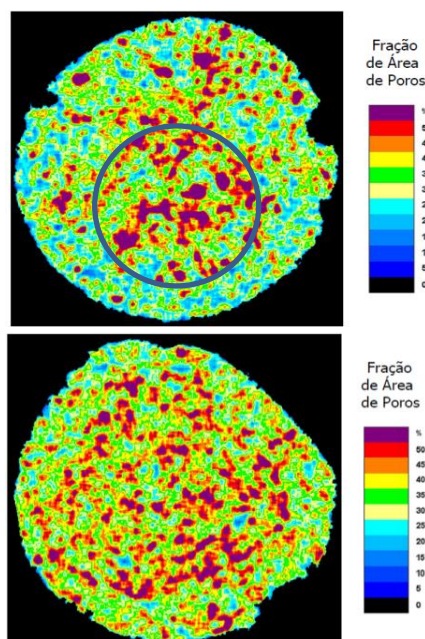


Figura 5.1 Distribuição de poros das pelotas A e B (Vale, 2014)

A porosidade na B foi ligeiramente maior que a da pelota A mas a diferença é pequena, pouco significativa. A pelota B também apresentou 7 % a mais de compostos de ferrita conforme a análise quantitativa das fases apresentada na tabela 4.

Tabela 4 Análise quantitativa das fases das pelotas A e B (Vale, 2014)

	Hematita (%)	Magnetita (%)	Ferrita (%)	Escória (%)
Pelota A	91,9	1,0	2,2	4,9
Pelota B	83,4	0,5	9,2	6,9

5.2. Avaliação da composição do gás de saída dos experimentos de redução da carga metálica

Foram realizados ensaios de redução da carga metálica no forno de amolecimento e fusão para cada uma das pelotas A e B, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C. A curva de concentração de gás (%) ao longo do tempo (min) para o ensaio da pelota A, a 700°C é mostrada na figura 5.2.

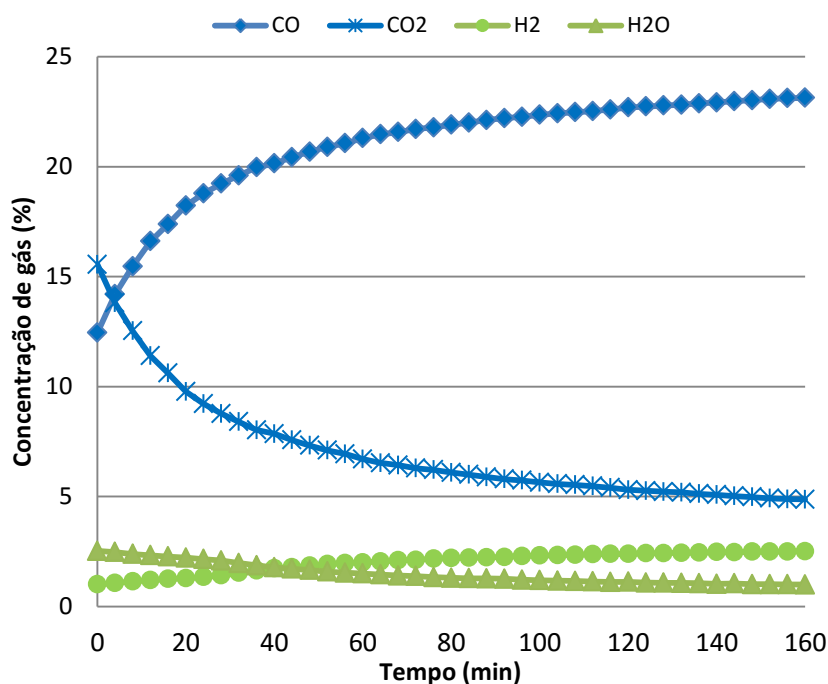


Figura 5.2 Análise do gás de saída do experimento de redução da carga metálica da pelota A, a 700°C.

Em cada instante de tempo a concentração de gás de CO e CO₂ deve ser o mais próximo possível da % total de CO na entrada do ensaio, igual a 28%. O mesmo para H₂ e H₂O, a soma deles deve ser próxima a de H₂ de entrada, 3,8%. Algumas diferenças nesses valores se devem a erros de medição do analisador de gás.

As curvas da figura 5.2 mostram que no início da redução, a concentração de reagente, CO e H₂ é muito menor do que a de produto (CO₂ e H₂O). Isto se deve a elevada velocidade de redução no início da passagem da mistura redutora, pois há grande concentração de óxido de ferro para ser reduzido. A maior parte do reagente foi consumida e gerou CO₂ e H₂O. À medida que o tempo passa, os produtos vão sendo formados, e a velocidade da redução diminui. A difusão pelas camadas de produto passa a ser a etapa controladora da reação, e a concentração de CO₂ e H₂O no gás de saída é cada vez menor.

No início da redução, a proporção de H₂ e H₂O é de 30 e 70% respectivamente, enquanto a de CO e CO₂ é de 45 e 55% para cada um dos gases. Isto indica que a

velocidade de redução pelo hidrogênio é mais rápida que a reação pelo CO. A molécula de hidrogênio é pequena em relação à de CO₂ e possui rápida difusão pelos poros da pelota facilitando o contato do sólido com o gás. Isto também foi percebido por (Edstrom, 1953) que obteve uma velocidade de redução maior pelo hidrogênio que pelo monóxido de carbono.

Para todos os experimentos foram obtidas curvas com comportamentos semelhantes ao da figura 5.2. Os resultados serão apresentados a seguir, primeiramente para a redução por monóxido de carbono e depois para a redução por hidrogênio.

A figura 5.3 mostra os resultados da pelota B a 700°C, em comparação aos resultados da pelota A da figura anterior. É possível perceber diferenças de concentração tanto no gás reagente, quanto no gás produto entre as pelotas. No início da redução a concentração de CO₂ na curva do ensaio com a pelota B é maior do que na curva da pelota A, pois ela tem maior redutibilidade e reduz mais facilmente. À medida que os produtos vão sendo formados, as curvas vão ficando mais próximas entre si, pois a maior parte das pelotas já foi reduzida e a velocidade de redução é mais lenta.

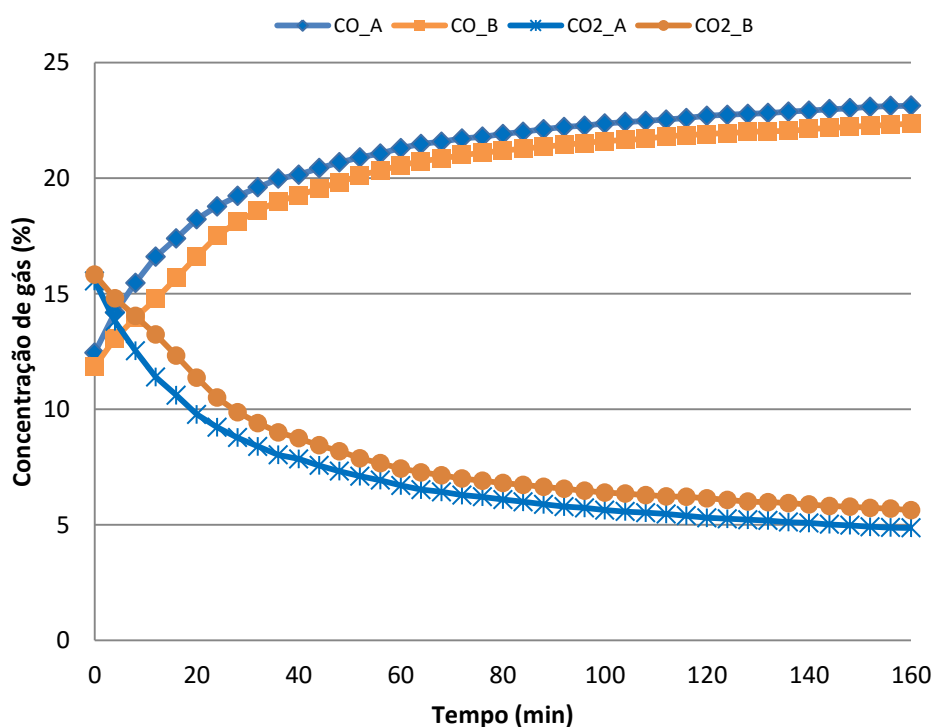


Figura 5.3 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO₂ do experimento de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 700°C.

Para as temperaturas de 800 e 900 foram feitas as mesmas comparações entre as pelotas, figuras 5.4 e 5.5. As tendências observadas para as pelotas foram as mesmas das já comentadas para o ensaio a 700°C. No ensaio a 900°C, as curvas ficam mais próximas entre si indicando que a diferença de redutibilidade entre as pelotas é suavizada com o aumento da temperatura pois ele favorece a reação.

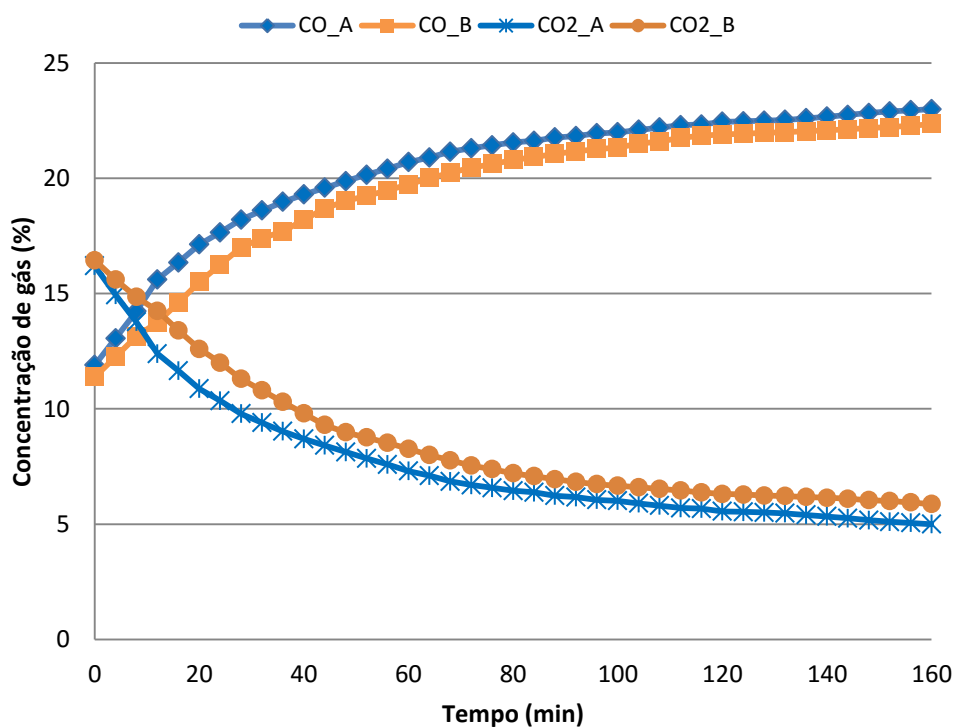


Figura 5.4 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO₂ experimento de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 800°C

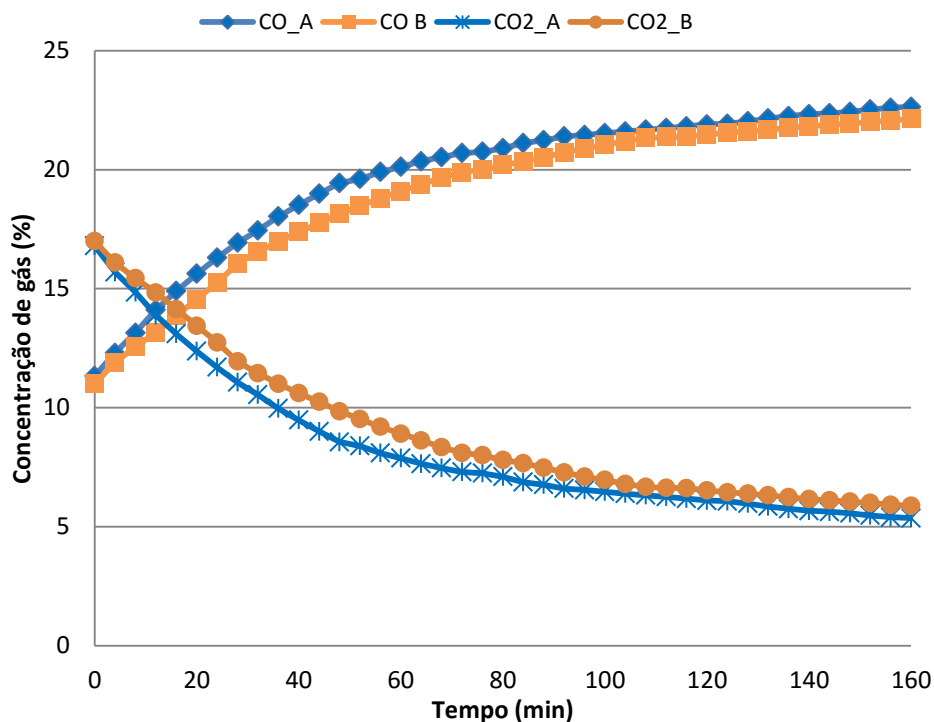


Figura 5.5 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO₂ dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a 900°C

Ao comparar os resultados para cada uma das pelotas entre as três temperaturas há diferenças que podem ser observadas nas figuras 5.6 e 5.7. Quanto maior a temperatura, maior foi a concentração de produto (CO₂) obtida, e menor a de reagente (CO). Isto aconteceu porque a velocidade de redução é influenciada positivamente pela temperatura. Como já mostrado, a constante cinética de velocidade e o coeficiente de difusão dependem da temperatura segundo equação de Arrhenius, e quanto maior T, menos negativo é o expoente. Em termos de fenômeno, a temperatura aumenta a energia das moléculas de gás, que atingem mais rápido a energia de ativação. Aumenta as chances das moléculas difundirem na pelota e encontrarem óxido de ferro.

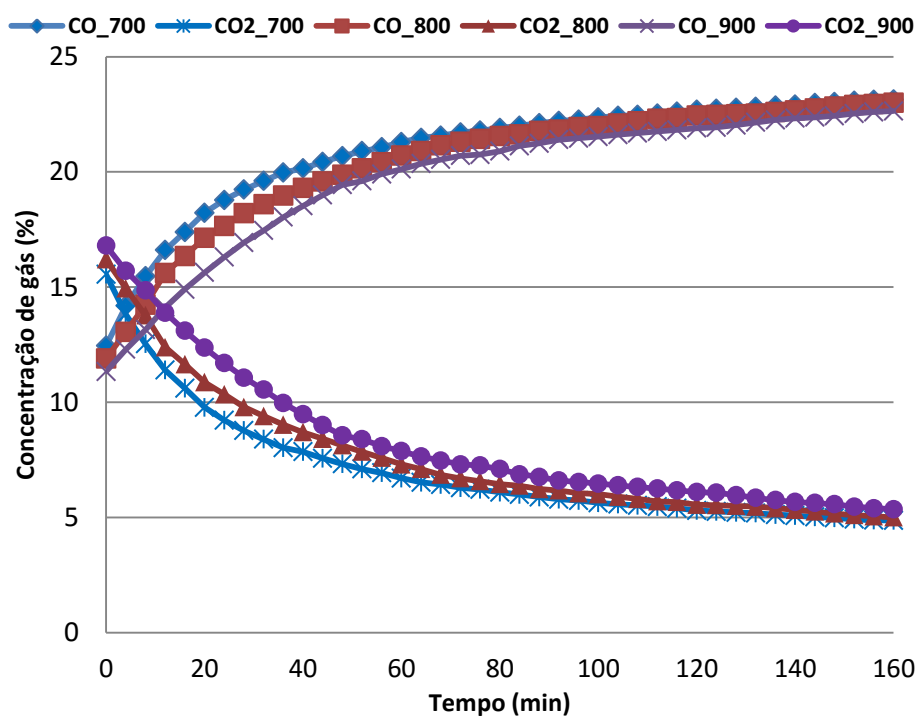


Figura 5.6 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO₂ dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota A, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.

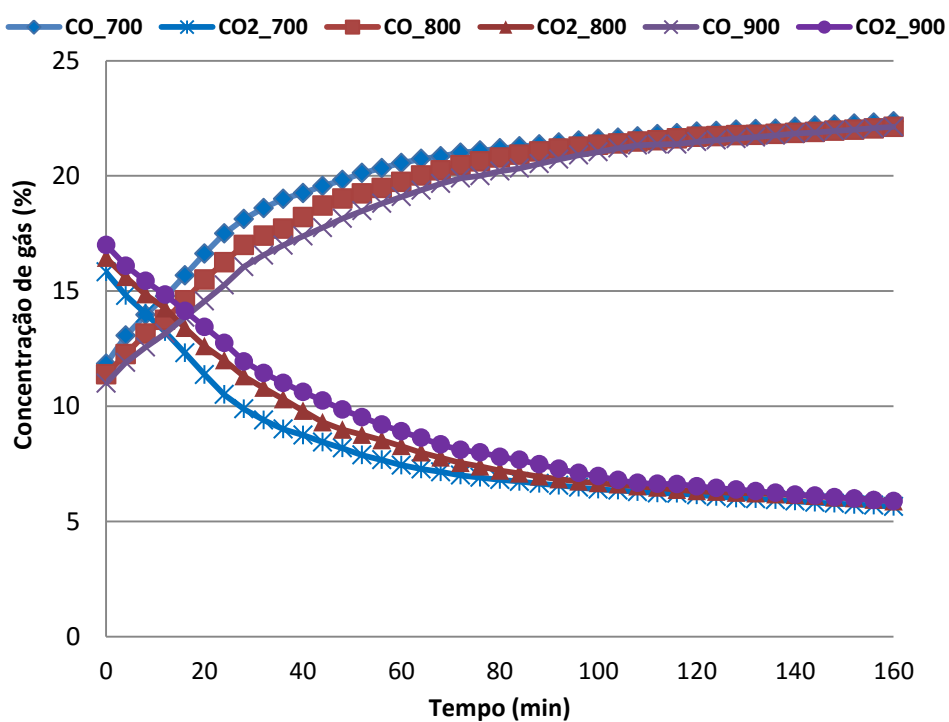


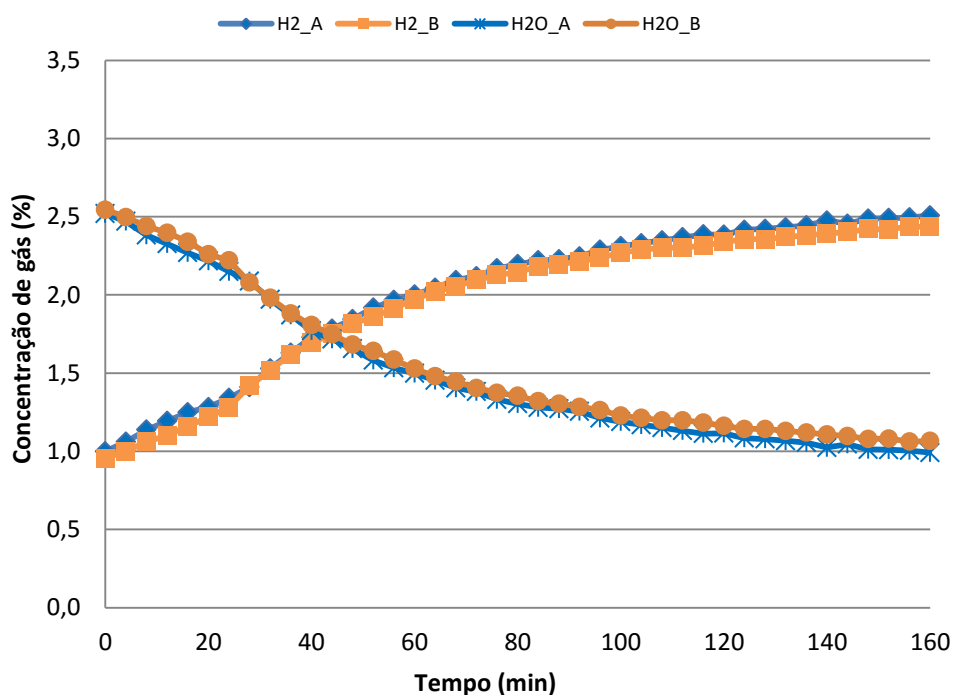
Figura 5.7 Concentração do gás de saída do sistema CO/CO₂ dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota B, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.

A tabela 5 mostra o quão diferentes são as concentrações de gás entre as curvas apresentadas para a redução no sistema CO/CO₂. Os valores apresentados são médias das diferenças percentuais de concentração de gás entre as curvas até o tempo de 110 minutos. A partir deste as curvas são bem próximas entre si, uma vez que a redução já chegou a um estágio bem avançado. Evitou-se colocar valores absolutos para viabilizar a comparação entre os resultados da redução monóxido de carbono com os resultados da redução pelo hidrogênio, onde a concentração absoluta do gás reagente é bem menor.

Tabela 5 Diferença percentual média da concentração de gás reagente no gás de saída entre as curvas dos ensaios de redução pelo monóxido de carbono

Pelota A com pelota B, a 700°	Pelota A com pelota B, a 800°	Pelota A com pelota B, a 900°
5%	5%	5%
Pelota A, entre os ensaios de 700° e 800°	Pelota A, entre os ensaios de 800° e 900°	Pelota A, entre os ensaios de 700° e 900°
4%	5%	8%
Pelota B, entre os ensaios de 700° e 800°	Pelota B, entre os ensaios de 800° e 900°	Pelota B, entre os ensaios de 700° e 900°
5%	4%	8%

As curvas a seguir mostram os resultados de composição do gás de saída por tempo para a redução pelo H₂, no mesmo formato dos gráficos apresentados para a redução pelo CO.



8

Figura 5.8 Concentração do gás de saída do sistema H_2/H_2O dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a $700^\circ C$

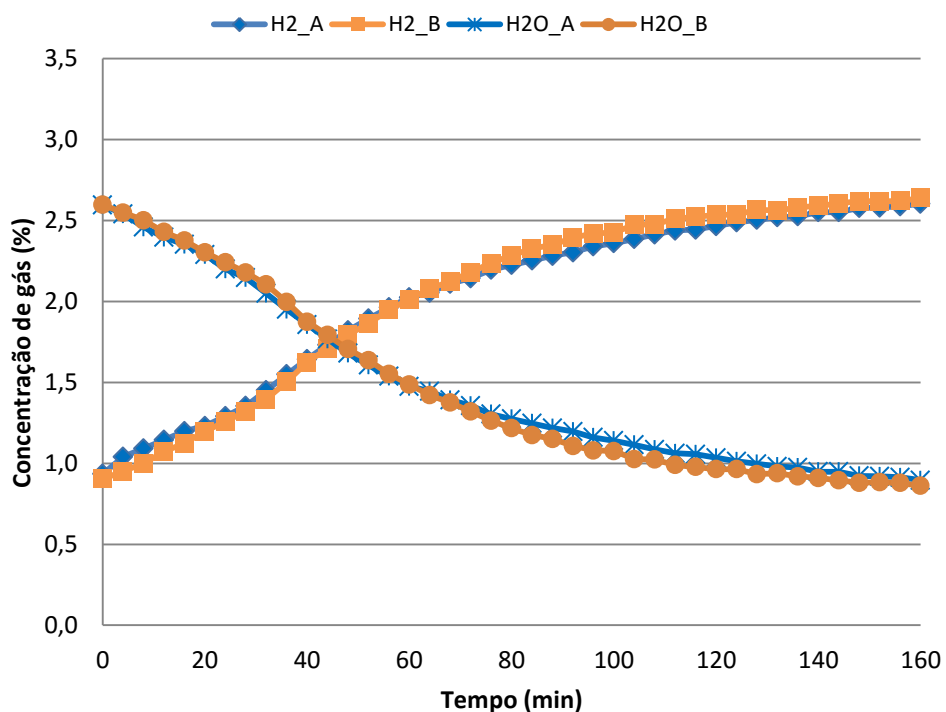


Figura 5.9 Concentração do gás de saída do sistema H_2/H_2O dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a $800^\circ C$

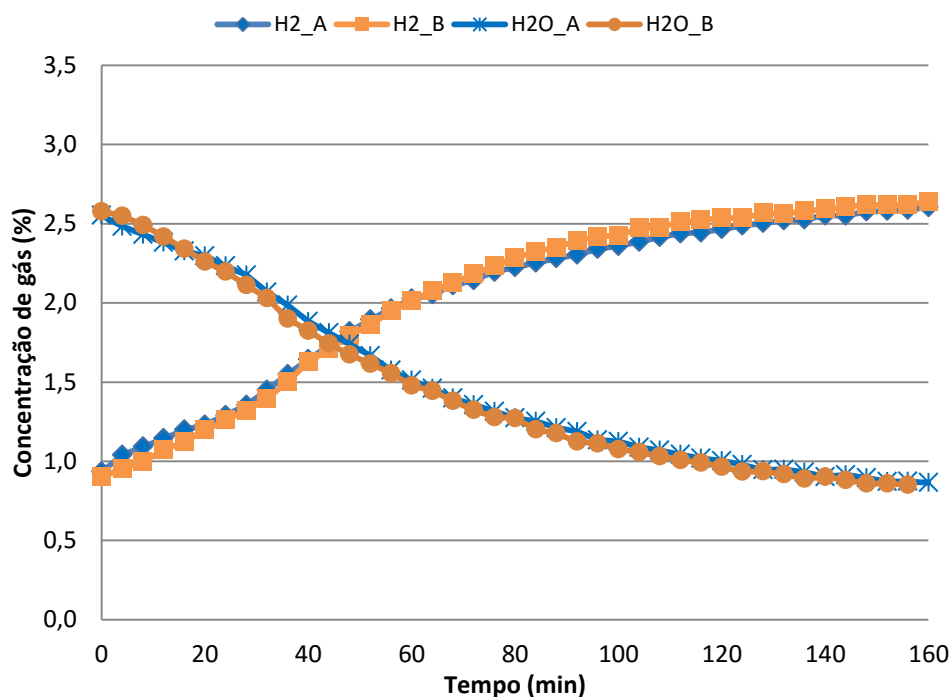


Figura 5.10 Concentração do gás de saída do sistema H_2/H_2O dos experimentos de redução da carga metálica para as pelotas A e B, a $900^\circ C$

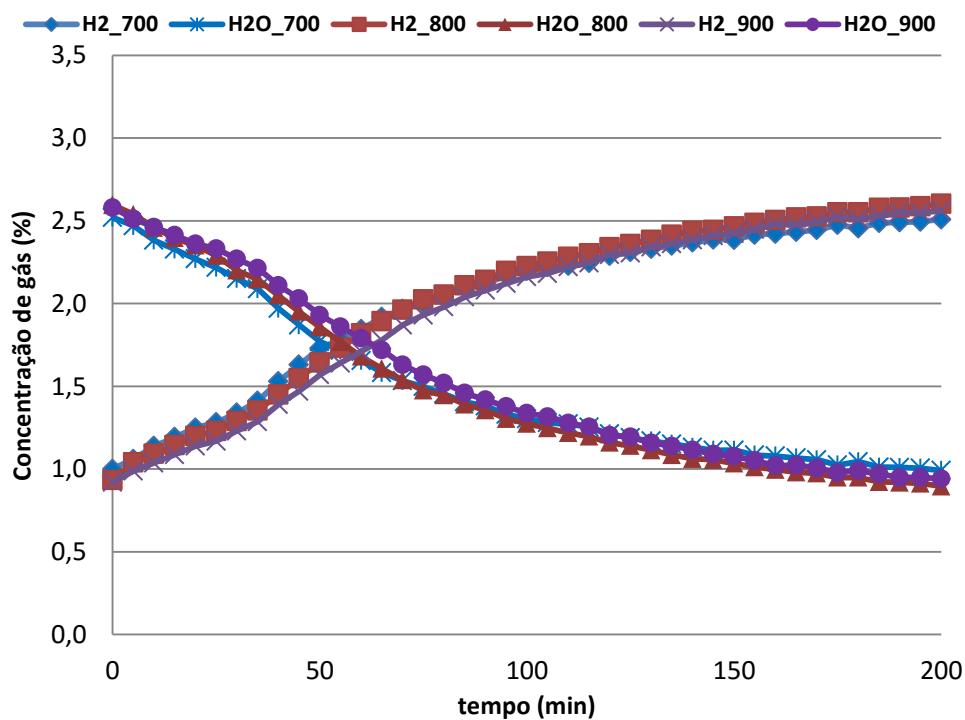


Figura 5.11 Concentração do gás de saída do sistema H_2/H_2O dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota A, nas temperaturas de 700 , 800 e $900^\circ C$.

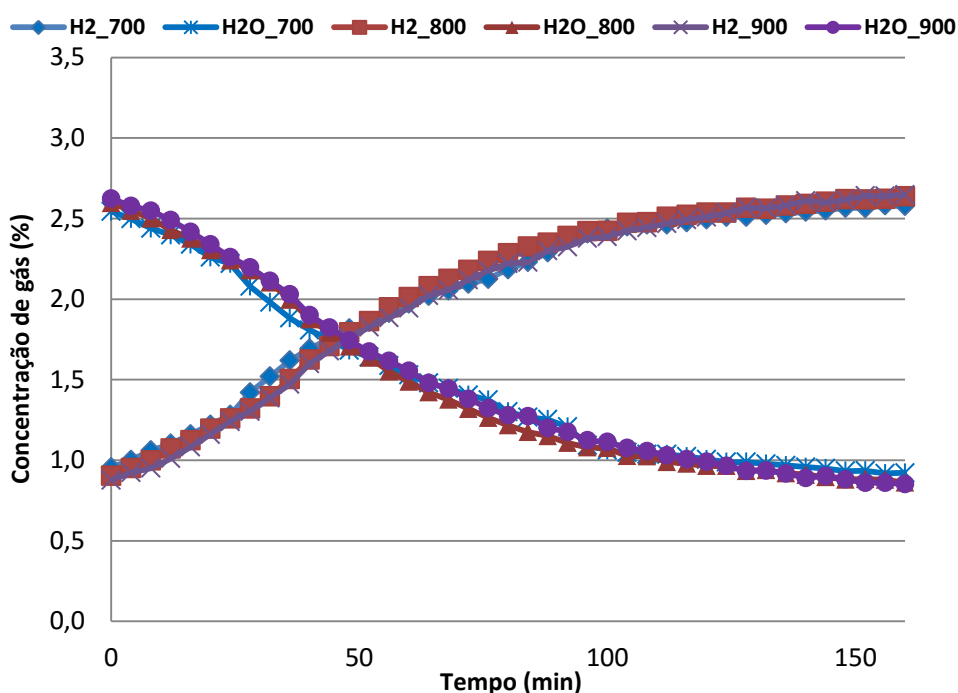


Figura 5.12 Concentração do gás de saída do sistema H_2/H_2O dos experimentos de redução da carga metálica com a pelota B, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.

Como pode ser observado nas curvas apresentadas, os resultados obtidos para a redução do hidrogênio foram diferentes do que esperado. As concentrações de gás obtidas para as condições avaliadas são muito próximas entre si, conforme mostrado na tabela 6. Isto vale para tanto para a comparação dos resultados entre as duas pelotas na mesma temperatura quanto para a mesma pelota, nas três temperaturas avaliadas.

Tabela 6 Diferença percentual média da concentração de gás reagente no gás de saída entre as curvas dos ensaios de redução pelo hidrogênio

Pelota A com pelota B, a 700°	Pelota A com pelota B, a 800°	Pelota A com pelota B, a 900°
3%	2%	2%
Pelota A, entre os ensaios de 700° e 800°	Pelota A, entre os ensaios de 800° e 900°	Pelota A, entre os ensaios de 700° e 900°
1%	1%	2%
Pelota B, entre os ensaios de 700° e 800°	Pelota B, entre os ensaios de 800° e 900°	Pelota B, entre os ensaios de 700° e 900°
1%	2%	3%

A proximidade entre os resultados pode ser atribuída a algumas causas. Em temperaturas elevadas este gás apresenta poder redutor maior que o do monóxido de carbono e sua concentração na mistura de entrada é bem menor que a de CO (inferior que 4%) (Edstrom,1953). Isto faz com que, mesmo no início da redução as velocidades de reação sejam parecidas. À medida que o tempo passa, a difusão passa a ser etapa controladora da reação. Como a molécula de hidrogênio é muito pequena e segue o mecanismo no qual a difusão das moléculas é muito rápida e independe do tamanho dos poros, a difusão desse gás não é sensível à diferença de poros das pelotas.

Todos esses fatores contribuem para a não sensibilidade da metodologia proposta para a redução por hidrogênio. Como não houve diferenças entre os cenários avaliados a etapa de simulação numérica foi realizada considerando somente os resultados de redução pelo monóxido de carbono.

5.3. Simulação numérica e determinação da constante cinética e do coeficiente de difusão para cada condição da simulação física

Foram simulados seis cenários (três temperaturas para as duas pelotas) no ModeFrontier. Em cada um deles o objetivo foi determinar seis variáveis: uma constante cinética e um coeficiente de difusão para cada uma das fases magnetita, wustita e ferro. O otimizador buscou como objetivo determinar valores para esses parâmetros que resultassem em concentrações de CO obtidas na simulação numérica próximas das concentrações experimentais. A concentração de CO₂ é dependente da de CO e foi determinada como produto da reação de redução deste gás com os óxidos de ferro. A figura 5.13 mostra os resultados da simulação numérica para a pelota A, a 700°C.

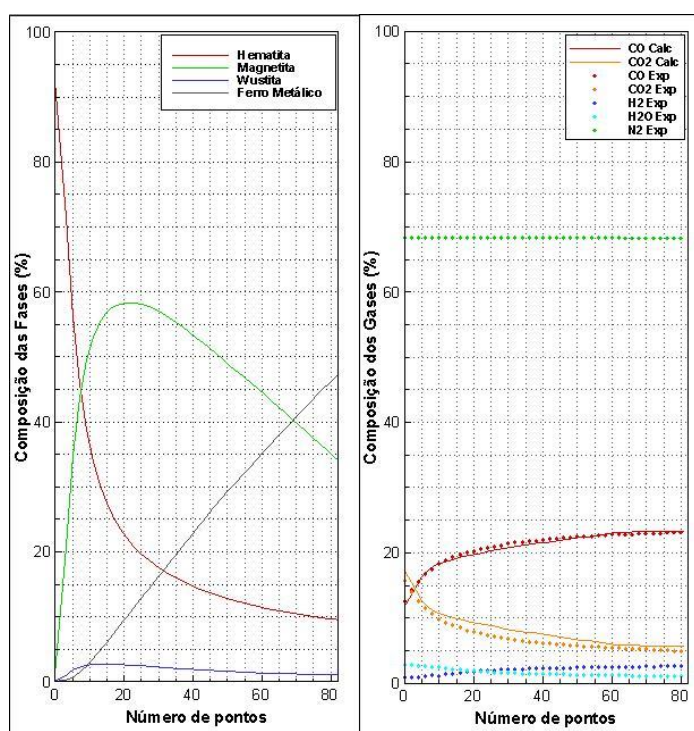


Figura 5.13 Resultados da simulação matemática para a pelota A, a 700°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.

Observa-se que no início da redução, a concentração de hematita decresce fortemente, enquanto a magnetita aumenta. Nesta fase, a velocidade de redução é alta e o controle da redução é químico, por reação na interface, uma vez que não há camada de produto para oferecer resistência há difusão do reagente. Quando o controle é por reação química a concentração alta de reagente (óxido de ferro) favorece significativamente a cinética da reação. A hematita reduzida forma magnetita, que cresce até um valor máximo e depois começa a cair devido a formação de wustita. A wustita é reduzida a ferro, e permanece em baixa concentração até o fim da redução. A composição das fases indica que a redução da pelota segue o modelo topoquímico descrito por Biswas (1981) *apud* Bogdandy e Tokuda *et al.* A partir da wustita há difusão dos íons de ferro em direção ao centro da partícula reduzindo a hematita e a magnetita. A reação gás-sólido ocorre principalmente na interface wustita-ferro, e esses dois fatores contribuem para que ela forme uma fina camada de wustita ao redor da magnetita.

Os resultados obtidos para os outros cenários apresentados a seguir, possuem formatos semelhantes aos mostrados para a pelota A, a 700°C. Para todos eles as curvas experimentais e numéricas para o CO ficaram bem próximas entre si. O erro final máximo obtido foi de 2%.

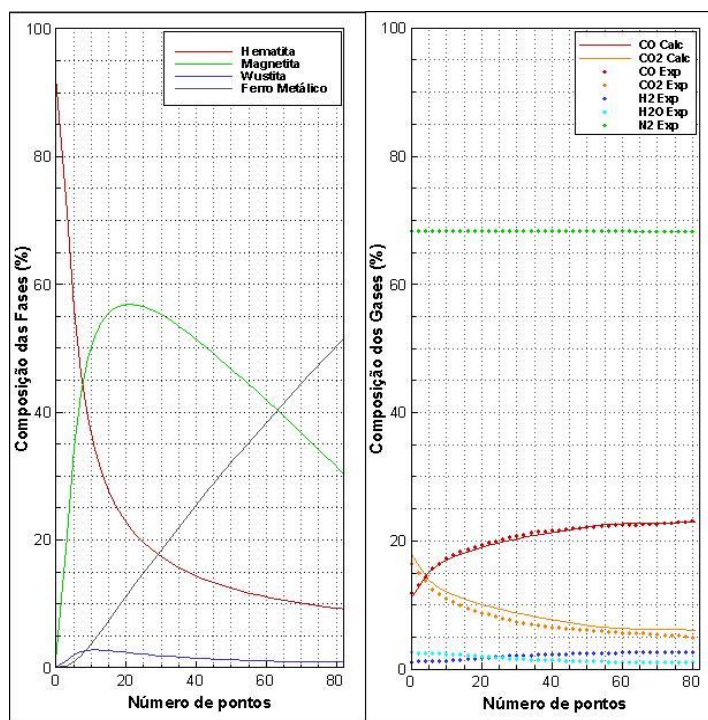


Figura 5.14 Resultados da simulação matemática para a pelota A, a 800°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.

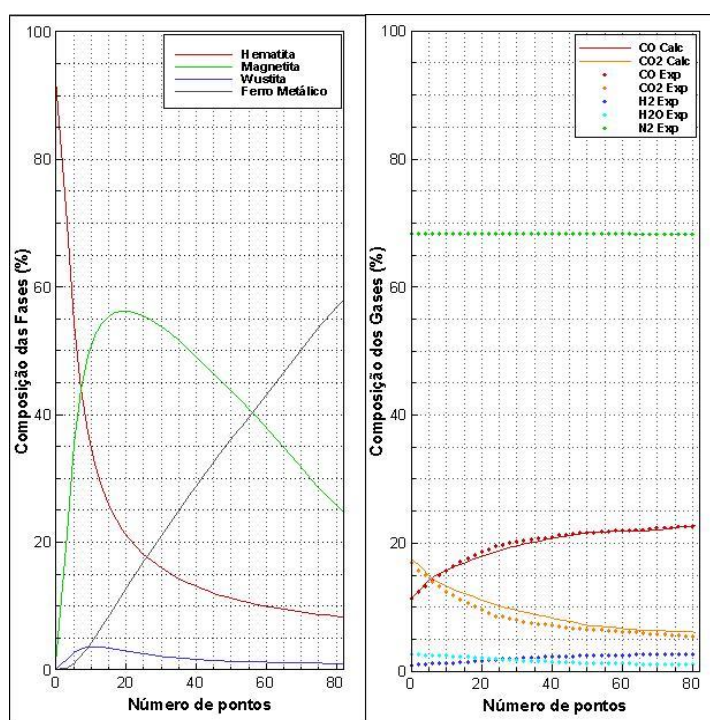


Figura 5.15 Resultados da simulação matemática para a pelota A, a 900°C: composição de fases e comparação da curva ajustada com a experimental.

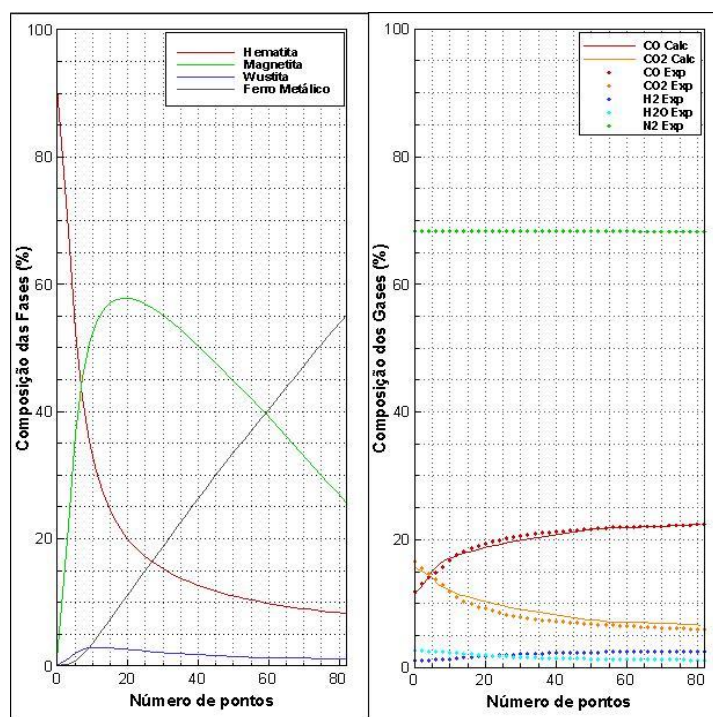


Figura 5.16 Resultados da simulação matemática para a pelota B, a 700°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.

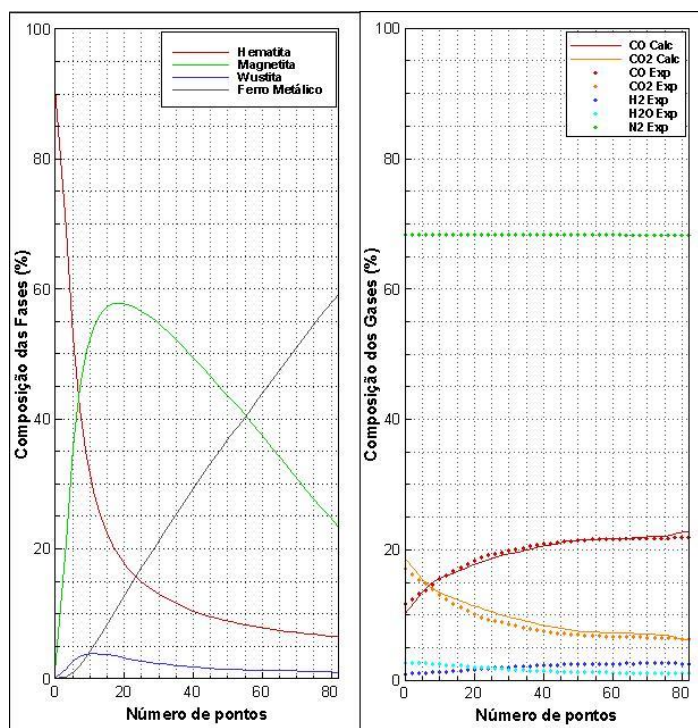


Figura 5.17 Resultados da simulação matemática para a pelota B, a 800°C: composição de fases e comparação das curvas ajustada com experimental.

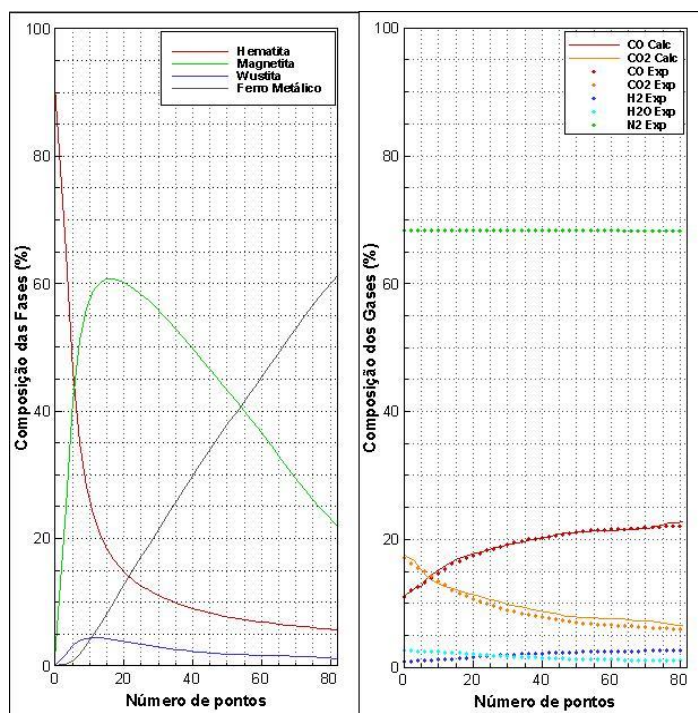


Figura 5.18 Resultados da simulação matemática para a pelota B, a 900°C: composição de fases e comparação das curvas de concentração de gás ajustada com a experimental.

A análise comparativa entre os cenários será realizada a partir dos valores determinados para k e D, que estão apresentados nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7 Parâmetros cinéticos determinados para a pelota A

D1	D2	D3	k1	k2	k3	T
3,79E+01	1,27E-13	2,79E+01	1,65E-04	2,06E+00	3,35E+00	700°C
6,55E+01	9,97E-14	3,27E+01	1,99E-04	2,19E+00	8,40E+00	800°C
8,65E+01	1,00E-12	5,52E+01	3,93E-04	2,50E+00	11,6E+00	900°C

Tabela 8 Parâmetros cinéticos determinados para a pelota B

D1	D2	D3	k1	k2	k3	T
7,58E+01	1,09E-13	3,39E+01	3,52E-04	2,26E+00	4,93E+00	700°C
8,12E+01	1,00E-13	4,05E+01	5,19E-04	2,01E+00	6,71E+00	800°C
9,82E+01	9,30E-13	4,55E+01	5,43E-04	2,82E+00	1,33E+01	900°C

Onde k1, k2 e k3 correspondem a reação de formação da magnetita, wustita e ferro e D1, D2 e D3 são os coeficientes de difusão na magnetita, wustita e ferro respectivamente.

Ao avaliar os resultados das tabelas 8 e 9 para cada pelota individualmente, em cada uma das temperaturas, pode se observar que a wustita (D2) apresentou o menor coeficiente de difusão. Os valores obtidos foram próximo de zero, da ordem de 10^{-13} . Isto se deve a espessura muito fina da camada de wustita, na qual praticamente não teve difusão significativa para ser medida pela metodologia proposta. A magnetita apresentou o maior coeficiente de difusão provavelmente devido as distorções na estrutura cristalina dessa fase geradas na redução da hematita. A constante cinética obtida para a redução da wustita é a maior das três reações, pois somente nesta interface é relevante a reação gás – sólido segundo modelo de Biswas.

Quando a temperatura aumenta, todos os parâmetros tendem a se elevar. O aumento da temperatura implica em maior energia para os reagentes. Isto faz com que eles atinjam mais rapidamente a energia mínima necessária (energia ativação) para que a reação

ocorra, resultando em um maior valor de k . A difusão também é facilitada, pois moléculas num maior estado vibracional tendem a difundir mais rapidamente entre os poros da pelota.

O coeficiente de difusão da wustita não seguiu a mesma tendência dos demais parâmetros de variação com a temperatura. Os valores obtidos para esses parâmetros foram tão pequenos em relação aos demais que o ajuste pelo fluxo foi menos preciso.

Os parâmetros cinéticos determinados para a pelota B são maiores que os da pelota A, comparando ambas na mesma temperatura. O aumento dos coeficientes de difusão se deve a melhor distribuição de poros da pelota B que acaba favorecendo a difusão do gás reagente por toda a partícula, facilitando o contato gás sólido. Essa pelota possui além de mais MgO (1.1% a mais) também mais CaO (0.7% a mais), que formam com o óxido de ferro compostos de ferrita altamente redutíveis. Como o valor determinado para k e D são valores médios para toda a pelota, os compostos de ferrita contribuem para que as constantes cinéticas da pelota B sejam também maiores do que as da pelota A. Além dos efeitos dos compostos de ferrita é possível que tenha ocorrido algum efeito de catálise pelo MgO na reação de redução mas não se pode afirmar qual dos dois efeitos é a causa exata do maior valor de k para a pelota B.

5.4. Determinação da equação de Arrhenius para cada parâmetro cinético

A partir dos valores de k e D determinados para cada uma das três temperaturas foram calculadas equações para retas que melhor se ajustavam aos valores em gráficos de $\ln k$ ou $\ln D$ por $1/T$. A partir dessas equações foi possível encontrar valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para cada fase, de cada uma das pelotas.

Os valores encontrados bem como o índice de correlação de cada reta estão apresentados nas tabelas 9 e 10. As equações tiveram índices de correlação que podem ser considerados altos, acima de 80%. Para o coeficiente de difusão da wustita não foi

determinada a equação de Arrhenius, pois como comentado no item anterior ele não seguiu as tendências dos demais parâmetros.

Tabela 9 Equação de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da pelota A

	Equação	R ²
D1	$D = 1640 e^{\frac{-21783}{RT}}$	0.99
D3	$D = 514 e^{\frac{-17330}{RT}}$	0.87
k1	$k = 1 \times 10^{-2} e^{\frac{-21982}{RT}}$	0.85
k2	$k = 4.7 e^{\frac{-4907}{RT}}$	0.92
k3	$k = 1023 e^{\frac{-32925}{RT}}$	0.96

Tabela 10 Equação de Arrhenius para os parâmetros cinéticos da pelota B

	Equação	R ²
D1	$D = 230 e^{\frac{-6600}{RT}}$	0.89
D3	$D = 482 e^{\frac{-17200}{RT}}$	0.93
k1	$k = 2 \times 10^{-3} e^{\frac{-11674}{RT}}$	0.88
k2	$k = 5.4 e^{\frac{-5348}{RT}}$	0.66
k3	$k = 362 e^{\frac{-25415}{RT}}$	0.92

A Energia de ativação da redução de wustita para ferro é a maior das três fases nas duas pelotas, pois, nesta reação há a maior remoção de oxigênio para cada átomo de ferro (aproximadamente 1). Isto faz com que seja necessário maior quantidade de energia para romper a interação interatômica e arrancar o oxigênio. Nas outras fases essa quantidade é menor, na redução da hematita são removidos 1/6 de oxigênio e na magnetita para wustita 1/3 por átomo de ferro.

Comparando as equações de k e D para a redução do mesmo óxido entre as duas pelotas, pode-se observar que os valores dos parâmetros de Arrhenius são inferiores na pelota B. A menor energia de ativação é influenciada pela maior facilidade da pelota B em reagir, o que pode ser atribuído à presença dos compostos de alta redutibilidade como os de ferrita ou por a algum efeito de catálise da redução pelo MgO.

Já para o fator pré-exponencial, não se pode afirmar a causa do menor valor deste parâmetro na pelota com maior redutibilidade. A teoria de que ele representa uma constante de proporcionalidade entre a concentração de gás e a frequência de colisão de moléculas de reagente pode fazer sentido para esta justificativa. Como a pelota B possui melhor distribuição dos poros, o contato gás sólido é facilitado e junto com ele a colisão das moléculas. Para uma mesma concentração de gás de entrada no sistema, se há mais colisões, menor é a constante de proporcionalidade.

Um número significativo de autores afirma que o fator pré-exponencial é produto de um parâmetro associado à frequência e outro à orientação das moléculas. Nesse trabalho não foi estudada a orientação das moléculas das pelotas, por isso não é possível definir qual a causa exata da diferença entre os valores das duas pelotas.

6. CONCLUSÕES

A metodologia proposta neste estudo é capaz de determinar constante cinética e coeficiente de difusão para a redução de pelotas por monóxido de carbono. Os resultados obtidos para esses parâmetros seguiram tendências coerentes com a variação de temperatura e com a diferença de redutibilidade entre as pelotas.

Os valores de k e D determinados aumentaram com a elevação da temperatura. O aumento da temperatura implica em maior energia para os reagentes que acabam atingindo mais rapidamente a energia mínima necessária ou energia ativação, para que a reação ocorra, resultando em um maior valor de k . A difusão também é facilitada, pois moléculas de gás reagente num maior estado vibracional tendem a difundir mais rapidamente entre os poros da pelota.

Os resultados foram sensíveis ao efeito da redutibilidade da pelota sobre a cinética de redução do óxido de ferro. Os valores de energia de ativação de cada equação de Arrhenius calculada para a pelota B foram menores que as respectivas da pelota A.

A pelota B apresentou para cada fase, maior constante de velocidade e maior coeficiente de difusão que a pelota A. Como os parâmetros determinados são valores médios para a pelota, a concentração de compostos altamente redutíveis como as ferritas na pelota B contribui para o maior valor da constante cinética deste produto. A pelota B apresenta poros homogeneamente distribuídos e maior porosidade, o que resulta também num maior valor para D .

O coeficiente de difusão da wustita é o único para o qual não foram observadas as tendências comentadas acima, nem para temperatura, nem para diferença de redutibilidade. A metodologia proposta não é precisa suficiente para determinar valores muito pequenos, próximos de zero. A wustita apresenta estrutura densa e compacta, com porosidade muito menor do que a hematita, e oferece grande resistência à difusão das partículas de gás.

Quanto ao fator pré-exponencial, o que pode-se afirmar é que a diferença entre os valores para as duas pelotas está relacionada com diferenças estruturais entre elas e na variação da frequência de colisões das moléculas de reagentes.

A metodologia como foi proposta não é indicada para determinar parâmetros cinéticos para a redução por hidrogênio. Não houve variações significativas nos resultados do ensaio de redução da carga metálica devido à variação de temperatura nem à diferença de redutibilidade da pelota.

A concentração do H_2 na mistura de entrada (inferior que 4%) é bem menor que a de CO, e o hidrogênio apresenta alto poder redutor. Isto faz com que, mesmo no início da redução as diferenças entre as velocidades de reação não sejam perceptíveis. À medida que o tempo passa, como a molécula de hidrogênio é muito pequena, a difusão é muito rápida e independe do tamanho e da distribuição de poros. Por isso a difusão desse gás não foi sensível à diferença de porosidade das pelotas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Implementar as equações de Arrhenius determinadas no modelo CFD do alto-forno em substituição as já existentes para avaliar o impacto das pelotas com alta redutibilidade sobre o processo de produção de gusa.

Estudar variações do experimento de redução da carga metálica para redução com o hidrogênio. Aumentar a concentração do gás na mistura de entrada e realizar o ensaio com outras pelotas, com redutibilidades diferentes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. *Iron Bearing Burden Materials*, Arcelor Mittal, 2010.

BENTELL, L. *Means of Improving High Temperature Reducibility of pellets for blast furnace use*, Scandinavian Journal of Metallurgy 10, 205-209, 1981.

BIN, X. *et al. Effect of dolomite on reduction swelling property of iron ore pellets*, Central South University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

BISWAS, A.K, *Principles of blast furnace ironmaking*, Cootha Publishing House, Brisbane, Australia, 1981.

BOGDANDY V. L *et al, The reduction of iron ores, 3rd*, Berlim, 1971.

BRISTOW N. J. *et al, Influence os structural changes on the reducibility of iron ores*, Australia,1991.

Caracterização de pelotas padrão e de alta redutibilidade, Vale, 2015.

CASTRO,L. F. A. *et al, Princípios básicos e processos de fabricação de gusa ao aço líquido*, UFMG, 2004.

CASTRO, J.A. *et al, A Multi-dimensional transient mathematical model of blast furnace based on multi-fluid model*, Institute of Advanced Materials Processing Tokohu University, 2000.

CHU *et al., Numerical Analysis of blast furnace performance under charging iron-bearing burdens with high reducibility*, Journal of iron and Steel Research, 2007.

Cinética Química, Universidade Federal da Paraíba, 2011

http://www.quimica.ufpb.br/monitoria/Disciplinas/Cinetica_quimica/material/Cinetica_Quimica_Aula_4.

Degradação, Relatório Interno Vale , 2004.

DWARAPUDI, S. *et al*, *Effect of pellet basicity and MgO content on the quality and microstructure of hematite pellets*, International Journal of Mineral Processing, 112-113, 2012.

EL-GEASSY, A.A. *et al* , *Mechanism of Iron Oxide Reduction with Hydrogen/Carbon Monoxide mixtures*, Iron and Steel International 55, 1977.

EDSTRON, J. O *The Mechanism of reduction of Iron Oxides. Journal of Iron Steel Institute* , 175 289-304, 1953.

ESSS, *Algoritmos Genéticos*, Instituto ESSS de Pesquisa e Desenvolvimento, 2015.

FRANCINO, H. *Apostila de Tecnologia dos Materiais, Mecânica Industrial*, CEFET BA, 2008. Disponível em: <http://hugofrancino.wordpress.com/siderurgicas/>
Acesso em: 05/06/2015.

FRILL J. *et al*, *Chemistry Microstructure and reduction characteristics of dolomite fluxed magnetite pellet*, 1980.

GLEESON B. *et. al*, *Isothermal transformation behaviour of thermally-grown wustite*, Materials at High Tmeperatures 17, 311-317, 2000.

Maxwell Sistema, *Fundamentos físico-químicos da auto-redução*, PUC Rio,
Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/3667/3667_5.PDF
Acesso em: 01/05/2015.

GEERDES M. *et al*, *Práticas modernas para operação de alto-forno*, 2007.

Iron ores for blast furnace feedstocks-Determination of the reducibility by the final degree of reduction index – ISO 7215, Terceira edição, 2007-10-15.

LAILLER, K. J. *Chemical Kinetics*, 1950.

LEVENSPIEL, D. *Reações entre fluido e partícula*, Engenharia das reações químicas, Volume 2 , São Paulo. Edgard Blucher, 295-340, 1974.

LOWER, S. *Collision and activation*, 2009.

MCKEWAN, W. M, *Trans. Metall Soc. AIME*, no 218, 1960.

MCKEWAN, W. M. *Kinetics of Reduction of iron Ore Steelmaking, The Chipman Conference*, The M. I. T. Press. Cambridge, Massachussets (j. F. Elliot, Editor), 141-155, 1965.

MEDEIROS, F.T *et al.*, *Práticas Modernas para Operação de Alto-fornos*, 2007.

MEYER, K. *Iron ore pelletizing*, 1995.

NOGUEIRA, P. F, *Blast furnace burden softening and melting phenomena*, Department of Materials Science and Engineering Carnegie Mellon University, 2003. 254p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)

OBAID, S. *et al.*, *Crude Steel*, 2014.

OLIVEIRA, V. M. *Estudo de porosidade de pelotas de minério de ferro para alto-fornos através de adsorção física*, 2010. 100p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

- OMORI, Y. *Blast Furnace Phenomena and Modelling*, Elsevier, London 129, 1987.
- PARREIRA, A. Parreira, F. *Implantação e validação (interlaboratorial com IPT) do ensaio de reatividade de CM*”, Vale, 2010.
- PANIGRAPHY, S.C., Jena, B.C., Rigaud, M., *Characterization of bonding and crystalline phases in fluxed pellets using peat moss and bentonite as binders*. Metall. Trans. B 21, 463–474, 1990.
- PRAKASH S, *Reduction and sintering of fluxed iron ore pellets – a comprehensive review*. The journal of the South African Institute of mining and metallurgy, 1996.
- RICHARSON F. D.; JEFFES J. H. E., ISIJ, número 163, 1949, p397 apud PRAKASH, S.
- SAAB, M.W., *Modelamento Matemático de reações não catalíticas*, UFMG, 1982. 220p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica)
- SETH, B. B. L e ROSS, H. U. *The mechanism of iron oxide reduction*, volume 233, 185, 1965.
- SUGIYAMA, T. Shirouchi, S., Tsuchi, O., Onoda, M., Fujta, I., *High temperature reduction and softening properties of pellets with magnesite*. Trans. ISIJ 23, 153–160, 1983.
- XU, B. et al, *Effect of dolomite on reduction swelling property of iron ore pellets*, School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, 2013.
- ZHU, D., Tiejun Chun, Jian Pan, Jinliang Zhang , *Influence of basicity and MgO content on mettallurgical performances of Brazilian specularite pellets*, International Journal of Mineral Processing 125, 51-60, 2013.