

Caio Cipriano Barbosa

Redução direta de minério de ferro

São Paulo
2015

Caio Cipriano Barbosa

Redução direta de minério de ferro

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2015

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP

FICHA CATALOGRÁFICA

Barbosa, Caio

Redução Direta de Minério de Ferro / C. Barbosa -- São Paulo, 2015. 77 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Redução direta 2. Redução gás sólido 3. Cinética 4. Ferro esponja I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

A todas as pessoas que eu tanto amo.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família, razão da minha existência e sobrevivência. Sem o amor dela, nada poderia ter eu feito neste mundo.

Agradeço de coração à Malu, minha companheira de todas as horas, luz que apareceu na minha existência e que me dá forças pra continuar mesmo quando eu mesmo já desisti.

Um muito obrigado ao meu orientador e amigo Tiago, que muito contribuiu para este trabalho com ideias, sugestões, discussões e tratamento.

Por fim, agradeço ao Gilmar, ao Rogério e, especialmente, ao Omar, anjos que me passaram muitos conhecimentos, além de terem muito me ajudado para que este trabalho saísse.

Resumo

O presente trabalho tem por função estudar a cinética de reações de redução direta em temperaturas de operação e composições gasosas que se assemelhem a processos industriais consagrados, mais especificamente o processo HyL-ZR, que utiliza em suas plantas uma mistura de redução com relação H_2/CO próxima de 3,5. As principais motivações deste trabalho baseiam-se no estudo de métodos de redução de minério de ferro que sejam menos agressivos ambientalmente, além da possibilidade de utilização da cromatografia gasosa como método de análise experimental para investigação da cinética de reações. Os resultados dos experimentos de redução de pelotas de minério de ferro por misturas de H_2-CO-N_2 apontam para uma cinética controlada por reação química de 1ª ordem, porém com divergências em relação aos estudos de outros investigadores, fato que promoveu dúvidas e consequentes investigações sobre o arranjo experimental utilizado e também a capacidade de utilização da cromatografia gasosa para estudos de cinética de reações químicas. Os resultados levam a crer que o arranjo experimental é inadequado ao tipo de estudo que se propõe, bem como a cromatografia gasosa não é aconselhável para este tipo de análise.

Abstract

The purpose in this work is to study the kinetics of direct reduction reactions in operating temperatures and gas compositions that resemble the established industrial processes, specifically the HyL-ZR process, which uses in its plants a mixture of reduction gases with H_2/CO ratio close to 3.5. The main reasons of this work are based on the study of iron ore reduction methods which are environmental friendly, besides the possibility of using a gas chromatographic analysis method on the investigation of the direct reduction kinetics. The results of the reduction of iron ore pellets using mixtures of H_2-CO-N_2 as reductant show a kinetics controlled by chemical reaction of 1st order, but diverging in various aspects from studies of other researchers, a fact that fostered doubts and consequent investigations on the experimental setup used and also the possibility to use gas chromatography on the kinetics studies of chemical reactions. The results suggest that the experimental arrangement is inappropriate for the type of study that aims, as well as gas chromatography is not suitable for this type of analysis.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado de um forno vertical de cuba. [2].....	5
Figura 2 - Esquema de fornos de retorta em série. As linhas contínuas representam o caminho dos gases de redução, enquanto a linha tracejada representa a trajetória dos sólidos. [4]	6
Figura 3 - Esquema simplificado de um reator de leito fluidizado. [4]	8
Figura 4 - Esquema simplificado de um forno de soleira rotativa. [4]	9
Figura 5 - Esquema simplificado de um forno rotativo. [2].....	10
Figura 6 - Esquema simplificado do processo MIDREX. [2]	13
Figura 7 - Diagrama esquemático do processo HyL-ZR. [6].....	15
Figura 8 - Produção global de DRI, em milhares de toneladas. [9].....	21
Figura 9 - Produção global de DRI por processos, em milhões de toneladas. [5].....	21
Figura 10 - Campos de estabilidade dos óxidos de ferro e de ferro metálico, em função da temperatura e das porcentagens de CO e CO ₂ . [3].....	25
Figura 11 - Campos de estabilidade dos óxidos de ferro e de ferro metálico, em função da temperatura e das porcentagens de H ₂ e H ₂ O. [3]	27
Figura 12 - Cromatograma característico do aparelho Shimadzu GC-14B, apresentado a identificação de três constituintes diferentes (representados cada um por um pico diferente) de uma mesma mistura gasosa.	39
Figura 13 - Estrutura simplificada da montagem experimental. As linhas com setas representam o sentido dos gases dentro do sistema. As linhas contínuas mais finas representam as ligações elétricas entre os controladores de vazão e a central dos controladores de vazão. 1) Reservatório dos cilindros de gases; 2) Controladores de vazão; 3) Central dos controladores de vazão; 4) Misturador de gases; 5)	

Manovacuômetro; 6) Retorta metálica; 7) Forno de resistências; 8) bomba de vácuo; 9): válvula tipo agulha; 10) Cromatógrafo gasoso; 11) válvula tipo registro.....	41
Figura 14 - Croqui da seção do conjunto forno + retorta. As dimensões são apresentadas em centímetros. Regiões: 1 - Camisa d'água; 2 - Juntamente com a região 1, compõe a zona fria da retorta; 3 - zona quente da retorta; 4 e 5 - regiões preenchidas por grãos de alumina.	42
Figura 15 - Curvas de calibração dos gases CO, N ₂ , H ₂ e CO ₂ obtidas por cromatografia gasosa.....	50
Figura 16 - Grau de redução das pelotas em função da vazão da mistura de entrada (70H ₂ -20CO-10N ₂), a 800°C.	53
Figura 17 - Razões $H_2/(H_2+H_2O)$ e $CO/(CO+CO_2)$ em função do tempo, para redução direta promovida a 800°C e com vazão de entrada dos gases redutores de 9,74 L/min.	54
Figura 18 - Comparação entre pelotas queimadas (à esquerda) e pelotas reduzidas à 1000°C (à direita).....	55
Figura 19 - Grau de redução em função do tempo para diversas temperaturas de redução através da mistura 70H ₂ -20CO-10N ₂	57
Figura 20 - Grau de redução normalizado em função do tempo para diversas temperaturas de redução através da mistura 70H ₂ -20CO-10N ₂	59
Figura 21 - Comparação entre as curvas de redução obtidas experimentalmente, e posteriormente normalizadas, com os modelos cinéticos apresentados na Tabela 1, através do método do tempo reduzido. A: comparação com os modelos de nucleação e difusão. B: comparação com os modelos de contração volumétrica e reação química.	61
Figura 22 – Função $gf = -\ln(1-f) = kt$ calculada para os valores de fração de redução obtidos experimentalmente, em função do tempo, para cada temperatura de reação...	62

Figura 23 - Valores linearizados de k em função do inverso do produto entre temperatura e a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$)	64
Figura 24 - Fotografia das hastes metálicas que adentram a retorta.....	66
Figura 25 - Grau de redução vs. tempo em função da variação da concentração de H_2 medida por cromatografia gasosa. Temperatura de operação: 1000°C	67
Figura 26 - Grau de redução em função do tempo para diversas temperaturas de redução através da mistura $70\text{H}_2\text{-}20\text{CO-}10\text{N}_2$, utilizando para os cálculos do balanço de massa o método das concentrações constantes.....	69
Figura 27 - Concentração de CO_2 em função do tempo obtido por análise de infravermelho para uma vazão de 8 L/min	71
Figura 28 - Distribuição do tempo de residência em função do tempo para vazão de CO_2 de 8 L/min	72
Figura 29 – Formação de zonas mortas e canalização para reatores de leito compacto quando <i>t_{observado}</i> > <i>t_{teórico}</i> . [21].....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Consumo de insumos, grau de metalização e pressão para diversos tipos de processos de redução direta baseada em reforma de gás natural. [2] [6] [3]	11
Tabela 2 - Modelos cinéticos e suas representações matemáticas integradas. f representa a fração de redução, baseada na perda de oxigênio do minério. [5] [8]	36
Tabela 3 - Marcas e modelos dos principais equipamentos utilizados. Foram utilizados três modelos distintos de controladores de vazão que controlaram os gases discriminados em parênteses.	40
Tabela 4 - Composição química das pelotas como recebidas.....	42
Tabela 5 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso.	43
Tabela 6 - Fatores de escala de acordo com o tipo de gás e a vazão máxima permitida pelo controlador de vazão.....	44
Tabela 7 - Correlação entre os picos obtidos por cromatografia gasosa e as curvas de calibração, para uma mistura padrão $4\text{H}_2-10\text{CO}_2-25\text{CO}-61\text{N}_2$	51
Tabela 8 - Vazões registradas pelo medidor de vazões global em função do canal da central de controle de vazão e o tipo de gás utilizado em cada linha. (1): controlador de vazões de até 5 L/min; (2): controlador de vazões de até 10 L/min.....	51
Tabela 9 - Áreas dos picos indentificados por cromatografia gasosa, concentrações calculadas a partir das curvas de calibração e seus respectivos erros relativos para uma mistura gasosa de composição $70\text{H}_2-20\text{CO}-10\text{N}_2$	55
Tabela 10 - Grau de porosidade das pelotas queimadas e reduzidas.....	56
Tabela 11 - Massa inicial das pelotas e suas respectivas perdas de massa, para cada ensaio de redução.	58

Tabela 12 - Constantes de velocidades, e seus respectivos desvios padrões, calculadas a partir da função $gf = -\ln(1 - f) = kt$, para cada temperatura de redução. 62

Tabela 13 - Concentração de carbono (%) obtida através de análise química e estimada por balanço de massa, para diversos tipos de pelota..... 64

Lista de Abreviaturas e Siglas

CCV: Central dos controladores de vazão

CG: Cromatógrafo gasoso

CV: Controlador de vazão

DRI: Ferro esponja (do inglês, *Direct Reduced Iron*)

HBI: Ferro esponja briquetado a quente (do inglês, *Hot Briquetted Iron*)

MVG: Medidor de vazão global

RD: Redução direta

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	2
2.1	Processos de redução direta	2
2.1.1	Termodinâmica das reações de produção de gases redutores	2
2.1.2	Tipos de reatores	4
2.1.3	Processos de redução direta baseado em reforma de gás natural	10
2.1.4	Processos de redução direta baseado na gaseificação de carvão	17
2.2	Matérias-primas dos processos de redução direta	19
2.3	DRI	19
2.3.1	Tipos de DRI [2] [4] [3] [8]	19
2.3.2	Produção global	20
2.3.3	Consumidores	22
2.4	Redução de minério de ferro	23
2.4.1	Termodinâmica	23
2.4.2	Cinética	28
2.5	Cromatografia gasosa [20]	37
3	Objetivos	39
4	Materiais e métodos	40
4.1	Procedimentos pré-ensaios	44
4.2	Preparação dos ensaios	47
4.3	Ensaio de redução	48
5	Resultados e discussão	49
6	Conclusões	73
7	Referências bibliográficas	74

1 Introdução

Pela importância econômica aliada a crescente preocupação global com as questões ambientais, os fenômenos relacionados às reações de redução direta de minério de ferro foram amplamente estudados nos últimos cinquenta anos. Atualmente, as pesquisas se focam no aumento de eficiência do processo, bem como na redução e reaproveitamento dos resíduos poluentes.

Assim, as “novas” tecnologias de redução direta, baseadas em processos e fundamentos consagrados, carecem constantemente de estudos mais aprofundados com intuito de se encontrar novas alternativas que viabilizem máxima eficiência em conjunto com mínimo dano ambiental. A utilização de equipamentos que permitam análises em escalas pilotos também é alvo de constantes estudos.

Desta maneira, este trabalho propõe-se a estudar a cinética de reações de redução direta. No caso presente, de maneira a simular a redução sob as condições do processo HyL-ZR, método industrial que promove a reforma de gases naturais no mesmo reator onde ocorrem as reações de redução do minério de ferro, utilizando o próprio minério como catalisador das reações de reforma. Porém, apenas as reações de redução são alvo de análise neste trabalho.

2 Revisão bibliográfica

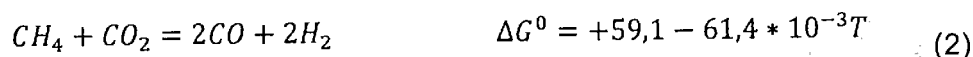
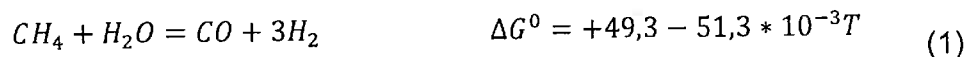
2.1 Processos de redução direta

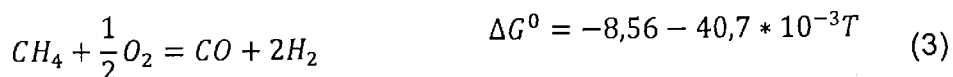
Os processos de redução direta têm em comum entre si a característica de produção de ferro esponja, isto é, um ferro com baixo teor de carbono (em média, 2% de C), que ainda contém uma escória sólida. Apesar das diferenças nas condições de processamento, é comum que as plantas de redução direta sejam integradas a uma aciaria, aproveitando a energia térmica ainda contida no DRI. Quando não são integradas, vendem/exportam seu produto na forma de briquetes ou de DRI (do inglês, *direct reduced iron*) em pelotas ou lumps frios.

2.1.1 Termodinâmica das reações de produção de gases redutores

2.1.1.1 Reforma de gás natural

Os gases redutores (CO e H₂) podem ser gerados pela reforma de gás natural, composto majoritariamente por metano. As reações de reforma ocorrem com H₂O e CO₂. Em alguns processos, gás metano é parcialmente oxidado por O₂. Essas reações, e suas respectivas variações de energias livres de Gibbs padrão [1](dadas em kcal/mol), são representadas nas equações a seguir: [2]

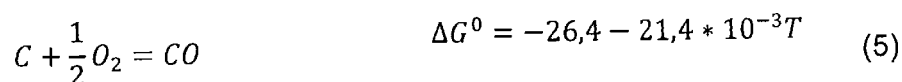
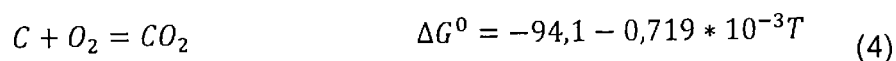


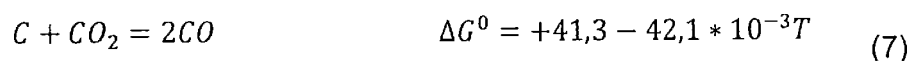
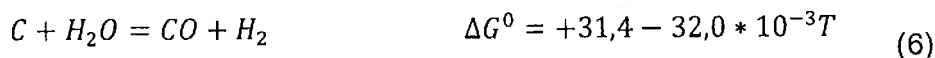


Com exceção da combustão parcial, as outras reações de reforma são altamente endotérmicas, o que exige um consumo de energia alto para produção dos gases redutores. A tendência dos processos de redução direta é que os gases redutores apresentem valores altos da relação H_2/CO (acima de 3). Para tanto, a reforma dos gases é realizada em temperaturas altas, que podem ultrapassar os $1000^\circ C$, para além de favorecer as reações endotérmicas de reforma, deslocar o equilíbrio da Eq. (15) no sentido de formação do hidrogênio. [2]

2.1.1.2 Gaseificação de carvão

A gaseificação do carvão tem como principais subprodutos os gases CO e CO_2 , obtidos por reações com O_2 , CO_2 e H_2O , conforme representado nas seguintes equações [3]. As variações das energias livres de Gibbs padrão [1] são dadas em kcal/mol.





2.1.2 Tipos de reatores

2.1.2.1 Forno de cuba vertical

Os processos em fornos de cuba verticais são marcados pela alimentação contínua do minério, em forma de pelotas e/ou lumps, pela parte superior do forno, descendendo pela ação da gravidade. Em contrapartida, os gases redutores são alimentados, ou produzidos, nas regiões mais inferiores dos reatores, subindo em contracorrente ao minério. Esse tipo de fluxo auxilia na eficiência da transferência de calor, e, conseqüentemente, do processo de redução como um todo. Tanto assim, que os maiores reatores de produção de ferro do mundo, os altos fornos, também operam em contracorrente [2] [4].

Evitar a formação de finos e possível aglomeração do minério são cuidados de extrema relevância neste tipo de reator, caso contrário a permeabilidade aos gases redutores seria comprometida [2]. O diagrama simplificado de um forno vertical é representado na Figura 1.

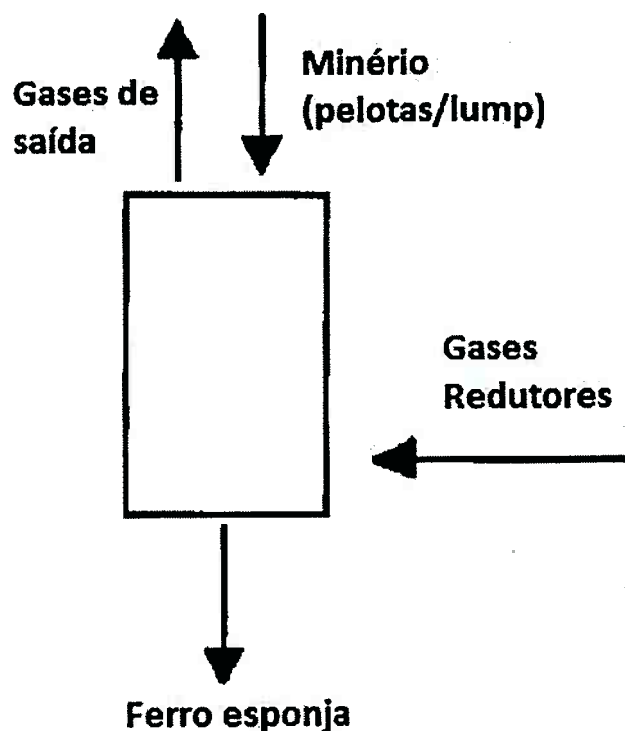


Figura 1 - Esquema simplificado de um forno vertical de cuba. [2]

2.1.2.2 Retorta

Os fornos do tipo retorta operam de maneira semelhante aos fornos verticais de cuba. A grande diferença é que os fornos de retorta normalmente operam em série, isto é, suas saídas e entradas são conectadas a outros fornos de retorta. A mistura gasosa de redução pode ser injetada tanto no topo, quanto no fundo do reator. [2]

Essa técnica apresenta um "reaproveitamento" dos gases de saída de cada retorta, pois este gás, tendo seu potencial de redução diminuído após retirar parte do oxigênio do minério, não seria tão eficiente em reduzir ainda mais o minério, tendência vista no gráfico da Figura 10, principalmente na etapa de conversão da wustita em ferro metálico. Assim, os gases de redução frescos são injetados no final da série de reatores, onde ocorre a redução final e carburação

do DRI e caminham para o início da série, onde é inserido o minério. A Figura 2 apresenta um esquema simplificado deste tipo de reator. [2] [4]

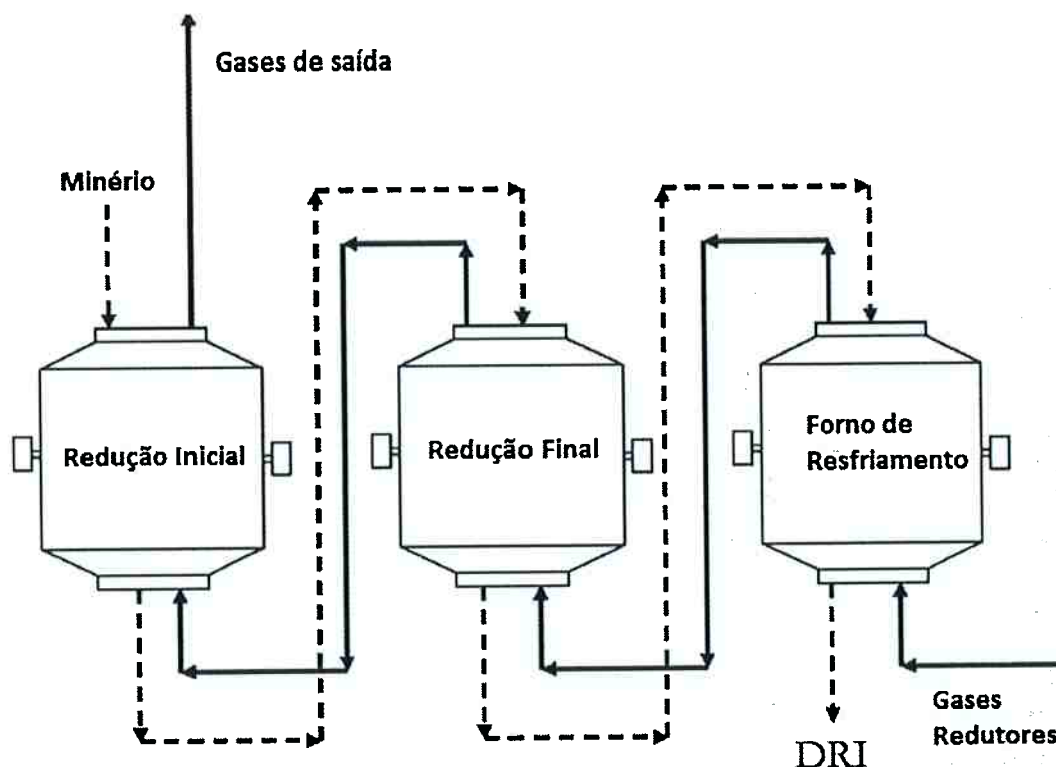


Figura 2 - Esquema de fornos de retorta em série. As linhas contínuas representam o caminho dos gases de redução, enquanto a linha tracejada representa a trajetória dos sólidos. [4]

2.1.2.3 Reator de leito fluidizado

Diferentemente dos outros processos de redução direta, os reatores de leito fluidizado operam com finos de minério sem que ocorra aglomeração. Como a área superficial dos finos é maior e o volume menor, se comparados com outras granulometrias de minério, as reações e a transferência de calor tendem a acontecer de maneira mais rápida. [2]

O princípio básico de operação destes fornos é que a carga sólida tenha uma mistura satisfatória. Para tanto, dois ou mais reatores em série precisam ser

utilizados para que ocorra uma aproximação aos reatores que trabalham em contracorrente, o que pode ser um problema para a operação do processo, uma vez que há dificuldade de passagem dos finos de um forno para o outro. [2]

Além deste problema, a velocidade dos gases deve ser controlada rigorosamente para que se mantenha a fluidização do leito, porém sem que os finos sejam carregados com os gases de saída. Assim, os processos em leito fluidizado operam em pressões elevadas. [2] [4]

Outro empecilho deste tipo de reator é que as partículas tendem a se aglomerar conforme aumentam seus graus de metalização, tendência essa que pode comprometer a fluidização do leito. [2] [4]

A Figura 3 representa um esquema deste tipo de reator.

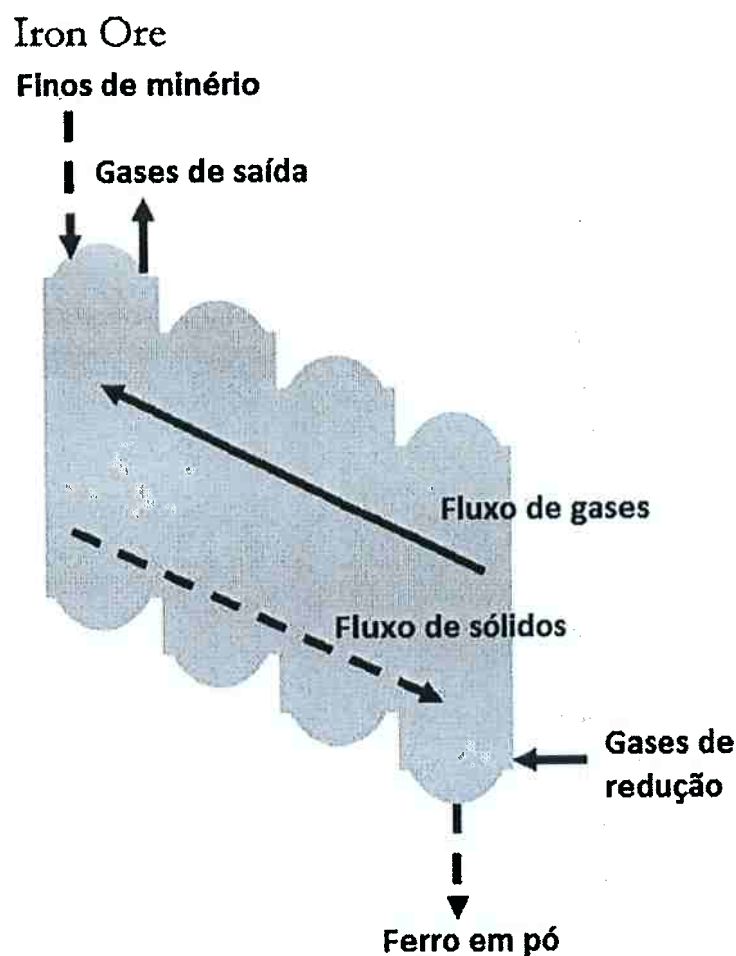


Figura 3 - Esquema simplificado de um reator de leito fluidizado. [4]

2.1.2.4 Forno de soleira rotativa

Os fornos de soleira rotativa podem ser divididos em zonas que operam simultaneamente, como pré-aquecimento, zonas de redução inicial e final, e resfriamento. As temperaturas, composições e vazões dos gases de redução devem ser controladas diferentemente em cada região. Pelotas, lump, carvão e pelotas autorredutoras podem ser usados como alimentação do processo. [4]

A geração dos gases redutores, bem como a redução dos minérios, ocorre de maneira simultânea neste tipo de reator, sendo que os gases e os minérios seguem em contracorrente. A espessura da camada de minério, a área

da soleira do forno e a composição dos gases redutores são os aspectos principais para que se atinja alta eficiência de redução e alta produtividade. A energia para o processo provém da queima de carvão pulverizado, ou gases naturais ou óleos combustivos, sem que o ar (ou oxigênio puro) entre em contato com a atmosfera de redução. A Figura 4 representa um esquema deste tipo de forno. [4]

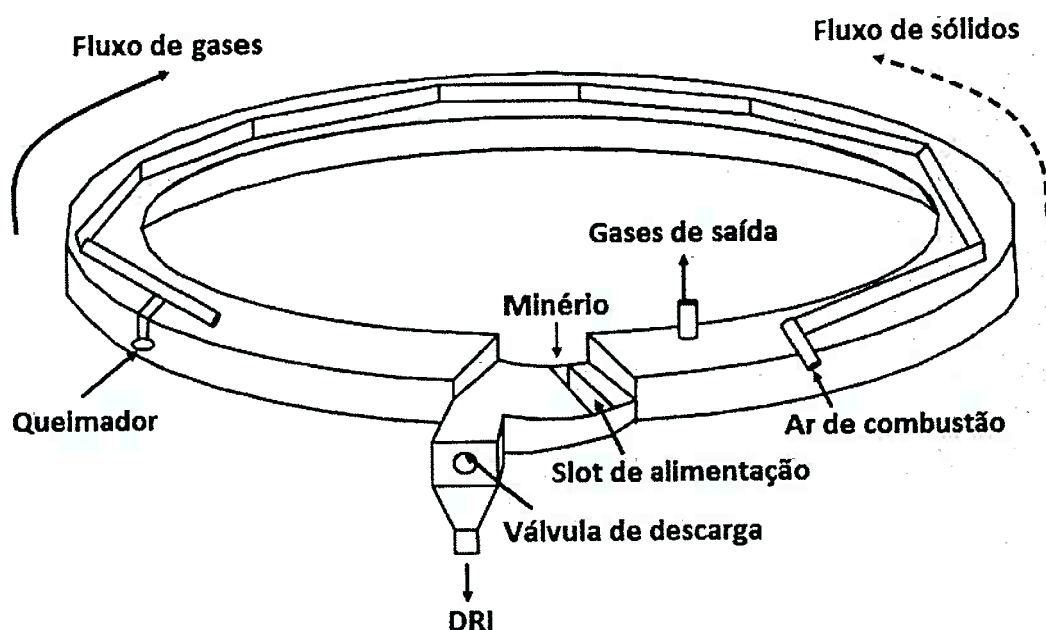


Figura 4 - Esquema simplificado de um forno de soleira rotativa. [4]

2.1.2.5 Forno rotativo

O forno rotativo opera de maneira análoga ao forno de soleira rotativa, porém este tipo de reator mais se assemelha a um cilindro inclinado, que mantém sua carga em movimento através de forças gravitacionais. Assim como no forno de soleira rotativa, a formação dos gases redutores e redução em si acontecem no mesmo reator. A combustão de carvão, responsável por fornecer a energia do processo, bem como o redutor do mesmo (CO), ocorre pela injeção controlada de ar ao longo do cilindro e na saída dos sólidos do forno. [4]

O fluxo de ar pelo reator deve ser controlado para que não interfira nas reações de redução, bem como para que não ocorra a formação de clusters de minério ou aglomerados nas paredes do forno. O minério descarregado do reator é resfriado em um resfriador rotatório, como pode ser observado no esquema da Figura 5. [4]

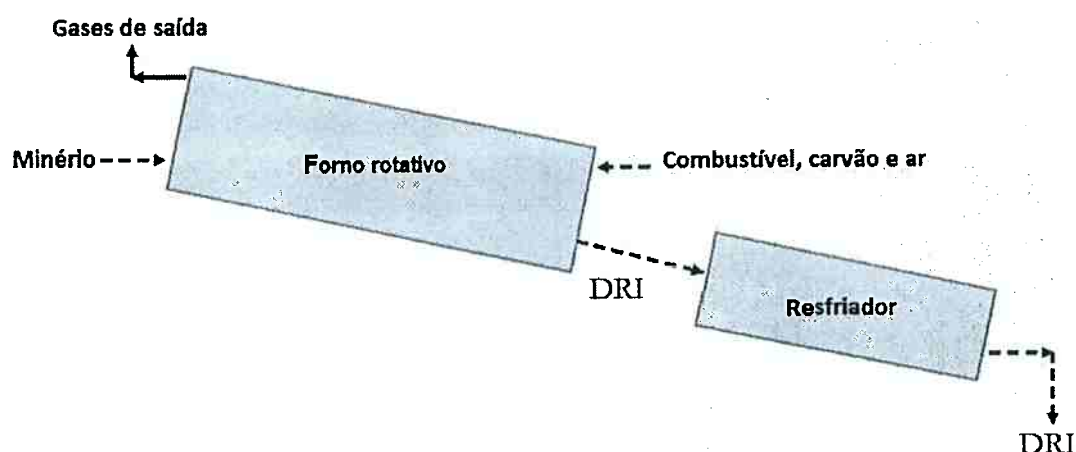


Figura 5 - Esquema simplificado de um forno rotatório. [2]

2.1.3 Processos de redução direta baseado em reforma de gás natural

A divisão dos processos de redução conforme o tipo de reator utilizado auxilia em na compreensão macroscópica desse ramo metalúrgico. Por exemplo, a maior parte do DRI produzido no mundo provém de fornos de cuba verticais. [5]

A Tabela 1 apresenta um panorama de diversas características dos processos de redução direta baseados em reforma de gás natural.

Tabela 1 - Consumo de insumos, grau de metalização e pressão para diversos tipos de processos de redução direta baseada em reforma de gás natural. [2] [6] [3]

	MIDREX	HyL-ZR	Purofer	HyL-II	FIOR	FINMET	Circored
Forma do minério	Lump ou pelota	Lump ou pelota	Lump ou pelota	Lump ou pelota	Finos	Finos	Finos
Consumo de minério ⁽²⁾ (kg)	1500	1450	1550	1600	-(¹)	1500	1470
Grau de metalização (%)	93-97	92-94	91-95	89-92	91-93	91-92	92-93
Pressão (bar)	1,5-2	4-5	1,0	4-5	9-10	11-13	4,0
Consumo eletricidade ⁽²⁾ (kWh)	93	100	100	60	-(¹)	165	100
Consumo O ₂ ⁽²⁾ (Nm ³)	30	36	50	0	0	0	0
Consumo de gás natural ⁽²⁾ (GJ)	9,5-10,5	9,5-10,5	13,1-13,9	10,5-12,0	15,0-16,7	12,5-13,5	11,5

(1): dados não obtidos

(2): consumo por tonelada de DRI

2.1.3.1 Forno de cuba vertical

O processo MIDREX é, comercialmente, o melhor estabelecido no mundo. Em 2013, foi responsável por quase dois terços da produção global de DRI. [5] Desenvolvido em meados da década de 60 do século passado, o processo passou por diversas modificações que aperfeiçoaram seu desempenho e eficiência, porém algumas propriedades características do processo ainda remanescem.

Basicamente, o processo MIDREX conta com três componentes principais: o forno vertical de redução, um reformador de gases e um trocador de calor. A Figura 6 representa um esquema simplificado de uma planta MIDREX. Nos processos mais clássicos, gás natural é pré-aquecido no trocador de calor em temperaturas entre 250-400°C. O gás segue para o reformador, que também recebe os gases de saída do forno vertical, e converte o gás natural, de acordo com as Eq. ((1) e ((2), através de um catalisador de níquel, em uma mistura de gases contendo, aproximadamente, 95% de CO + H₂. A reforma acontece em temperaturas próximas dos 1000°C. Essa mistura é injetada no forno vertical e, em contracorrente à trajetória dos sólidos, promove a redução do minério. O forno opera em pressões que giram em torno de 1,5 a 2 bar e temperaturas que variam de 850 a 1000°C. Os gases de saída são então lavados em um depurador para eliminar o excesso de H₂O, e seguem para o reformador de gases. O excesso de gases que não é reaproveitado no reformador é utilizado como combustível no trocador de calor. O processo MIDREX pode operar com lump e pelotas, pode produzir DRI frio e quente, além de briquetes quentes (HBI, do inglês, *hot briquetted iron*), dependendo do tipo de maquinário ligado à saída do forno vertical. Apesar de teoricamente trabalhar com qualquer tipo de minério,

a maior preocupação no processo são os níveis de enxofre presentes nos minérios, pois a formação de gases contendo enxofre pode levar à contaminação do catalisador de níquel utilizado na reforma dos gases naturais. Atualmente, o processo MIDREX empreende esforços no sentido de utilizar outras formas de produção de gases redutores, como da utilização de gaseificadores de carvão ou aproveitamento de gases de coqueria para se adaptar a diferentes condições de mercado. [2] [6] [7] [8]

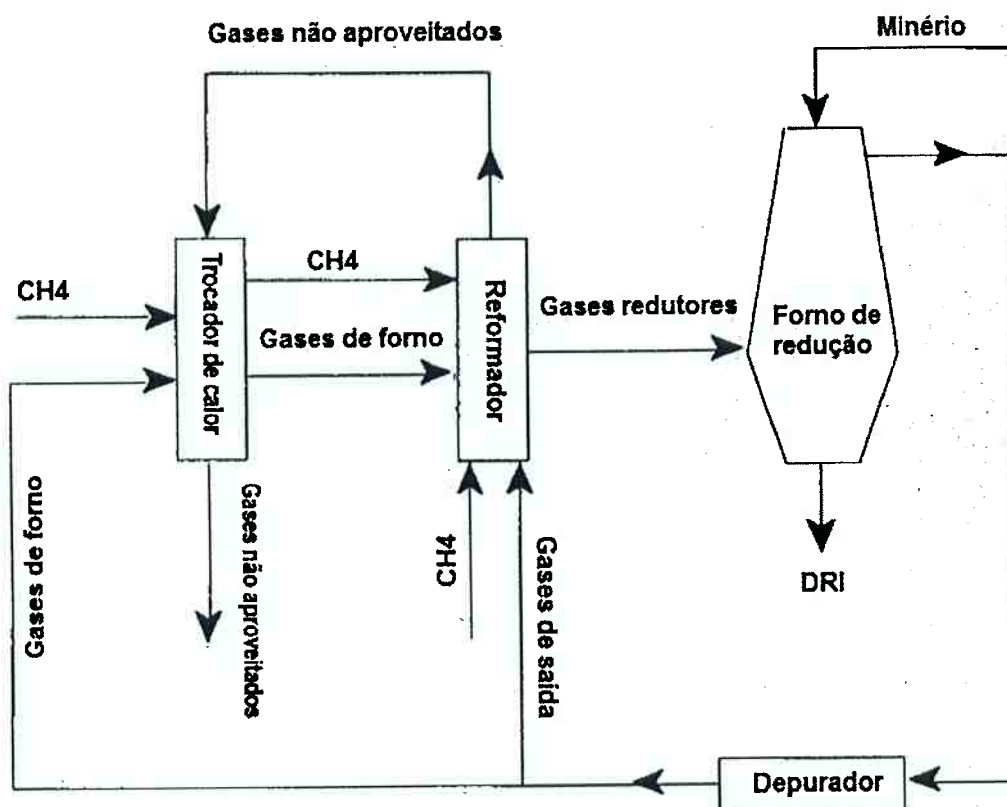


Figura 6 - Esquema simplificado do processo MIDREX. [2]

Os processos HyL são detentores da segunda maior porção do mercado global de produção de DRI [5]. Talvez um dos mais antigos processos de redução direta ainda em operação no planeta, as indústrias HYLSA desenvolveram, no final da década de 80 do século passado, uma variante

industrial que promove a redução do minério e a reforma de gases naturais in-situ, isto é, sem a presença do reformador de gases, aperfeiçoando seu último projeto, o HyL III, que utilizava reforma catalítica de gases naturais com vapor d'água. Desta maneira, pode aceitar uma maior gama de qualidades de minério, sem se preocupar com seus teores de enxofre. Em contrapartida, o processo HyL-ZR (sem reformador, ou do inglês, *Zero Reformer*) opera em elevadas pressões de 4 a 5 bar e elevadas temperaturas de até 1050°C, no forno de redução. As principais diferenças ao processo MIDREX, além das supracitadas, são que o HyL-ZR admite operação com minério em forma de 100% de pelotas a 100% de lump, não utiliza CO₂ proveniente dos gases de saída para reforma do gás natural dentro do forno vertical (o CO₂ é eliminado do processo no depurador de gases) para aumentar o teor de H₂ e evitar a deposição de carbono, usa o próprio ferro como catalisador para reforma dos gases naturais e promove a combustão parcial dos gases naturais de acordo com a Eq.((3) antes dos gases entrarem no forno vertical. Assim como o MIDREX, o processo HyL busca novas formas de produção de gases redutores, além de melhores formas de utilizar o calor sensível contido no DRI ou no HBI, quando quentes, na saída do forno vertical. A Figura 7 representa esquematicamente o processo HyL-ZR.

[2] [6] [8]

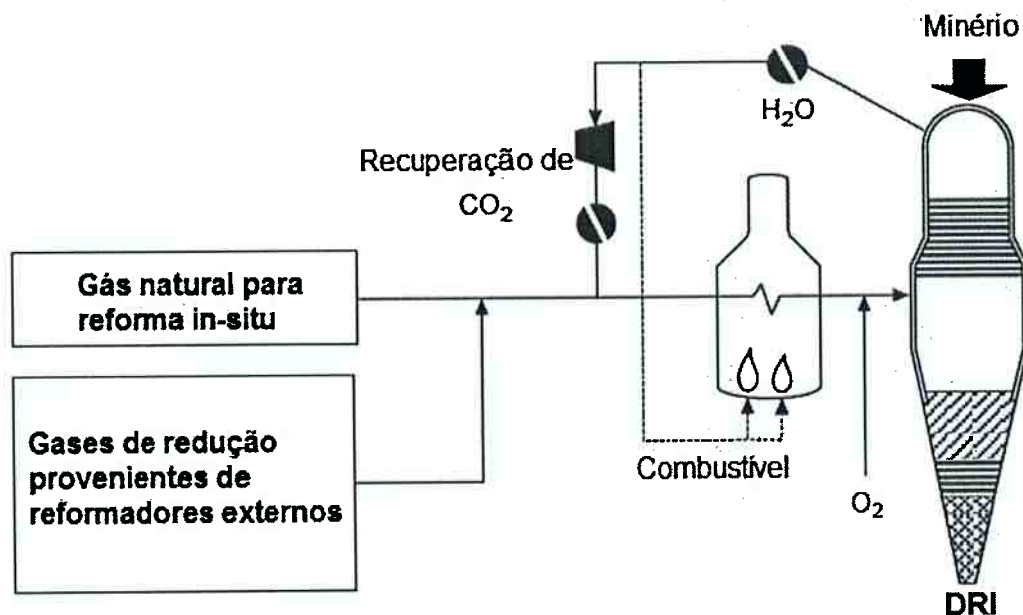


Figura 7 - Diagrama esquemático do processo HyL-ZR. [6]

2.1.3.2 Retorta

Os processos HyL e HyL II que deram fama às indústrias HYLSA, que mais tarde desenvolveria o processo HyL-ZR, são os mais conhecidos nesse tipo de reator. Originalmente, ambos os processos são muito semelhantes ao MIDREX, porém, ao invés de fornos de cuba verticais, utilizavam fornos de retorta que funcionavam em bateladas. Além disso, os gases redutores eram produzidos a partir da reforma catalítica de gás natural com vapor d'água, enquanto o MIDREX utiliza a reforma com os gases de saída do forno de redução. A principal diferença entre o HyL e o HyL II era a eficiência térmica. O segundo processo introduzia tubos de alta temperatura nos trocadores de calor para aquecimento dos gases redutores, aumentando a eficiência térmica do processo e diminuindo o número de retortas de quatro (HyL) para duas (HyL II). As vantagens desse processo residiam na simplicidade de suas plantas, no alto

teor de carbono do DRI (que era aproveitado nos fornos a arco elétrico das aciarias), além de altas temperaturas nas etapas de pré-redução e redução do minério, que aumentava a eficiência de redução do gás rico em hidrogênio. As desvantagens eram os diferentes graus de metalização do DRI, resultante das diferenças de temperatura e composição dos gases redutores ao longo da cadeia de retortas. Ademais, os processos não se mostraram competitivos ao longo dos anos em termos de energia, custos operacionais e de investimento, sendo superados por outras tecnologias de redução. [2]

2.1.3.3 Reator de leito fluidizado

O processo FIOR (do inglês, *Fluid Iron Ore Reduction*) caracteriza-se pelo uso de minério de ferro pulverizado e de quatro reatores de leito fluidizado ligados em série. O minério é pré-aquecido e reduzido em etapas características a cada reator da linha, chegando ao destino final com graus de metalização próximos a 92%, para então ser briquetado. Os gases redutores são produzidos por reforma catalítica de gás natural com vapor d'água e alimentados ao último forno da cadeia, em contracorrente ao fluxo de minério. A pressão de operação da linha é de aproximadamente 10 atm. Na saída do primeiro reator da série, uma parcela dos gases de saída, depois de filtrado e depurado para remoção de pó e água, respectivamente, é misturada aos gases provenientes do reformador, enquanto a parcela restante é utilizada como combustível do processo. [2] [6]

O processo FINMET é baseado no processo FIOR, operando em condições muito semelhantes ao primeiro, com a grande diferença de remover CO₂ tanto dos gases de saída do forno, quanto da mistura gasosa proveniente

do reformador, aumentando assim o teor de H_2 . Além disso, parte dos gases de saída é utilizada para pré-aquecer o minério. [6]

O processo Circored baseia-se na operação de redução em dois reatores de leito fluidizado. No primeiro, os sólidos pulverizados são mantidos em constante agitação e são reduzidos em até 80%, durante um período de até 30 minutos. No segundo forno, os sólidos são mantidos em estado estacionário e atingem graus de metalização próximos aos 93%, em períodos de até 4 horas. A operação acontece sob pressão de 4 bar e temperaturas não muito elevadas, próximas aos $650^{\circ}C$, para evitar aglomeração dos sólidos. Hidrogênio puro é utilizado como gás redutor e também para compor a atmosfera do ambiente de briquetagem do ferro em pó. [6] [8]

2.1.4 Processos de redução direta baseado na gaseificação de carvão

Assim como nos processos de redução direta baseados na reforma de gás natural, os processos RD (redução direta) baseados na gaseificação de carvão são subdivididos de acordo com seus reatores característicos para uma apresentação mais didática do assunto.

2.1.4.1 Forno rotativo

O processo SL/RN é o maior responsável pela produção de DRI dentre os processos que promovem a redução direta com base na gaseificação do carvão. O SL/RN é relativamente flexível quanto à carga de minério, utilizando-os na forma de lump, pelotas e até um pouco de finos, e carvões de vários tipos, desde que não-coqueificáveis. O reator pode ser dividido em duas regiões: a superior,

com temperaturas de até 1100°C, onde a redução acontece; e a inferior, com temperaturas de até 980°C, onde o carvão é queimado com ar para produção de CO e calor, utilizado para aquecer a carga. A operação como um todo ocorre sob pressão atmosférica e, para obter bons graus de metalização, há um consumo grande de carvão e uma característica baixa produtividade, se comparados a outros processos de redução direta. O ferro esponja é despejado através de uma calha do reator de redução para um forno de resfriamento, onde ocorre a queda de temperatura do DRI por aspersão de jatos de água na parte interna e imersão do próprio forno em água na parte externa. O consumo de energia líquida do processo é próximo de 14,6 GJ/ton de DRI. [6] [8] [3]

2.1.4.2 Forno de soleira rotativa

Os processos FASTMET e Inmetco são os mais tradicionais em redução direta em fornos de soleira rotativa. O grande diferencial desses processos em relação aos demais processos de redução direta por gaseificação do carvão é a utilização de pelotas autorredutoras, compostas de minério e carvão, que pela proximidade destes dois componentes, permite que os redutores sejam formados próximos aos óxidos de ferro, diminuindo problemas cinéticos de difusão gasosa. O Inmetco é uma evolução do primeiro, por seu maior aproveitamento dos gases de saída do forno, usados para pré-aquecer a carga de pelotas autorredutoras, bem como para aquecer o ar que servirá de combustível nos queimadores do reator. Além disso, o processo Inmetco tenta aproveitar a energia do DRI ainda aquecido seja para transportá-lo para uma aciaria integrada ou para produção de HBI. O consumo energético líquido do processo gira em torno de 16,0 GJ/ton de HBI produzido. [6] [8]

2.2 Matérias-primas dos processos de redução direta

A qualidade e disponibilidade das matérias-primas determinam o tipo e a viabilidade do processo a ser adotado e vice-versa. A indisponibilidade de gás natural, por exemplo, pode levar a escolha de um processo RD baseado na gaseificação de carvão. Nenhum processo exclui a avaliação do panorama econômico local de onde a planta será instalada. Assim, o cenário ideal para instalação de uma indústria de redução direta seria em um local com alta disponibilidade de gás natural (ou carvão, quando o primeiro não houvesse), baixos custos de eletricidade, necessidade de fontes de ferro com alta qualidade, baixa disponibilidade de sucata, facilidade de transportar o minério até a indústria de redução e o DRI para etapa seguinte da cadeia metalúrgica. [2] [3]

2.3 DRI

2.3.1 Tipos de DRI [2] [4] [3] [8]

O DRI pode ser apresentado em quatro tipos físicos diferentes: DRI em pó, pelletizado, em forma de lump ou briquetado.

O DRI em pó não chega a ser uma forma comercial de DRI, afinal de contas, por estar em pó, reoxidar-se-ia rapidamente. Assim, é conveniente que o ferro em pó seja briquetado para ser comercializado, transportado e armazenado.

O DRI pelletizado ou na forma de lump são as formas mais comuns do ferro esponja no mercado. Podem ser aproveitados tanto quentes como frios. No caso do DRI frio, deve ser protegido de umidade e chuva durante

armazenamento ou transporte. Caso seja transportado maritimamente, deve ser mantido em atmosfera inerte. Já o DRI quente exige cuidados ainda maiores, pois a alta temperatura torna o ferro esponja mais vulnerável à reoxidar. Assim, o DRI quente é transportado e armazenado em ambientes lacrados, com atmosfera altamente controlada. Essas precauções se dão pela alta porosidade das pelotas e dos lumps, que expõe o DRI a condições mais favoráveis de reoxidação.

O DRI briquetado é a forma mais estável de ferro-esponja. Criado para suportar o transporte marítimo, os briquetes apresentam pouca área superficial, fator que os tornam muito menos vulnerável à reoxidação do que os demais tipos de DRI. Não necessita de precauções especiais para armazenamento ou transporte, porém, caso o briquete ainda esteja quente, deve ser mantido em atmosfera inerte.

2.3.2 *Produção global*

A Figura 8 apresenta o panorama global de produção de DRI por países entre os anos de 2000 e 2013, em milhares de toneladas. [9]

Países	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Argentina	1 420	1 281	1 475	1 736	1 755	1 821	1 940	1 800	1 847	807	1 566	1 670	1 607	1 466
Australia	325	1 370	1 020	1 950	690									780
Bahrain														
Brasil	412	340	361	410	440	411	376	362	302	11				
Canada	1 126		179	504	1 091	591	446	911	704	342	600	702	842	1 250
China	50	110	220	310	430	314	212	214	150	42				
Egypt	2 110	2 370	2 530	2 870	3 020	2 900	2 800	2 786	2 643	3 051	2 965	2 932	3 068	3 432
Germany	455	210	540	590	593	440	580	590	520	380	445	400	555	498
India	5 498	5 720	5 731	7 051	9 370	12 040	14 740	19 060	21 200	22 030	23 420	21 970	20 050	17 770
Indonesia	1 736	1 487	1 446	1 171	1 436	1 268	1 200	1 321	1 209	1 119	1 274	1 228	524	757
Iran	4 539	4 999	5 280	5 038	6 437	6 873	6 929	7 491	7 399	8 099	9 350	10 368	11 582	14 458
Libya	1 486	1 060	1 161	1 336	1 586	1 669	1 633	1 660	1 569	1 077	1 270	165	508	956
Malaysia	1 240	1 024	1 060	1 600	1 710	1 350	1 277	1 872	1 958	2 388	2 390	2 877	2 329	1 399
Mexico	5 589	3 672	4 741	5 473	6 345	6 065	6 167	6 265	6 012	4 147	5 368	5 854	5 586	6 100
Myanmar	40	40	40	40	40	40								
New Zealand	890	930	880	1 020	1 030	990								
Nigeria							150	200						
Oman												1 110	1 460	1 470
Peru	82	63	28	84	81	78	84	90	74	100	100	94	98	93
Qatar	621	734	752	776	830	816	877	1 223	1 681	2 097	2 250	2 350	2 420	2 386
Russia	1 920	2 510	2 910	2 910	3 140	3 340	3 280	3 410	4 500	4 600	4 700	5 200	5 125	5 329
former USSR														
Saudi Arabia	3 059	2 877	3 280	3 285	3 406	3 626	3 581	4 340	4 970	5 030	5 510	5 810	5 660	6 070
South Africa	1 526	1 556	1 702	1 542	1 633	1 781	1 754	1 736	1 178	1 340	1 120	1 414	1 493	1 444
Sweden	125	111	112	106	121	114	124	131	125	96	123	117	105	113
Trinidad and Tobago	1 519	2 034	2 317	2 169	2 219	2 056	2 072	3 470	2 780	1 990	3 080	3 030	3 250	3 290
United Arab Emirates											1 180	1 600	2 699	3 075
United States	1 560	120	470	210	180	220	240	250	260					
Venezuela	6 412	5 473	6 844	6 646	7 825	8 897	8 420	7 782	6 826	5 508	3 793	4 159	4 472	2 584
Mundo	43 740	40 091	45 079	48 828	55 406	57 698	58 883	66 964	67 907	64 253	70 505	73 250	73 433	74 718

Figura 8 - Produção global de DRI, em milhares de toneladas. [9]

Note que o Brasil, desde o ano de 2010, não apresenta mais dados sobre a produção de DRI. Isso se deve pelo fato das indústrias brasileiras produtoras não produzirem mais o ferro esponja. Observe que os cinco maiores produtores de DRI do mundo, responsáveis por quase dois terços da produção global, são países que possuem alta disponibilidade de gás natural (Irã, México, Rússia e Arábia Saudita) ou carvão (Índia).

A Figura 9 apresenta um panorama da produção mundial de DRI por processo, em milhões de toneladas. [5]

NOME	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	'12	'13
MIDREX	32.06	35.01	34.96	35.71	39.72	39.85	38.62	42.01	44.38	44.76	47.56
Processos HyL	9.72	11.34	11.00	10.91	11.20	9.84	7.88	9.81	11.03	10.79	11.59
Outros processos de retorta/forno vertical	0.04	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Processos de leito fluidizado	2.57	1.62	1.52	1.31	1.05	1.08	0.50	0.34	0.48	0.53	0.14
Processos de soleira rotativa, baseado em carvão	5.04	6.41	9.17	11.53	14.90	16.92	17.33	18.12	17.32	17.06	15.93
Processos de forno rotativo, baseado em carvão	-	-	0.18	0.22	0.24	0.25	0.26	-	-	-	-
Total Mundial	49.45	54.60	56.87	59.70	67.12	67.95	64.33	70.28	73.21	73.14	75.22

Figura 9 - Produção global de DRI por processos, em milhões de toneladas. [5]

Pela análise da Figura 9, observa-se que o processo MIDREX é o dominante do mercado, com aproximadamente 63% da produção total de DRI. Além disso, nota-se o crescimento dos processos de forno rotativo baseado em carvão, que no início da década passada representavam o terceiro maior processo de redução direta e, em 2013, tornou-se o segundo maior processo. Esse efeito é em grande parte decorrente do aumento de produção da Índia, como visto na Figura 8, país que tem sua produção de DRI baseada na gaseificação de carbono em reatores de fornos rotativos.

2.3.3 Consumidores

Os principais destinos do DRI envolvem a indústria siderúrgica como um todo. O destino majoritário é para indústria de aço, mais especificamente para aquelas que produzem aço via forno de arco elétrico. O DRI vem aumentando sua participação como insumo de aciarias no lugar da sucata, que além de ter seu preço aumentado nos últimos anos, possui composição química irregular, com possíveis contaminantes ao banho de aço, enquanto o DRI tem composição conhecida e controlada. Ademais, quando na forma de pelotas, o ferro esponja pode ser mais facilmente encaixado no forno, além de poder ser alimentado continuamente pela tampa do forno, sem que aja a abertura da mesma, o que economiza energia e diminui o tempo *tap-to-tap*. Caso o DRI seja alimentado em altas temperaturas, o ganho dos fornos pode ser ainda maior. O ferro esponja também pode ser utilizado como insumo de altos fornos, principalmente na forma de HBI. O alto forno tem um aumento de 8% de produtividade para cada 10% de aumento do grau de metalização da carga. Ferro esponja na forma de

pelotas frias pode ser utilizado em conversores LD como resfriadores. [2] [10] [11]

2.4 Redução de minério de ferro

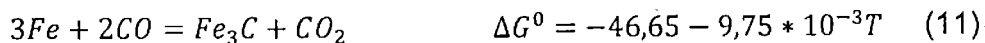
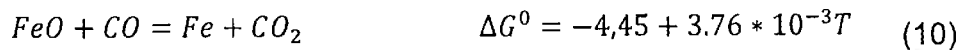
Diferentemente dos metais mais nobres, que quando combinados ao oxigênio, no formato de óxidos, podem se decompor termicamente ao estado metálico, o ferro necessita de um agente redutor que possa retirar os átomos de oxigênio das moléculas que compõem o minério. No caso dos processos de redução direta, os agentes redutores são basicamente os gases hidrogênio e monóxido de carbono. Há também alguns processos de redução que utilizam o carbono como agente redutor dos óxidos de ferro, porém esse tipo de reação não será tratado em profundidade por não ser o foco do presente trabalho. [12]

2.4.1 Termodinâmica

2.4.1.1 Redução por monóxido de carbono

As reações dos óxidos de ferro com CO são governadas pelo prevailecimento de equilíbrio químico e pela cinética das reações. A partir de dados termodinâmicos é possível calcular a mudança de energia livre de Gibbs e constantes de equilíbrio para as diversas etapas de conversão do minério de ferro a ferro metálico, como representado pelas Eqs. (8)-(11). As variações de energias livres de Gibbs padrão, (ΔG^0) [1] são dadas em kcal/mol. [12]





Enquanto a forma reduzida e do óxido coexistirem como fases condensadas, isto é, com atividade próxima de ou igual a um, a proporção p_{CO_2}/p_{CO} tem um valor definido e é função exclusiva da temperatura. A Figura 10 representa um diagrama das concentrações de CO e CO₂ em função da temperatura para os equilíbrios das reações de redução dos óxidos de ferro por CO, representadas pelas Equações (8) a (10). Note como a proporção $\%CO_2/\%CO$ de equilíbrio vai diminuindo conforme o minério de ferro, originalmente na forma de Fe₂O₃, vai reduzindo até a forma metálica. Ou seja, se fosse usado um gás puro em CO para redução de Fe₂O₃, o equilíbrio gasoso seria estabelecido, para uma temperatura de 900°C, para uma mistura gasosa com relação $\frac{CO_2}{CO}$ equivalente a, aproximadamente, 49. Assim, quase todo CO seria convertido em CO₂ e muitos mols de Fe₂O₃ seriam convertidos em Fe₃O₄. Caso FeO, a 900°C, fosse exposto ao mesmo gás puro composto por CO, o equilíbrio se estabeleceria para uma razão $\frac{CO_2}{CO}$ de, aproximadamente, 0,44, o que denota a menor quantidade de FeO convertida em Fe, se comparada à

reação da Eq.(8). Além disso, deveria haver um suprimento de CO que não deixasse que essa razão de equilíbrio se estabelecesse até a total conversão do FeO. [12] [13]

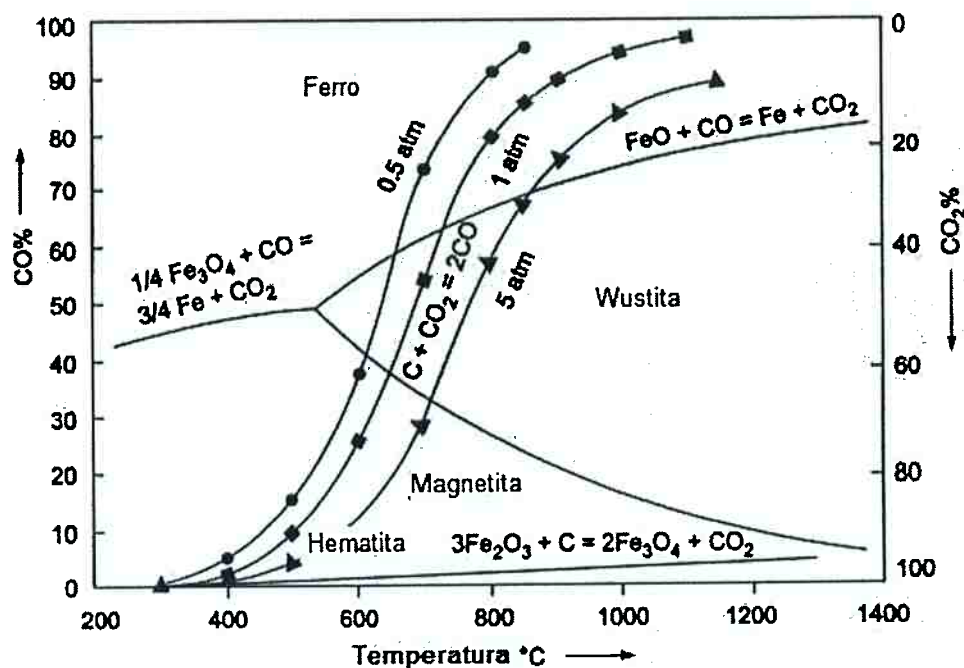


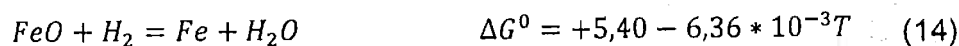
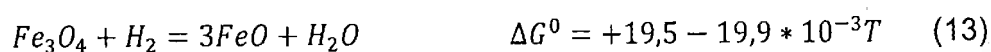
Figura 10 - Campos de estabilidade dos óxidos de ferro e de ferro metálico, em função da temperatura e das porcentagens de CO e CO₂. [3]

Note como a transformação da hematita em magnetita, no gráfico da Figura 10, não necessita de teores de CO maiores que 10% na atmosfera para temperaturas de até 1300°C. Porém, o mesmo não se repete para o equilíbrio Fe/FeO. A atmosfera tem que ser muito mais rica em CO para que a redução possa ocorrer.

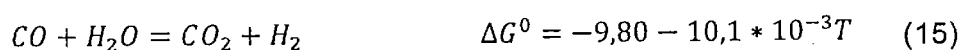
2.4.1.2 Redução por hidrogênio

As reações de redução dos óxidos de ferro por H₂ são similares às de redução por CO, como observado na Figura 11. Como a reação $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ é menos exotérmica que a reação $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$, as reduções dos óxidos

de ferro por H_2 são menos exotérmicas que as correspondentes reações com CO, fator que torna o H_2 um melhor redutor que o CO em altas temperaturas, como representado pelas Eqs. (12)-(14). [12] [1] As variações das energias livres de Gibbs padrão (ΔG^0) são dadas em kcal/mol.



Quando há mistura entre CO e H_2 , caso mais comum nos processos de redução, estabelecem-se dois outros equilíbrios, representados pelas equações (15) e (16). As variações das energias livres de Gibbs padrão (ΔG^0) são dadas em kcal/mol. [1]



Note pela Eq. (15) o caráter de o hidrogênio ser um melhor redutor que o CO em altas temperaturas, uma vez que o equilíbrio seria deslocado para esquerda, já que a reação é exotérmica.

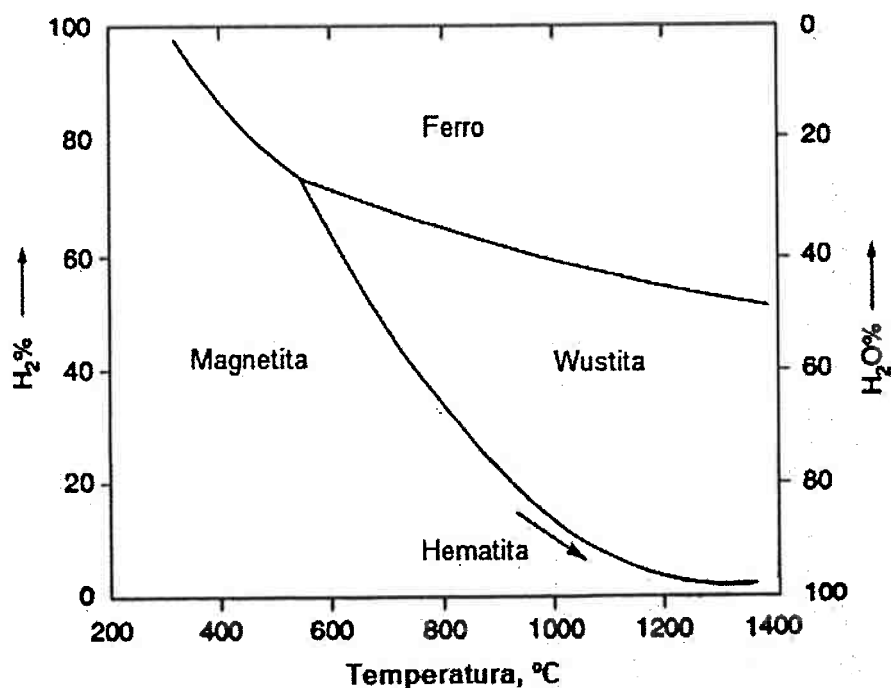


Figura 11 - Campos de estabilidade dos óxidos de ferro e de ferro metálico, em função da temperatura e das porcentagens de H₂ e H₂O. [3]

Pela observação da Figura 11, é possível notar a melhora do caráter redutivo do hidrogênio conforme o aumento da temperatura, afinal a % de H₂ na atmosfera, necessária para a redução dos óxidos de ferro, diminui conforme a temperatura aumenta. Comparando-se a Figura 10 e a Figura 11, fica ainda mais evidente que o H₂, em altas temperaturas, é melhor redutor que o CO. Ao contrário do H₂, o gráfico da Figura 10 revela uma necessidade de uma atmosfera cada vez mais rica em CO para que os óxidos de ferro sejam reduzidos, conforme a temperatura aumenta.

2.4.2 Cinética

Diferentemente da termodinâmica, a cinética das reações avalia como as transformações ocorrerão, ao invés de “se elas ocorrerão”. As reações de redução do minério de ferro, bem como as de reforma de gás natural e de gaseificação de carvão são consideradas reações heterogêneas, i.e., com a presença de mais de uma fase. A maioria das reações heterogêneas é composta por etapas características: suprimento dos reagentes/remoção dos produtos na direção do fluxo de fluido, difusão dos reagentes/produtos na superfície de reação e a reação que ocorre na interface das fases. [12]

As taxas de reação de cada etapa podem ser expressas em termos de concentração ou atividade química das moléculas envolvidas, ou no caso da reação química, constantes de reação para as ordens direta e inversa. Quando uma das taxas de reação é menor que as demais, a etapa caracterizada por essa taxa é denominada a controladora do processo. Para sistemas que envolvem reações entre sólidos e gases, as etapas controladoras do processo dependerão tanto do fluxo de gás, como da temperatura de operação. A presença de catalisadores, as condições interfaciais e a concentração dos reagentes também têm efeito direto sobre a velocidade de cada etapa. [12]

Na maioria das situações, o controle cinético reside nas etapas de difusão dos reagentes/produtos na superfície de reação ou na própria reação química. O transporte dos reagentes/produtos fora da camada limite, próxima à superfície de reação, pode ser facilmente controlado pela vazão dos fluidos. Já a difusão das moléculas pela camada limite gasosa depende de vários fatores, como a

concentração das moléculas de determinada espécie na superfície de reação e ao longe, a temperatura e os coeficientes de difusão das espécies. [12]

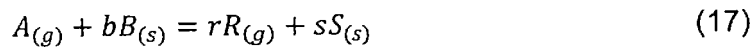
Acredita-se que a reação química, que acontece na interface entre fluido e sólido, ocorra em sítios ativos. Assim, quão maior a concentração desses sítios, maior será a taxa da reação. A reação pode ser dividida em três etapas: a primeira corresponde à adsorção dos reagentes nos sítios ativos; a segunda corresponde à reação das moléculas adsorvidas; a terceira e última etapa é relativa à dessorção dos produtos da interface de reação. As variáveis destas etapas giram em torno da concentração de espécies químicas, área interfacial e temperatura. Usualmente, ao se estudar esses tipos de mecanismos cinéticos, obtêm-se curvas empíricas que podem ser comparadas às expressões cinéticas obtidas da literatura, porém a correlação entre dados empíricos e dados teóricos pode não representar que o mecanismo assumido como controlador da reação seja de fato o verdadeiro. [12]

Vale ressaltar que o estudo do controle cinético das reações em laboratório pode não representar o controle cinético em escala industrial. Porém, conhecendo o mecanismo global, pode ser possível afetar a velocidade das reações. Por exemplo, se a reação química é a etapa controladora do processo, o aumento das vazões de fluido pouco interferirá nas taxas de reação. Porém, essas taxas podem ser alteradas pela elevação da temperatura, ou da área superficial ou até mesmo da concentração de sítios ativos pela adição de catalisadores à superfície de reação. [12]

2.4.2.1 Partículas densas [4]

A cinética das partículas densas segue o modelo do núcleo não reagido, i.e., conforme a reação acontece, a interface da reação se move da superfície externa inicial do sólido até um núcleo que ainda não reagiu. Esse modelo abrange o equacionamento dos controles cinéticos com e sem a formação de camada de cinzas, camada formada por produtos da reação fluido-sólido.

Seja a reação genérica, dada pela Eq. (17):



Considerando o controle cinético definido pela difusão de gases na camada limite gasosa em torno de uma partícula esférica, que são válidas a 1ª e a 2ª Lei de Fick, e que não há formação de camada de cinza, o tempo de conversão da partícula é dado pela seguinte equação:

$$t = \frac{\rho_B y R_0^2}{2bM_B D_A c_A} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (18)$$

onde t é o tempo de conversão da partícula sólida. ρ_B , b e M_B são a densidade, o coeficiente estequiométrico e a massa molar do componente B, respectivamente. D_A , c_A e y são o coeficiente de difusão no próprio gás (ou na mistura gasosa), a concentração e fração na mistura gasosa do gás A, respectivamente. R é o raio do núcleo não reagido e R_0 o raio inicial da partícula.

Considerando que há a formação de camada de cinza, o tempo de conversão da partícula de B, para o controle cinético de difusão na camada limite gasosa, é representado pela seguinte equação:

$$t = \frac{\rho_B R_0}{3bM_B D_A c_A} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right] \quad (19)$$

Se há formação da camada de cinza, o gás pode apresentar dificuldade de se difundir por entre o sólido formado. Assim, considerando que o controle cinético se dá pela difusão do gás na camada de cinza, o tempo de conversão da partícula é dado por:

$$t = \frac{\rho_B R_0^2}{6bM_B D_E c_A} \left[1 - 3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 + 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right] \quad (20)$$

onde D_E é o coeficiente de difusão gasosa do gás A pela camada de cinza.

Caso o controle cinético seja dado pela reação química na interface fluido-sólido, o tempo de conversão da partícula, com ou sem formação da camada de cinza, é dado pela equação a seguir:

$$t = \frac{\rho_B R_0}{bM_B D_A c_A} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right) \right] \quad (21)$$

2.4.2.2 Partículas porosas [4]

Diferentemente dos casos das partículas densas, a análise cinética em corpos porosos leva em consideração o modelo da conversão progressiva. É como se surgisse uma nova variável ao tratamento dado no tópico anterior, os poros. A partícula porosa é considerada um aglomerado de partículas densas envolvidas por uma rede de poros. Dependendo do grau de porosidade, a partícula pode ser preenchida totalmente ou parcialmente pelo fluido que irá reagir com ela. Consequentemente, a partícula inteira reage ao mesmo tempo, ou apenas um volume dela estará reagindo.

As etapas de controle cinético são as mesmas da análise em partículas densas e as equações de controle cinético por difusão, representadas pelas Eqs. (18)-(20), são válidas neste tipo de análise. O que difere entre as análises de partículas porosas e densas é o controle cinético pela reação química.

Considere novamente a Eq. (17). Se considerada uma reação lenta, o modelo da conversão progressiva propõe que toda partícula está uniformemente preenchida pelo gás A e toda partícula reage ao mesmo tempo. Levando em consideração que não há formação de camada de cinza, os poros aumentariam até que ocorresse a desintegração e consumo dos menores volumes da partícula. Utilizando do Modelo de Petersen, que considera os poros cilíndricos, uniformes e de intersecções aleatórias, a velocidade de consumo de B por volume da partícula sólida, r_B , é dada pela seguinte expressão:

$$r_B = k \left(\frac{e_0}{r_0} \right) \frac{(2G - 3\zeta)\zeta}{G - 1} c_A^n \quad (22)$$

onde k é a constante de velocidade da reação, e_0 é a porosidade inicial, r_0 o raio inicial dos poros cilíndricos, ζ é a razão entre o raio do poro no instante t e r_0 , n é uma constante obtida empiricamente, e G é uma função que depende de e_0 .

Agora se considerada uma reação química rápida, a partícula estaria parcialmente preenchida pelo gás A, e somente um volume desta partícula reage a cada instante de tempo. Além disso, considera-se que a quantidade de gás no interior da partícula é constante durante o período da reação e que não há formação de camada de cinzas. Pode-se então descrever a equação cinética baseada na velocidade de consumo de A por unidade de superfície externa, r_A , conforme a seguinte expressão:

$$r_A = \left(\frac{2kS_v D_e}{n+1} \right)^{0.5} C_A^{(n+1)/2} \quad (23)$$

onde S_v é a razão entre área superficial e volume da partícula, D_e é o coeficiente de difusão de A no sólido poroso e C_A é a concentração de A na superfície externa da partícula.

Agora considerando a formação de camada de cinzas durante um controle cinético de reação química, com reação rápida, o panorama é semelhante ao da reação rápida sem formação de camada de cinzas: a partícula é parcialmente preenchida pelo gás A. Além disso, considera-se que a difusão de A no interior de B é constante, uma vez que a porosidade da partícula é igual

no início e no final da reação, e não há uma alteração relevante de tamanho ou forma de B durante a reação. Assim, pode-se descrever a fração convertida de B, X_B , conforme a seguinte relação:

$$f_B = (1 - \zeta^{F_g}) \quad (24)$$

onde ζ representa a razão entre a distância do centro do grão até a interface da reação e o raio do grão. F_g é o fator de forma do grão.

Caso a reação seja lenta com formação de camada de cinza, o modelo cinético é idêntico ao modelo de controle cinético pela reação química da partícula densa com formação de camada de cinza, representado pela Eq. (21).

2.4.2.3 Cinética dos processos de redução direta

O estudo da cinética das reações envolvidas nos processos de redução direta é um dos mais antigos na literatura científica, tendo sido realizado em várias partes do globo, conforme a demanda para a produção de ferro.

Ao longo dos anos, diversas variáveis como temperatura, composição dos gases de redução, qualidade e granulometria dos minérios, grau de redução das partículas, pressão foram testadas no intuito de se atribuir o modelo cinético mais adequado a cada específica situação. Fato é que, em todos os casos, a cinética dos processos de redução direta é baseada em modelos de controle por difusão gasosa nas camadas porosas de ferro, controle por reação química na superfície entre hematita e wustita, controle por reação química com formação de subprodutos (camada de cinzas), ou um controle misto, que envolva tanto a difusão dos reagentes/produtos, quanto às reações químicas em si. [15] [16] [17]

Turkdogan e Vinters [15], que em seus estudos de redução de minério de ferro, com diferentes granulometrias (de 0,35 a 15mm) e composição química de 96 +/- 2% de Fe_2O_3 , 1-2% de FeO , 1-3% de SiO_2 e <1% de outros óxidos (CaO , MgO e MnO), identificaram três possíveis mecanismos básicos para redução dos óxidos de ferro: reação química uniforme, que prevalece para granulometrias mais finas (até 4mm) e baixas temperaturas, em que a difusão dos gases pelas camadas porosas dos óxidos não é um fator limitante, com representação matemática igual a equação de controle cinético de 1ª ordem apresentada na Tabela 2; controle misto, que é caracterizado tanto pela dificuldade dos gases difundirem até os poros que definem a superfície de reação entre ferro e wustita, quanto pela reação nesta superfície, prevalecendo nos estágios de redução iniciais de partículas de óxidos (inferior a 50% de reação) com granulometrias mais grossas (acima de 4mm, abaixo de 7mm), com definição matemática igual a equação de controle por contração volumétrica apresentada na Tabela 2; e por fim a difusão de gases nas camadas porosas de ferro, que ocorre quando a camada de ferro formada se torna suficientemente espessa a ponto de dificultar a difusão dos gases (20-30% do diâmetro da partícula), prevalecendo para partículas com granulometria superior a 7mm e em altas temperaturas com graus de redução superiores a 50%, com definição matemática igual a equação de controle cinético de difusão gasosa em sólidos porosos apresentada na Tabela 2. [15]

Já Towhidi e Szekely [18] promoveram em seus estudos reações de misturas de CO-H_2 para redução de minério de ferro, com diferentes granulometrias (de 6 a 16mm) e composição química de 67,55 de Fe, 29,37 de O, 2,68 de SiO_2 , 0,19 de CaO , 0,19 de MgO , 0,023 de (Mn+P+S), e

composições gasosas que variavam de CO puro a H₂ puro, passando por combinações de 25CO-75H₂, 50CO-50H₂ e 75CO-25H₂. Os autores concluíram que o aumento de H₂ na mistura aumenta a velocidade de conversão dos óxidos em ferro metálico. Além disso, concluíram que o controle cinético predominante nos estágios iniciais da redução, i.e. com grau de redução inferior a 50%, é por controle misto e acima de 50% até aproximadamente 90% de conversão o controle é definido pela difusão gasosa nas camadas porosas de ferro. Os autores afirmaram que o limite entre os controles, bem como o controle cinético predominante acima de 90% de conversão, não pode ser definido com clareza. [18]

A Tabela 2 apresenta alguns modelos matemáticos e seus respectivos controles cinéticos para os modelos discutidos anteriormente, bem como outros modelos cinéticos famosos encontrados na literatura.

Tabela 2 - Modelos cinéticos e suas representações matemáticas integradas. f representa a fração de redução, baseada na perda de oxigênio do minério. [5] [8]

Tipo de controle	Forma integrada [$g(f) = kt$]
Contração volumétrica	$1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}}$
Difusão – 1D	f^2
Difusão – 3D	$[1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}}]^2$
Difusão – camada porosa	$\frac{1}{2} - \frac{f}{3} - \frac{(1 - f)^{2/3}}{2}$
Reação química – ordem 0	f

Reação Química – 1ª ordem	$-\ln(1 - f)$
---------------------------	---------------

2.5 Cromatografia gasosa [20]

A cromatografia gasosa é uma técnica usada na separação de substâncias voláteis tendo como base a diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e a fase móvel.

Após a introdução da amostra em uma coluna na qual se encontra a fase estacionária, utilizam-se temperaturas convenientes, tanto no local de injeção desta quanto na coluna. Ocorre então a vaporização dessas substâncias que chegam em tempos diferentes na saída da coluna, na qual um detector percebe e quantifica as substâncias. Apesar de inconvenientes como a necessidade de utilização de substâncias voláteis e estáveis termicamente (caso contrário, deve-se utilizar um derivado, o que nem sempre é possível) e a ineficiência enquanto técnica qualitativa necessitando por vezes de técnicas auxiliares nesse quesito, a técnica possui vantagens como grande poder de resolução e sensibilidade, que permite usar uma amostra de pequena quantidade.

Em relação à fase estacionária sólida pode-se dizer que, através da utilização como fase estacionária de um sólido finamente dividido e constituído de partículas de diâmetros regulares, as substâncias são separadas por meio da adsorção físico-química. Deve-se ressaltar que os adsorventes usados são principalmente polímeros porosos.

Detectores por condutividade térmica possuem resposta universal que são sensíveis à concentração. Isso se dá através da ideia de utilizar a

velocidade da perda de calor de um corpo quente como uma medida de composição do gás, uma vez que esta variaria conforme a composição dos gases circundantes ao corpo. Neste, filamentos de metal dentro de um bloco metálico funcionam como corpo quente e um gás de arraste com alta condutividade térmica é usado. A amostra resulta na alteração da condutividade térmica do gás circundante do filamento.

A análise quantitativa exige cuidado com as etapas de preparação de uma amostra representativa, sem perdas ou contaminações no processo, a fim de evitarem-se erros. Após o cromatograma, como indicado na Figura 12, é necessário criar uma medida relacionada à quantidade da substância da amostra que foi analisada. Isso se dá através da integração dos sinais para transformação do sinal do detector na medida.

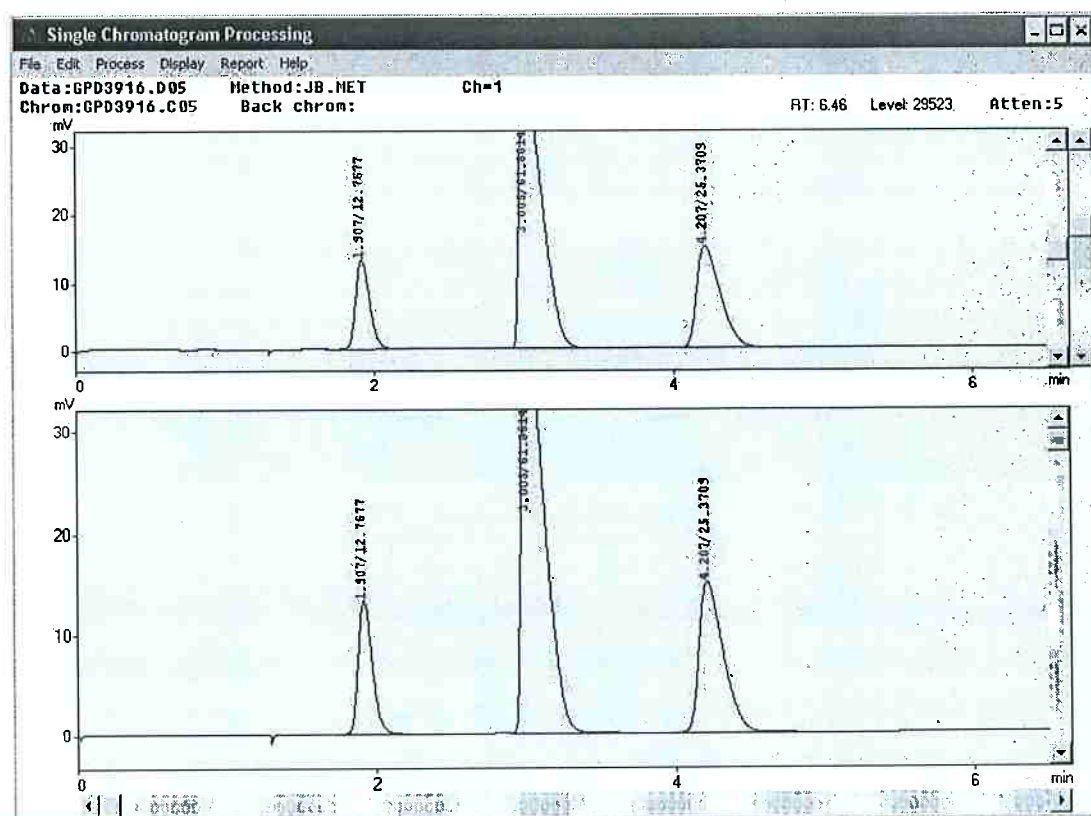


Figura 12 - Cromatograma característico do aparelho Shimadzu GC-14B, apresentado a identificação de três constituintes diferentes (representados cada um por um pico diferente) de uma mesma mistura gasosa.

Um dos principais métodos de análise das medidas obtidas por integração é a calibração externa. Este método compara a área dos picos observados com a concentração das substâncias presentes nas soluções analisadas, de modo a construir-se gráficos que relacionem área dos picos vs. concentração e assim determinar concentrações não analisadas durante a calibração. Vale ressaltar que este método é sensível a erros de injeção das soluções.

3 Objetivos

Este trabalho propõe a realizar a análise cinética das reações de redução gasosa de pelotas de minério de ferro.

4 Materiais e métodos

A Tabela 3 apresenta os principais equipamentos utilizados neste projeto, bem como seus modelos e marcas. Equipamentos auxiliares foram explicitados juntamente com a explicação sobre a função de cada equipamento.

Tabela 3 - Marcas e modelos dos principais equipamentos utilizados. Foram utilizados três modelos distintos de controladores de vazão que controlaram os gases discriminados em parênteses.

Equipamento	Marca	Modelo
Forno de Resistência	EDG	10-P
Central dos controladores de vazões	MKS	247
Controladores de vazão	MKS	(CO): 1179A53CS1BV
		(H ₂): 1179A01353CS1AV
		(CO ₂ /N ₂ /Ar): 1179A01314CS1AV
Cromatógrafo gasoso	Shimadzu	14-B
Registrador de temperatura	Yokogawa	LR4110
Seladora a vácuo	Tec Maq	AP-450
Balanço de precisão	Marte	AD-5002
Medidor de vazão global	Ritter	TG0.5/4

A Figura 13 apresenta uma representação simplificada do arranjo experimental, identificando os principais componentes do mesmo, bem como o fluxo de gases que o permeia.

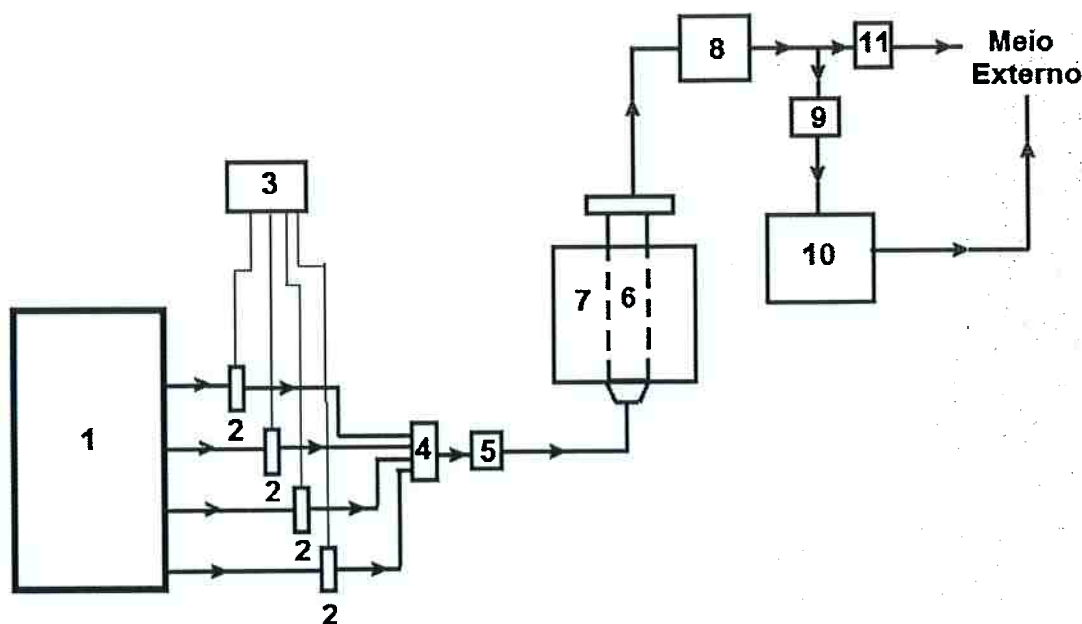


Figura 13 - Estrutura simplificada da montagem experimental. As linhas com setas representam o sentido dos gases dentro do sistema. As linhas contínuas mais finas representam as ligações elétricas entre os controladores de vazão e a central dos controladores de vazão. 1) Reservatório dos cilindros de gases; 2) Controladores de vazão; 3) Central dos controladores de vazão; 4) Misturador de gases; 5) Manômetro; 6) Retorta metálica; 7) Forno de resistências; 8) bomba de vácuo; 9) válvula tipo agulha; 10) Cromatógrafo gasoso; 11) válvula tipo registro.

A Figura 14 apresenta um croqui do conjunto formado pelo forno (caixa quadrada) e pela retorta metálica de aço inoxidável, utilizado para redução de pelotas de minério de ferro. Na figura não estão representadas as resistências do forno, compostas de dissiliceto de molibdênio, assim como a grelha que sustenta as pelotas que possui diâmetro de 15 cm e furos de diâmetro de 50 mm. A vareta central ligada à tampa da retorta foi por onde se controlou a altura da grelha e era oca de forma a possibilitar a inserção de um termopar na zona quente da retorta. Já a vareta mais longe do centro da tampa representa o tubo coletor de gases da retorta.

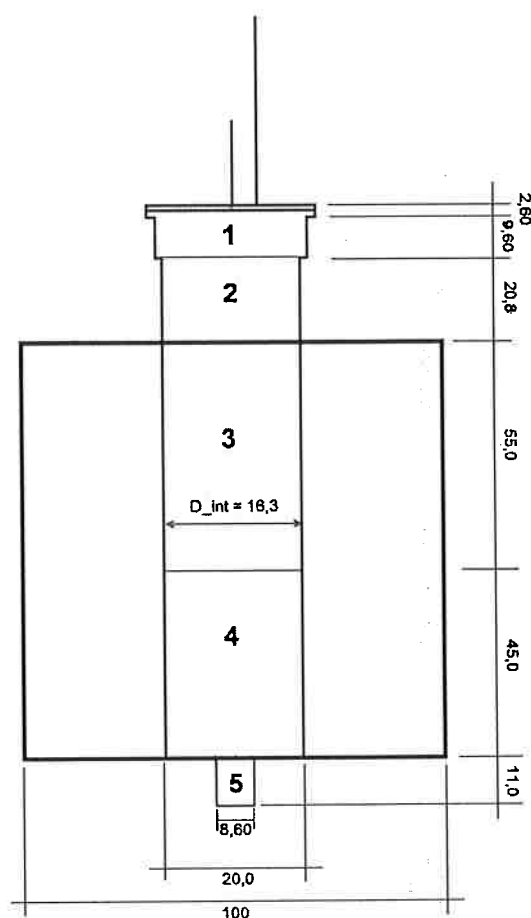


Figura 14 - Croqui da seção do conjunto forno + retorta. As dimensões são apresentadas em centímetros. Regiões: 1 - Camisa d'água; 2 - Juntamente com a região 1, compõe a zona fria da retorta; 3 - zona quente da retorta; 4 e 5 - regiões preenchidas por grãos de alumina.

As pelotas utilizadas como estudo da redução foram preparadas em discos de pelletização de 1,2 metros de diâmetro e possuem composição química, antes da queima, conforme a Tabela 4. As pelotas possuem granulometria entre 9 e 16 mm.

Tabela 4 - Composição química das pelotas como recebidas.

Espécie química	Porcentagem mássica (%)
SiO ₂	1,71
Al ₂ O ₃	0,520
FeO	1,07
Fe ₂ O ₃	93,4

MgO	0,130
CaO	1,05
K ₂ O	0,00400
H ₂ O	0,00300
P	0,0500
TiO ₂	0,00300
PPC	0,960
Carbono	1,10
<i>Total</i>	100

As pelotas foram posteriormente secas a 150°C por 24 horas e queimadas por uma hora a 1200°C com auxílio de um forno de resistência de marca GRION.

As condições de operação do cromatógrafo gasoso (GC) estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso.

Temperatura da coluna	60°C
Temperatura do injetor	120°C
Temperatura do detector	150°C
Temperatura do TCD	150°C
Polaridade	Negativa
Corrente	60 mA
Gás de arraste	Argônio ultra puro
Vazão do gás de arraste	30-35 mL/min
Vazão do gás a ser analisado	35-45 mL/min

Para que houvesse um controle adequado das vazões dos gases utilizados nos ensaios realizados, foi necessário ajustar fatores de escala na central dos controladores de vazões (CCV) que dependem das propriedades físicas dos gases como a densidade, difusividade e condutividade térmica. Além disso, a vazão máxima que cada controlador de vazão (CV) era capaz de ajustar

e a temperatura no ambiente de trabalho também influenciam no fator de escala. Esses fatores de escala estão discriminados na Tabela 6.

Tabela 6 - Fatores de escala de acordo com o tipo de gás e a vazão máxima permitida pelo controlador de vazão.

Gás	Máxima vazão (L/min)	Fator de escala
H ₂	5	55
H ₂	10	110
CO	5	55
N ₂	5	55
CO ₂	5	76

4.1 Procedimentos pré-ensaios

Inicialmente, desenvolveram-se curvas de calibração para cada gás relevante ao processo de redução direta. As curvas foram construídas através de análises cromatográficas, relacionando as áreas dos picos de cada gás e suas concentrações. As concentrações foram controladas por ajustes manuais na CCV, que envia sinais elétricos aos CV's, que por sua vez respondem com aumento ou diminuição das vazões do gás ao qual estão controlando em cada linha. Em primeiro momento, experimentaram-se duas misturas gasosas vez promovidas por gases de alta pureza (acima de 99,5) controlados a partir da CCV, que foram injetados em um misturador gasoso de aço inox e a mistura resultante conduzida ao CG, contendo 4H₂-10CO₂-86N₂ (vazão de 5 L/min) e 14CO₂-25CO-61N₂ (vazão de 3 L/min. Além destas, outras misturas com diferentes composições foram utilizadas para traçar as curvas de calibração dos gases separadamente. Para tanto, utilizou-se de um critério de promover a calibração de cada gás utilizando misturas binárias do gás a ser calibrado + N₂, variando entre as composições 25-75%, 50-50% e 75-25%.

As vazões utilizadas variaram entre 3 e 5 L/min pelo fato de tentar minimizar o erro da CCV, que consegue estabelecer vazões mínimas de 50 ml/min e máximas de 5 L/min. Assim, quando há um componente com baixa concentração, tentou-se maximizar sua vazão para que as análises não fossem comprometidas pelos erros CCV. Apenas durante os ensaios de redução pode-se utilizar de um CV que controlasse uma vazão de até 10 L/min.

Análises de uma mistura padrão composta de $4\text{H}_2-10\text{CO}_2-25\text{CO}-61\text{N}_2$, com vazão de 5 L/min, foram realizadas para validar as curvas de calibração, bem como para dimensionar o erro resultante do controle promovido pelo conjunto CV's + CCV.

Uma maneira alternativa para verificação dos erros dos CV's e da CCV foi a utilização de um medidor de vazão global (MVG) em cada linha de gás. Vale ressaltar que o medidor de vazão global possuía a limitação de analisar vazões de até 1L/min, portanto, não foi possível verificar o erro dos equipamentos para as vazões comumente utilizadas nos ensaios, que superavam 1L/min.

Antes do início dos ensaios, analisou-se através do CG a composição dos gases utilizados na redução das pelotas. Ademais, promoveram-se ensaios de redução com diferentes vazões para a mesma mistura de redução de modo a obter uma vazão global capaz de suprimir o efeito de controle cinético por difusão na camada limite gasosa, fato que se ocorresse comprometeria a análise cinética como um todo. A temperatura escolhida para a análise da vazão "ideal" corresponde à menor temperatura de estudo da cinética, no caso deste trabalho, 800°C, pois assim a difusividade dos gases teria um menor efeito sobre os resultados.

Com o auxílio das curvas de calibração, foi possível determinar as concentrações dos gases de saída da redução e estabelecer balanços de massa que permitissem a análise cinética das reações. Porém, pelo fato das análises terem sido discretas, isto é, os gases foram analisados a cada oito minutos, a concentração estabelecida para os cálculos do balanço de massa são médias entre as concentrações do intervalo analisado, n , e do intervalo analisado logo anteriormente, $n-1$. Esse método foi adotado com o intuito de minimizar o efeito de descontinuidade das análises.

O balanço de massa de cada ensaio foi baseado nas seguintes equações:

$$V_{saída} = \frac{V_{entrada} \cdot \%N_{2,entrada}}{\%N_{2,saída}} \quad (25)$$

onde $V_{entrada}$ e $V_{saída}$ são as vazões globais de entrada e saída do sistema, dadas em litros/minuto, respectivamente. $\%N_{2,entrada}$ e $\%N_{2,saída}$ referem-se as concentrações de N_2 nos gases de entrada e saída do sistema, respectivamente.

$$V_{H_2O} = \frac{V_{entrada} \cdot \%H_{2,entrada} - V_{saída} \cdot \%H_{2,saída}}{100} \quad (26)$$

onde V_{H_2O} é a vazão de H_2O , dada em litros/minuto, presente nos gases de saída da retorta. $\%H_{2,entrada}$ e $\%H_{2,saída}$ referem-se às concentrações de H_2 nos gases de entrada e saída do sistema, respectivamente.

$$\Delta O = \left[\frac{V_{saída}}{100} (\%CO_{2,saída} * 32 + \%CO_{saída} * 16) + V_{H_2O} * 16 - \frac{V_{entrada}}{100} (\%CO_{2,entrada} * 32 + \%CO_{entrada} * 16) \right] * \frac{t_{intervalo}}{V_{molar}} \quad (27)$$

onde ΔO é a diferença de massa de oxigênio calculada a cada análise cromatográfica, dada em gramas. $\%CO_{entrada}$ e $\%CO_{saída}$ referem-se as concentrações de CO nos gases de entrada e saída do sistema, respectivamente. $\%CO_{2,entrada}$ e $\%CO_{2,saída}$ referem-se as concentrações de CO_2 nos gases de entrada e saída do sistema, respectivamente. V_{molar} é o volume molar dos gases calculado nas condições de trabalho, dado em litros/mol. $t_{intervalo}$ é o tempo entre uma análise válida e a anterior, dado em minutos.

$$GR (\%) = \frac{\Delta O * 100}{O_{pelotas}} \quad (28)$$

onde GR é o grau de redução e $O_{pelotas}$ é a quantidade de oxigênio ligado ao ferro nas pelotas queimadas, dado em gramas.

A quantidade de carbono absorvida pelas pelotas, fenômeno representado pelas reações descritas nas Equações (11) e (16), e o inverso da reação representada na Equação ((7)), foi estimada a partir da reação representada pela Equação (29).

$$C_{abs} = [V_{saída}(\%CO_{2,saída} + \%CO_{saída}) - V_{entrada}(\%CO_{2,entrada} + \%CO_{entrada})] * \frac{12 * t_{intervalo}}{V_{molar} * 100} \quad (29)$$

onde C_{abs} é a quantidade de carbono absorvida pelas pelotas, dada em gramas.

4.2 Preparação dos ensaios

Primeiramente, mediu-se a massa de pelotas com o auxílio de uma balança de precisão. Depois de determinada a massa inicial de pelotas, as

mesmas foram dispostas na grelha acoplada à tampa da retorta de maneira a formar uma camada única que preenchesse toda a superfície da grelha. A retorta foi então fechada e os espaços entre a superfície superior do forno e a retorta foram preenchidos com lã de vidro, um isolante térmico capaz de evitar que o calor se dissipasse do interior de sua câmara.

Antes que o forno fosse ligado para aquecimento, promoveu-se, através de vácuo e vazões de argônio, uma atmosfera inerte às pelotas, que permaneceram na zona fria da retorta durante o aquecimento do forno. A temperatura dentro do aparelho foi controlada por um termopar, tipo S, enquanto a temperatura das pelotas foi acompanhada com auxílio de um termopar do tipo K e o registrador de temperaturas.

Quando o forno atingiu a temperatura desejada, as pelotas eram então abaixadas até a zona quente da retorta, juntamente com o tubo coletor de gases. A partir deste momento, promoveu-se a passagem de argônio puro até que fosse verificado pelo cromatógrafo gasoso que não havia nenhum resquício de outras substâncias no sistema. Quando constatada a ausência de substâncias que não argônio, o ensaio de redução foi iniciado.

4.3 Ensaios de redução

A mistura de gases da redução, composta de 70H_2 - 20CO - 10N_2 , foi injetada por baixo da retorta, de modo a simular os processos mais comuns de redução direta, em que os gases são alimentados aos reatores por baixo, enquanto o minério é alimentado por cima.

Os gases de saída foram conduzidos por mangueiras até o CG, que determinou a composição destes gases, possibilitando os cálculos de balanço de massa e, conseqüentemente, a análise cinética.

Mesmo após os resultados apresentarem a conclusão do processo de redução, as pelotas foram mantidas sob a passagem da mistura de redução para assegurar que os erros dos aparelhos envolvidos não implicassem em pelotas com menos de 100% de grau de redução. Passado esse tempo, aplicou-se uma vazão de argônio puro para purgar o sistema, novamente auxiliado pelas análises do CG. Assim, quando o sistema apresentou-se isento de outras substâncias, o forno foi desligado e as mantas térmicas removidas para que o conjunto forno+retorta resfriasse. Já as pelotas foram erguidas até a zona fria da retorta e mantidas em atmosfera inerte de argônio até que o sistema resfriasse.

Quando as pelotas atingiram a uma temperatura abaixo de 100°C, foram retiradas da retorta, novamente submetidas a análise de massa em balança de precisão para registro da perda de massa, e embaladas à vácuo com o auxílio da seladora à vácuo.

Amostras dos ensaios, bem como das pelotas queimadas, foram encaminhadas a análises de teor de carbono e porosidade.

5 Resultados e discussão

A Figura 15 apresenta as curvas de calibração obtidas com auxílio do CG.

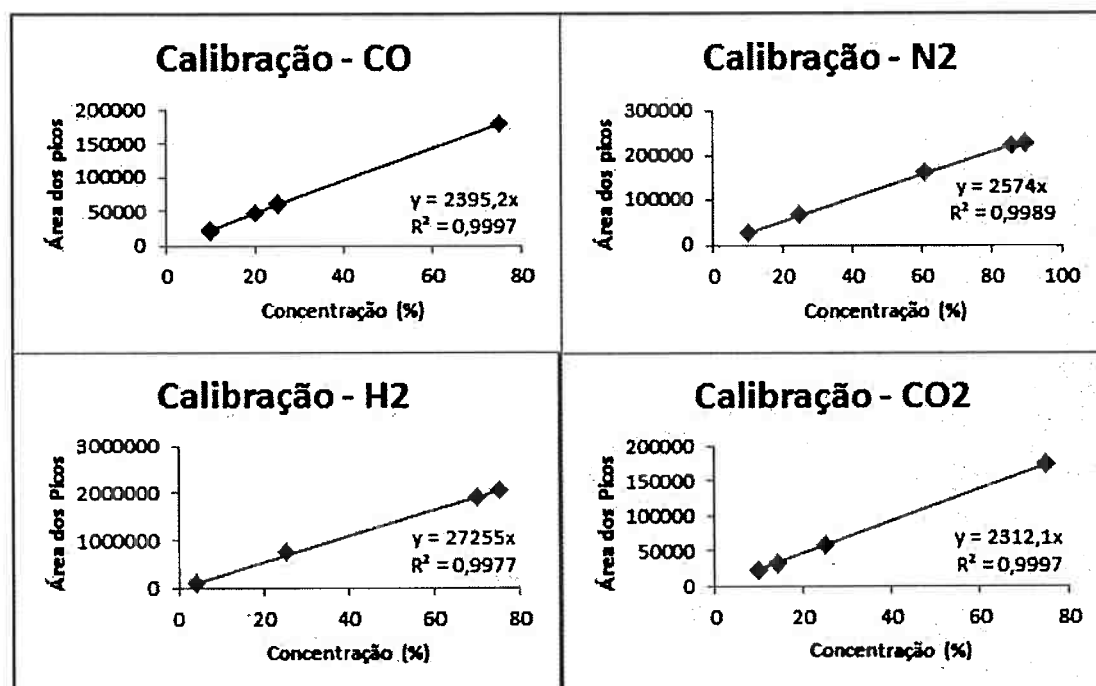


Figura 15 - Curvas de calibração dos gases CO, N₂, H₂ e CO₂ obtidas por cromatografia gasosa.

Nota-se pela análise das curvas de calibração que as equações de reta obtida tiveram boa conformidade com os pontos levantados, visto o valor de R^2 próximo de 1. Ademais, é possível notar que a sensibilidade do cromatógrafo aumenta à medida que a diferença entre as massas moleculares do gás analisado e do gás de arraste (Ar) aumenta como visto na comparação entre o H₂ e CO₂, maior e menor diferença de massa molecular em relação ao Ar, respectivamente, no qual o primeiro apresenta áreas de picos com uma ordem de grandeza maior em relação ao segundo.

A Tabela 7 apresenta os valores das médias das áreas dos picos obtidos pela análise de uma mistura de gases padrão (4H₂-10CO₂-25CO-61N₂), seus desvios padrões, relação desvio padrão e média, bem como as concentrações calculadas a partir das curvas de calibração e seus erros relativos.

Tabela 7 - Correlação entre os picos obtidos por cromatografia gasosa e as curvas de calibração, para uma mistura padrão 4H₂-10CO₂-25CO-61N₂.

Tipo de gás	CO ₂	H ₂	N ₂	CO
Médias	19913	131890	161147	61826
Desvio Padrão	296	602	739	585
Desvio Padrão/Média (%)	1,48	0,457	0,459	0,946
Concentração calculada (%)	8,61	4,84	62,6	25,8
Erro relativo (%)	-13,9	21,0	2,63	3,25

Pela observação da Tabela 7 é possível notar que as curvas de calibração estão bem ajustadas para o CO e N₂ em suas respectivas concentrações. Já CO₂ e H₂ apresentaram erros relativos à composição real superiores a 10% para estas concentrações. A discrepância do CO₂ pode ser relacionada à diferença de massa em relação ao argônio utilizado como gás de arraste, fator que diminui a sensibilidade de detecção do CO₂. Já o H₂, que deveria ter a maior sensibilidade de detecção, fruto da maior diferença de massa molecular em relação ao Ar, apresenta o maior erro entre os gases analisados. Este erro relativo alto, superior a 20%, possui alta influência do MKS, que possui dificuldades em controlar vazões baixas (no caso, utilizou-se o equivalente a 200 mL/min de H₂). Porém, é notável que o erro absoluto da concentração estimada para o H₂ é inferior a 1%, fator que diminui a importância do erro relativo. A ausência de outras misturas padrões não permite que uma validação mais completa das curvas de calibração.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos testes de vazões dos diferentes canais da CCV utilizando o MVG.

Tabela 8 - Vazões registradas pelo medidor de vazões global em função do canal da central de controle de vazão e o tipo de gás utilizado em cada linha. (1): controlador de vazões de até 5 L/min; (2): controlador de vazões de até 10 L/min.

Gás	Canal CCV	Vazão CCV (L/min)	Vazão MVG (L/min)	Erro relativo	
CO	1	0,100	0,095-0,105	-5,00	5,00
		0,500	0,525-0,558	5,00	11,7

N ₂	2	0,100	0,125-0,138	25,0	38,3
		0,500	0,555-0,585	11,0	17,0
H ₂ ⁽¹⁾	3	0,100	0,125-0,130	25,0	30,0
		0,490	0,575-0,608	17,3	24,1
H ₂ ⁽²⁾	3	0,100	0,090-0,100	-10,0	0,00
		0,500	0,560-0,610	12,0	22,0

Pela análise da Tabela 8 nota-se que o CV de H₂, com capacidade de vazões de até 5 L/min, apresenta a maior discrepância entre o valor de vazão ajustado na CCV e o que foi lido pelo MVG. Assim, o CV que controla essa linha de gás não foi utilizado nos ensaios.

A utilização destes erros observados como erro da CCV é importante para as discussões sobre os demais resultados a serem observados, visto que se tem uma noção da grandeza dos erros. Porém, vale ressaltar que a limitação da MVG em analisar vazões de até 1 L/min talvez resulte em um erro da CCV não muito preciso, uma vez que tende a ser menor a medida que vazões maiores são utilizadas.

O gráfico da Figura 16 apresenta curvas de redução em função de diferentes vazões, para uma mesma temperatura (800°C), a fim de se determinar a vazão mínima que garanta alimentação adequada dos reagentes de redução sem que haja influência da difusão destes reagentes pela camada limite formada na superfície das pelotas.

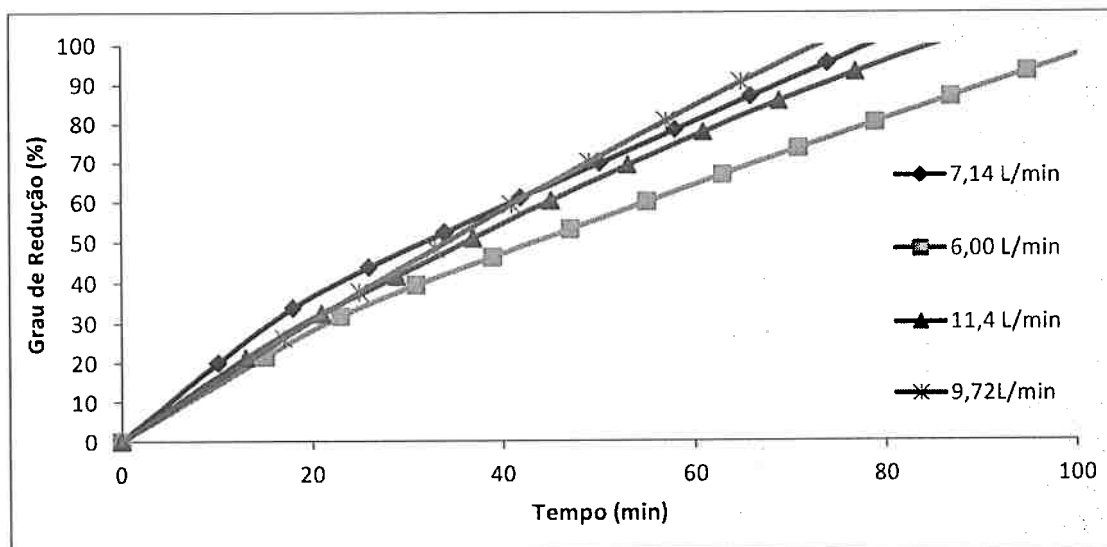


Figura 16 - Grau de redução das pelotas em função da vazão da mistura de entrada (70H₂-20CO-10N₂), a 800°C.

Observe que há uma diferença grande entre a curva de redução para uma vazão de 6 litros/min e as curvas com outras vazões, porém a diferença cai consideravelmente quando a vazão utilizada é superior a 7 litros/min, o que sugere que a partir deste valor pode-se mitigar o efeito da difusão dos reagentes pela camada limite gasosa. Note também que a uma vazão de 11,4 litros/min houve um decréscimo da cinética da reação, se comparadas às curvas de redução com 7,14 L/min e 9,72 litros/min. Esse efeito pode ser fruto de um decréscimo da temperatura pela elevada convecção de gás. Assim, decidiu-se utilizar nos experimentos de redução a diferentes temperaturas uma vazão de 10 litros/min.

O gráfico da Figura 17 mostra as razões $\frac{H_2}{H_2+H_2O}$ e $\frac{CO}{CO+CO_2}$ ao longo do ensaio de redução a 800°C, para uma vazão da mistura de entrada de 9,74 L/min.

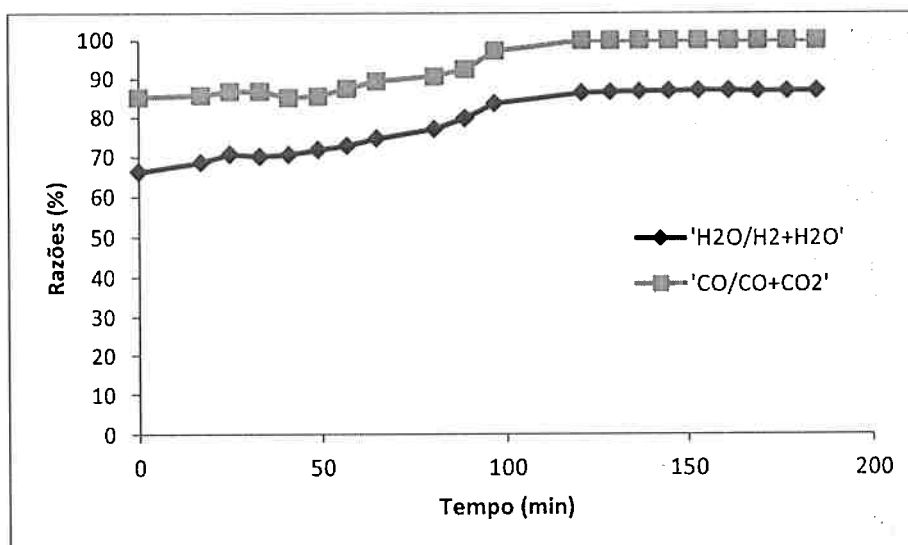


Figura 17 - Razões $H_2/(H_2+H_2O)$ e $CO/(CO+CO_2)$ em função do tempo, para redução direta promovida a $800^\circ C$ e com vazão de entrada dos gases redutores de $9,74 \text{ L/min}$.

Comparando-se os valores obtidos experimentalmente das razões $\frac{H_2}{H_2+H_2O}$ e $\frac{CO}{CO+CO_2}$ com os dados dos gráficos da Figura 10 e da Figura 11, nota-se que, com exceção do primeiro ponto da curva que representa a razão $\frac{H_2}{H_2+H_2O}$, todos os pontos das curvas estão acima do equilíbrio estabelecido a $800^\circ C$ para conversão de FeO em ferro metálico. Assim, a ideia do uso de uma vazão de entrada dos gases redutores de 10 litros/min torna-se mais forte, uma vez que pela análise da Figura 17, não resta dúvidas que com esta vazão não há problemas de alimentação dos reagentes às frentes de reação do processo.

A Tabela 9 apresenta os valores médios das áreas dos picos obtidas pelo CG e as correspondentes concentrações calculadas através das curvas de calibração para a mistura utilizada nos ensaios de redução ($70H_2-20CO-10N_2$).

Tabela 9 - Áreas dos picos indetificados por cromatografia gasosa, concentrações calculadas a partir das curvas de calibração e seus respectivos erros relativos para uma mistura gasosa de composição 70H₂-20CO-10N₂.

	H ₂	N ₂	CO	Total
Área dos Picos	1887974	26952	48031	-
Desvio Padrão das Áreas/Média (%)	0,1989	0,4272	1,639	-
Concentrações calculadas (%)	69,27	10,47	20,05	99,79
Desvio Padrão das Concentrações/Média (%)	0,1989	0,4272	1,639	0,4601

Note que as concentrações calculadas pelas curvas de calibração obtiveram um ajuste adequado em relação à composição gasosa promovida pela CCV, apesar dos erros explícitos na Tabela 7 e na Tabela 8, o que sugere que o sistema CCV + CG é capaz de promover uma mistura gasosa com uma boa precisão e também analisa-la de forma adequada.

A Figura 18 apresenta a comparação macroscópica entre pelotas queimadas e pelotas reduzidas a 1000°C.



Figura 18 - Comparação entre pelotas queimadas (à esquerda) e pelotas reduzidas à 1000°C (à direita).

Observe através da Figura 18 como as pelotas após a redução perdem a coloração rubra negra e assumem um tom cinzento, além de apresentarem

diversas fissuras, que provavelmente foram formadas durante a transformação da hematita em magnetita, pois estas fases possuem estrutura atômica diferentes, provocando rachaduras macroscópicas conforme a segunda cresce enquanto a primeira é consumida.

A Tabela 10 apresenta os graus de porosidade das pelotas queimadas e das pelotas reduzidas.

Tabela 10 - Grau de porosidade das pelotas queimadas e reduzidas.

Tipo de Pelota	Porosidade (%)	Desvio padrão (%)
Queimada	42,56	1,43
Reduzida a 800°C	71,72	1,72
Reduzida a 850°C	73,20	2,36
Reduzida a 900°C	70,04	0,56
Reduzida a 950°C	70,44	1,33
Reduzida a 1000°C	71,66	1,25

Note como a porosidade evoluiu da faixa de 40% das pelotas queimadas para a faixa de 70% das pelotas reduzidas. Este resultado é esperado, uma vez que as pelotas reduzidas sofreram considerável perda de massa, restando apenas vazios onde antes havia matéria.

A Figura 19 apresenta o gráfico de grau de redução em função do tempo de reação em diferentes temperaturas.

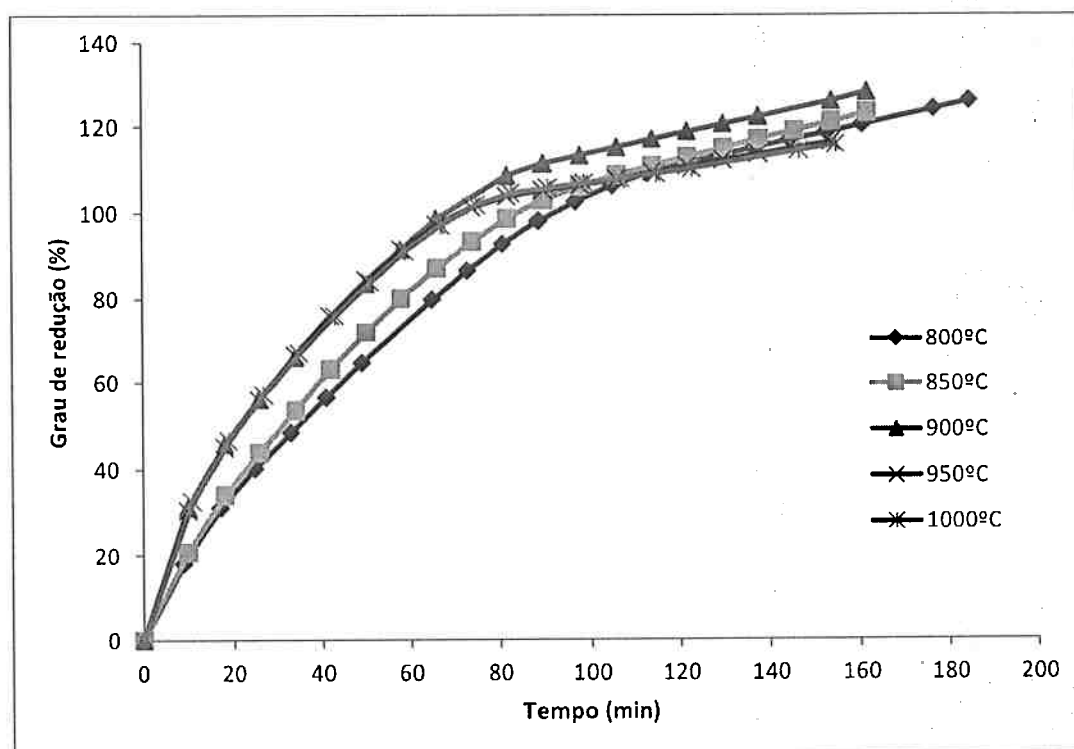


Figura 19 - Grau de redução em função do tempo para diversas temperaturas de redução através da mistura $70\text{H}_2\text{-}20\text{CO-}10\text{N}_2$.

Observe que as curvas apresentadas na Figura 19 possuem praticamente a mesma tendência em relação ao tempo, além de não apresentarem diferenças significativas em relação aos valores de grau de redução em função do tempo, algo que não é esperado, uma vez que as diferentes temperaturas deveriam resultar em diferentes tempos de reação. Além disso, as curvas de 900°C, 950°C e 1000° apresentam valores tão próximos de grau de redução que elas praticamente se sobrepõem.

Ademais, pela análise da Figura 19, pode-se notar que os graus de redução ultrapassam os 100% e não pareciam tender a um patamar, como se a redução pudesse ser prolongada infinitamente.

A Tabela 11 traz os dados de massa inicial das pelotas e suas respectivas perdas de massa para cada ensaio de redução.

Tabela 11 - Massa inicial das pelotas e suas respectivas perdas de massa, para cada ensaio de redução.

Ensaio	Massa inicial (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
Redução a 800°C	381,6	112,43	29,5
Redução a 850°C	380,3	112,27	29,5
Redução a 900°C	362,5	109,35	30,2
Redução a 950°C	365,6	104,28	28,5
Redução a 1000°C	381,2	109,5	28,7

Considerando que as pelotas, após queima, tinham um teor de oxigênio ligado ao ferro de, aproximadamente, 28,3%, todos os ensaios atingiram os 100% de redução. Considerando o valor de 28,3% de perda de massa como 100% de redução, o maior valor de grau de redução que seria lido corretamente é de 107%, valor este que foi superado em todas as curvas levantadas com o auxílio da cromatografia gasosa.

Para que seja possível realizar a análise cinética sobre as curvas obtidas experimentalmente é necessário normalizá-las, conforme apresentado na Figura 20. O ponto utilizado para normalização é relacionado com a última medida de concentrações obtida pelo CG, de tal forma que os valores de grau de redução não ultrapassem os 100%.

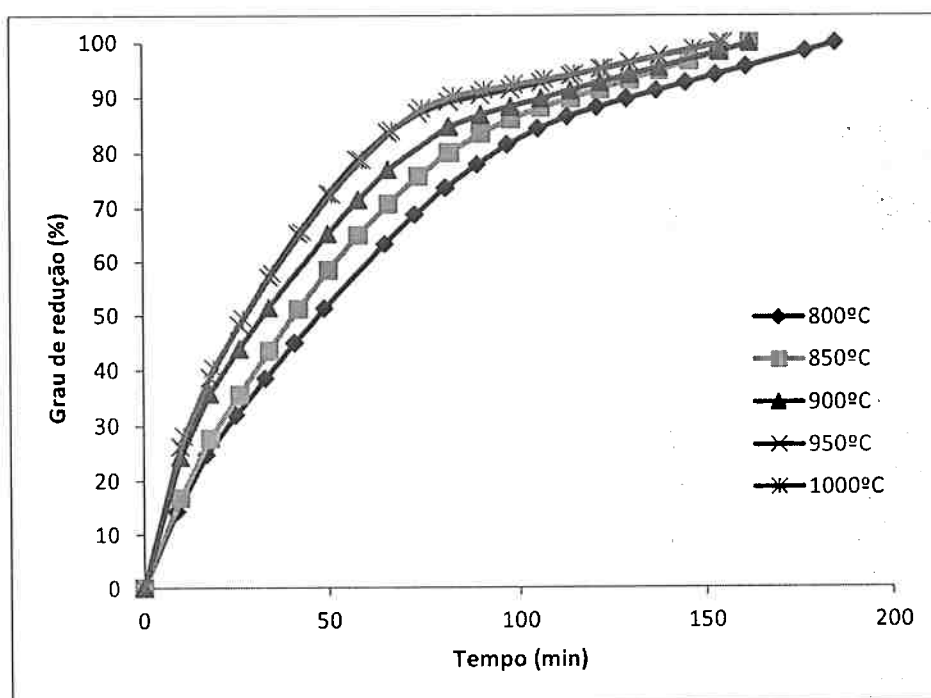


Figura 20 - Grau de redução normalizado em função do tempo para diversas temperaturas de redução através da mistura $70\text{H}_2\text{-}20\text{CO-}10\text{N}_2$.

Observe como as curvas da Figura 20 conseguem apresentar valores um pouco mais distintos para cada temperatura de redução, quando comparadas às curvas da Figura 19. Porém, ainda há comportamentos anômalos, como a sobreposição das curvas de 950 e 1000°C, além dos tempos para que se atinja 100% de redução serem praticamente os mesmos das curvas de 850°C a 1000°C.

A Figura 21 apresenta as curvas de fração de redução normalizada em função do tempo reduzido (tempo/tempo necessário para obtenção de 50% de redução) para diferentes temperaturas e em comparação com os modelos cinéticos apresentados na Tabela 2.

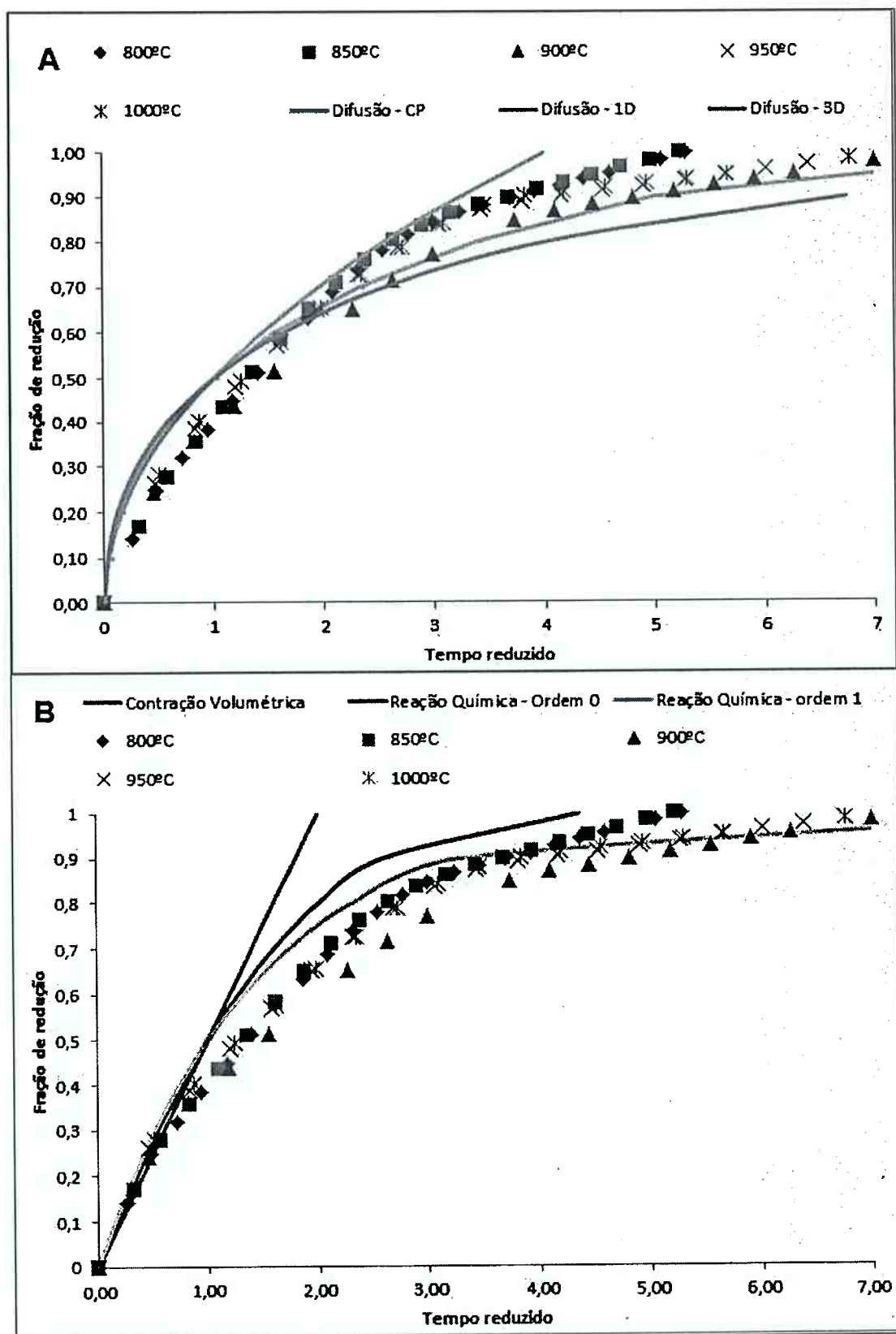


Figura 21 - Comparação entre as curvas de redução obtidas experimentalmente, e posteriormente normalizadas, com os modelos cinéticos apresentados na Tabela 1, através do método do tempo reduzido. A: comparação com os modelos de nucleação e difusão. B: comparação com os modelos de contração volumétrica e reação química.

Pela análise dos gráficos da Figura 21, observa-se que não há um ajuste razoável das curvas obtidas experimentalmente, e posteriormente normalizadas, com os modelos cinéticos propostos na Tabela 2. Além disso, existe o comportamento anômalo das curvas de 800 e 850°C apresentarem uma velocidade maior de conversão das pelotas, se comparado às curvas em outras temperaturas. A curva que parece melhor representar a tendência das curvas de fração vs. tempo reduzido, obtidas experimentalmente e posteriormente tratadas e normalizadas, é a que descreve o modelo cinético de reação química de 1ª ordem. Esta aproximação eleva a desconfiança em relação aos resultados, uma vez que o modelo cinético de reação química possui alta dependência com a temperatura.

A Figura 22 apresenta os valores calculados de $g(f) = -\ln(1 - f)$ em função do tempo de reação para cada temperatura de operação.

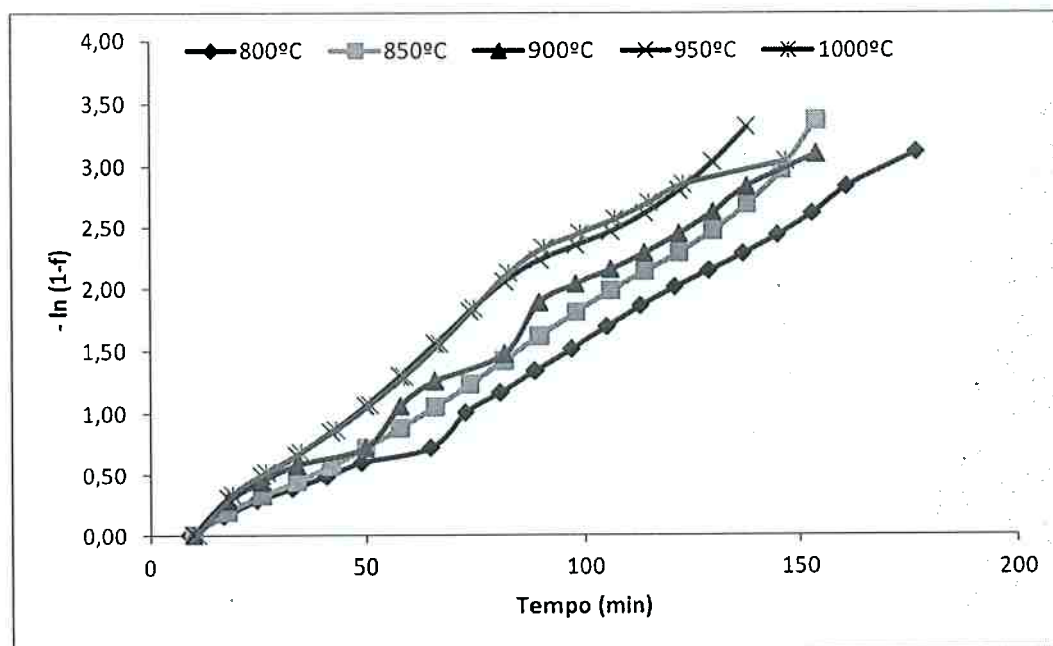


Figura 22 – Função $g(f) = -\ln(1-f) = kt$ calculada para os valores de fração de redução obtidos experimentalmente, em função do tempo, para cada temperatura de reação.

Note como as funções são oscilantes e não mantêm o comportamento de uma reta, fato que não era esperado, uma vez que se trata de constantes de velocidade. Além disso, observa-se que os valores das inclinações das retas são muito próximos.

A Tabela 12 apresenta os valores das constantes de velocidade, k , determinados para cada temperatura de redução de acordo com a expressão matemática do modelo cinético de reação química de 1ª ordem, apresentada na Tabela 2.

Tabela 12 - Constantes de velocidades, e seus respectivos desvios padrões, calculadas a partir da função $g(f) = -\ln(1-f) = kt$, para cada temperatura de redução.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade, k (s ⁻¹)	Desvio Padrão
800	2,81E-04	2,31E-05
850	3,27E-04	2,80E-05

900	3,79E-04	2,34E-05
950	4,37E-04	1,97E-05
1000	4,42E-04	2,49E-05

Note como as constantes de velocidade são bem próximas, isto é, possuem a mesma ordem de grandeza, mesmo que a temperatura dos ensaios tenha variado de 800 a 1000°C. Os valores de k são congruentes com outros encontrados na literatura. Turkdogan e Vinters [15], encontraram em seus estudos de redução de minério de ferro, com granulometria e composição química próximas a do presente trabalho, por hidrogênio puro valores de k da ordem de 10^{-4} , para temperaturas de 800 e 900°C. Já Towhidi e Szekely [18], encontraram em seus estudos de redução de minério de ferro, com granulometria e composição química próximas a do presente trabalho, por misturas de H_2 -CO valores de k da ordem de 10^{-4} , para temperaturas entre 780 e 1234°C.

A partir dos valores de k é possível estimar a energia de ativação para reação de 1ª ordem através da seguinte equação:

$$k = k_0 * \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (30)$$

onde k_0 é um fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

A Figura 21 apresenta uma curva de valores linearizados de k , descritos na Tabela 12, em função do inverso do produto entre a temperatura na qual k foi calculado (dada em Kelvin) e R como 8,314 J/mol.K.

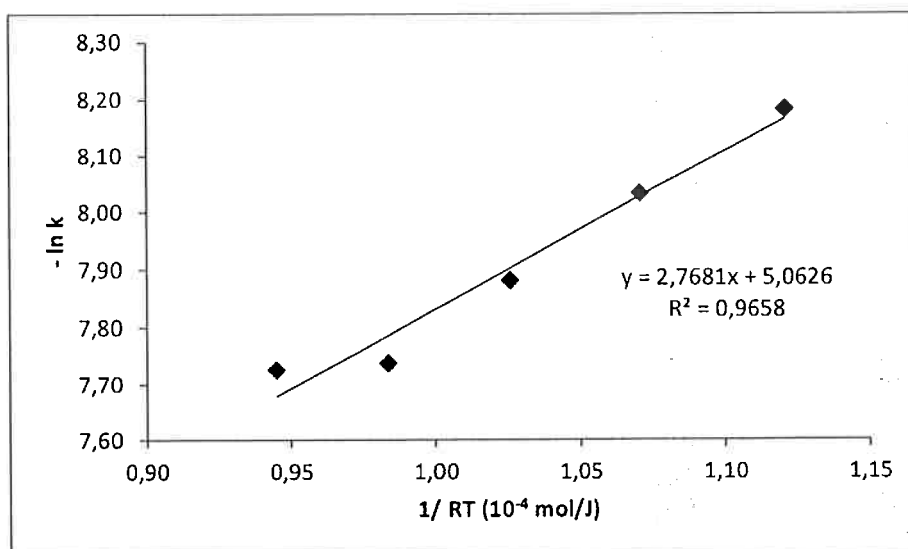


Figura 23 - Valores linearizados de k em função do inverso do produto entre temperatura e a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

Através do gráfico da Figura 23, estima-se a energia de ativação para reação de primeira ordem, através do coeficiente angular da reta. Assim, a energia de ativação estimada é de 27,7 kJ/mol, menor se comparada a outros estudos de redução direta com hidrogênio, misturas H_2 -CO e monóxido de carbono puro, em condições semelhantes do presente trabalho, que apresentaram energias de ativação próximas de 57 kJ/mol. [15] [16] [18]

A Tabela 13 apresenta os valores de carbono nas pelotas, mensurados por análise química e também pelos cálculos de balanço de massa.

Tabela 13 - Concentração de carbono (%) obtida através de análise química e estimada por balanço de massa, para diversos tipos de pelota.

Tipo de pelota	% Carbono	
	Mensurada	Estimada
Queimada	0,0195	-
Reduzida a 800°C	0,260	9,36
Reduzida a 850°C	0,120	8,06
Reduzida a 900°C	0,230	3,32
Reduzida a 950°C	0,435	3,21
Reduzida a 1000°C	0,677	0,883

Nota-se pela análise da Tabela 13 que de fato houve deposição de carbono nas pelotas. Observe também que a deposição de carbono tende a aumentar conforme a temperatura aumenta, fato inesperado uma vez que a reação de Boudouard, no sentido da deposição de C, é exotérmica, conforme visto na Equação (7). Porém, o fato mais contundente é a diferença no que foi mensurado por análises químicas e o que foi estimado, este último maior em pelo menos uma ordem de grandeza em relação ao primeiro (com exceção das pelotas reduzidas a 1000°C). Esses valores superestimados de % carbono podem ser uma evidência de que há outros fenômenos, além da redução das pelotas, acontecendo durante os experimentos e que influenciam os resultados. Além disso, carbono pode ter depositado sobre outras superfícies metálicas, como a própria retorta. A Figura 24 traz um indício de que carbono pode ter se depositado nos tubos inseridos na retorta, o que explicaria em parte a diferença entre os valores estimados e os valores obtidos experimentalmente para a concentração de carbono nas pelotas.

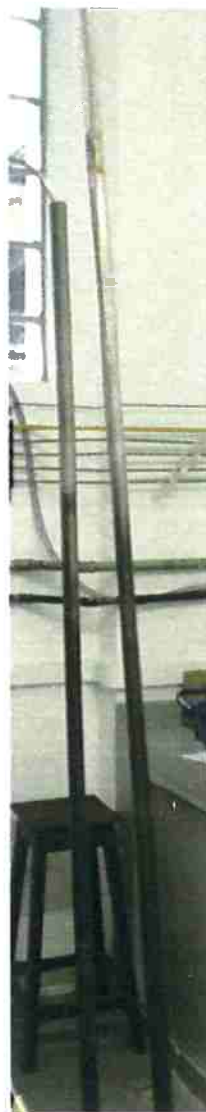


Figura 24 - Fotografia das hastes metálicas que adentram a retorta.

Observa-se na Figura 24 que há duas regiões bem distintas na haste: uma reluzente e com cor metálica, e outra fosca com cor de fuligem. Esta imagem dá base ao argumento de que o carbono pode ter sido depositado em outras superfícies metálicas que não as pelotas.

A não congruência dos resultados com outros encontrados na literatura, as relações anômalas entre temperatura e a velocidade das reações, o fato das curvas de grau de redução vs. tempo ultrapassar o grau de redução de 100% levam a questionamentos sobre as influências do método de cálculo dos

balanços de massa, a montagem experimental, a precisão e o tempo de análise do CG sobre os resultados obtidos.

Outra hipótese que poderia explicar o fato das curvas de redução ultrapassar 100% de conversão é a precisão do CG. Apesar dos resultados da Tabela 9 sugerirem que o CG possui uma precisão boa para medir a concentração dos gases, o pequeno desvio mostrado também deve ser testado a fim de que se avalie seu impacto sobre os resultados. O gráfico da Figura 25 apresenta curvas de grau de redução em função do tempo, para temperatura de 1000°C, variando a concentração medida de hidrogênio em $\pm 2\%$, a fim de se avaliar o impacto da precisão do CG sobre os resultados obtidos.

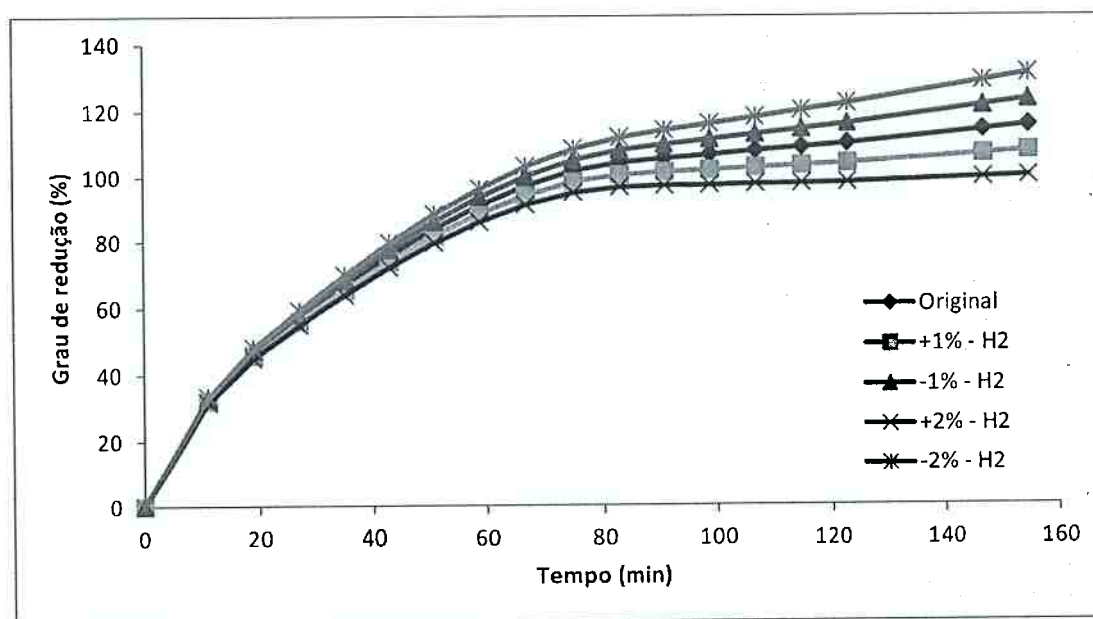


Figura 25 - Grau de redução vs. tempo em função da variação da concentração de H_2 medida por cromatografia gasosa. Temperatura de operação: 1000°C.

Observa-se através do gráfico da Figura 25 que mesmo pequenas variações na leitura da concentração de um componente, por exemplo, o hidrogênio, podem alterar significativamente os resultados. Aparentemente, alterações negativas na leitura, isto é, identificar quantidades menores de H_2 do

que as reais alteram pouco os resultados finais. Porém, leituras acima das reais podem provocar mudanças drásticas dos resultados, como visto na curva com +2% de hidrogênio, em que se alterou o tempo para redução completa de 73 (medida original) para 155 minutos. Assim, a precisão do CG pode influenciar de maneira significativa tanto no fato das curvas de redução ultrapassar 100%, quanto no próprio comportamento das curvas de redução e, conseqüentemente, no estudo da cinética.

Outro fator relacionado ao CG que pode comprometer o estudo da cinética da redução direta é o tempo de análise do cromatógrafo. O tempo entre cada análise do CG é de oito minutos, suficientemente grande para que importantes fenômenos possam ser ignorados entre uma análise e outra, algo que compromete totalmente o estudo da cinética da redução direta. Portanto, a análise de cinética de reduções direta através de análises por cromatografia gasosa talvez não seja o método mais adequado para este tipo de estudo.

A hipótese de que o método de cálculo poderia influenciar significativamente os resultados levou a construção do gráfico da Figura 26. Nele, podem-se observar curvas de redução em função do tempo, em várias temperaturas, utilizando o método que considera a concentração medida no instante t como constante durante todo intervalo (método da concentração constante), isto é, não é feita uma média com a concentração lida no intervalo $n-1$.

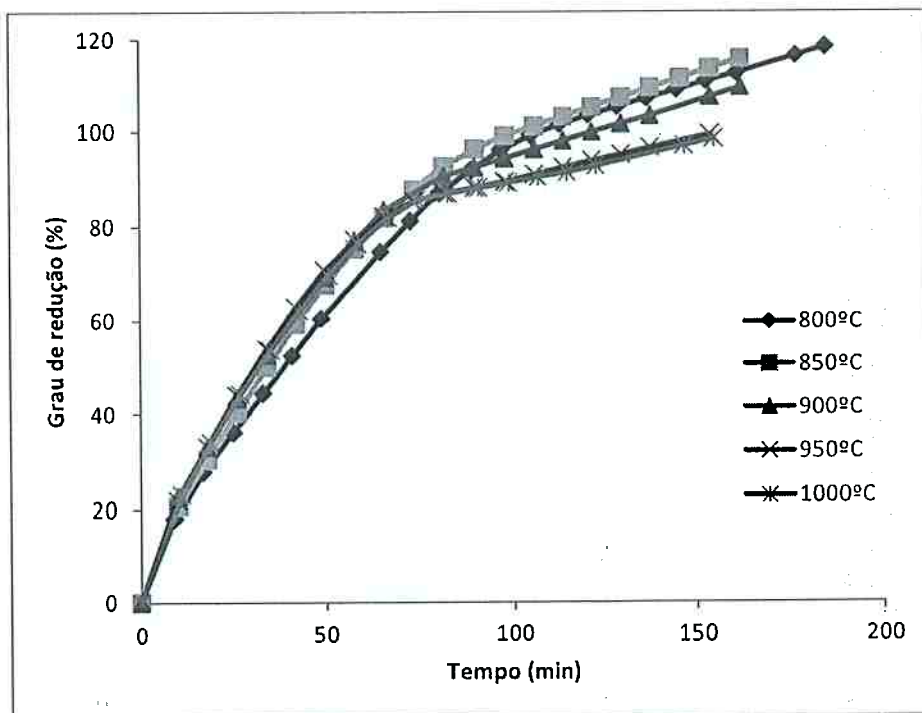


Figura 26 - Grau de redução em função do tempo para diversas temperaturas de redução através da mistura $70\text{H}_2\text{-}20\text{CO-}10\text{N}_2$, utilizando para os cálculos do balanço de massa o método das concentrações constantes.

Note como este método não alterou o fato das curvas ultrapassarem os 100% e nem o fato delas não apresentarem diferenças significativas quanto à temperatura. Contudo, inverteu completamente o efeito da temperatura, dando a entender que a cinética de reação a 850°C teria sido mais rápida que a 1000°C , por exemplo. Assim, descartou-se a hipótese de que o método de cálculo pelo uso das médias das concentrações poderia gerar as anomalias supracitadas.

Para estudar a influência do arranjo experimental sobre os resultados, realizou-se um teste para estabelecer o tempo de residência médio dos gases dentro do sistema. O tempo de residência médio consiste no tempo em que as moléculas que adentram em um sistema residem dentro do mesmo antes de sair e normalmente é representado por uma curva de distribuição normal. O teste consiste em preencher o sistema, idêntico ao dos ensaios (com pelotas na

grelha abaixadas até a zona quente do forno e o tubo coletor também abaixado), porém em temperatura ambiente, com um gás inerte (no caso, utilizou-se argônio) e promover a passagem de um traçador (no caso, utilizou-se CO₂ puro) até que a composição na saída, lida com auxílio de um aparelho que mede concentrações por infravermelho em intervalos de 2 segundos (marca Madur), seja igual à composição de entrada.

Assim, pode-se estabelecer o tempo de residência observado e compará-lo com o tempo de residência teórico, dado pela seguinte expressão:

$$t_{teórico} = \frac{V_{sistema}}{v} \quad (31)$$

onde $t_{teórico}$ é o tempo teórico de residência, $V_{sistema}$ é o volume do sistema e v é a vazão do gás de entrada.

Através deste teste é possível saber se os gases que percolam e reagem com as pelotas vão diretamente ao cromatógrafo, ou se ocorrem efeitos de zonas mortas e/ou caminhos preferenciais, isto é, os gases percolariam através das pelotas por canais preferenciais e seguiriam posteriormente à saída da retorta. [21]

A Figura 27 apresenta o gráfico de composição de CO₂ em função do tempo.

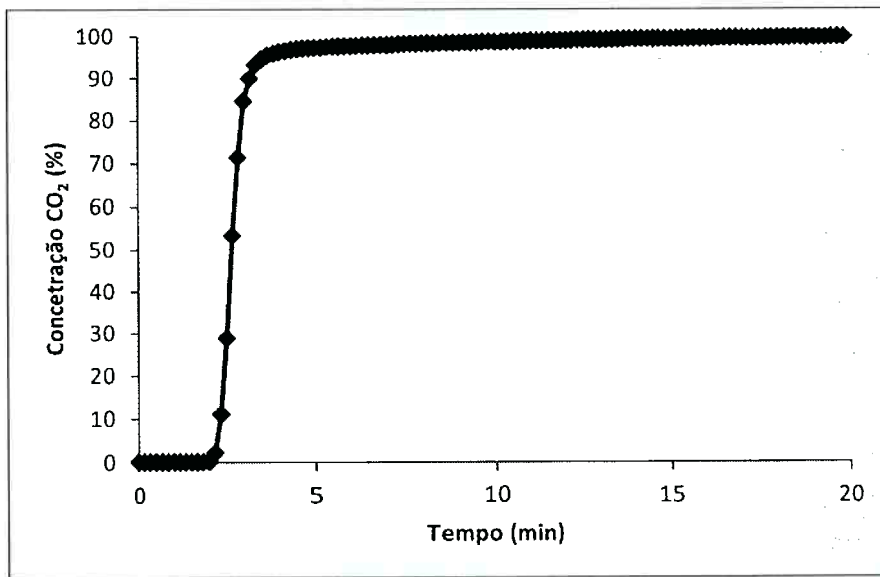


Figura 27 - Concentração de CO₂ em função do tempo obtido por análise de infravermelho para uma vazão de 8 L/min.

Através da curva apresentada na Figura 27, pode-se estimar o tempo de residência médio observado, $t_{observado}$, através das seguintes expressões:

$$E(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{C(t)}{C_0} \right] \quad (32)$$

onde $E(t)$ é a função distribuição do tempo de residência, que mede de maneira quantitativa quanto tempo o fluido residiu dentro do sistema [21]. $C(t)$ e C_0 representam a concentração do fluido em função do tempo e a concentração de entrada do fluido no sistema, respectivamente. t representa o tempo.

$$t_{observado} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (33)$$

A função de distribuição do tempo de residência, $E(t)$, calculada através dos resultados de concentração de CO₂ obtidos por infravermelho é apresentada na Figura 28.

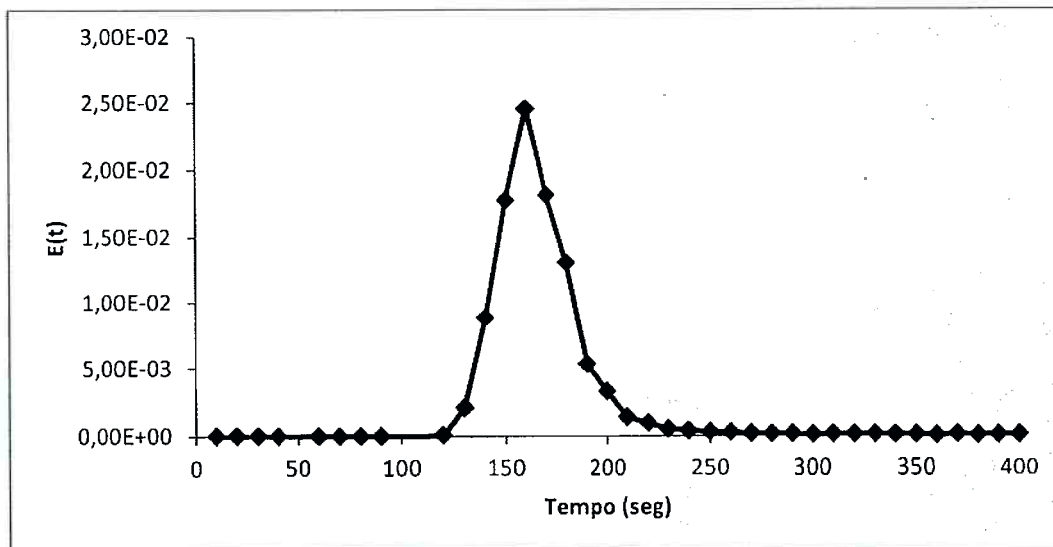


Figura 28 - Distribuição do tempo de residência em função do tempo para vazão de CO₂ de 8 L/min.

Através do cálculo da função $E(t)$ e da Equação (33), estima-se o tempo de residência médio observado do sistema em 177 segundos. Já o tempo de residência médio teórico, para uma vazão de 8 litros/min de CO₂ e $V_{sistema}$ estimado em 21 litros, é de 158 segundos. Se considerado como volume do sistema apenas as tubulações, resultando em um $V_{sistema}$ de, aproximadamente, 3 litros, o tempo teórico de residência cairia para 23 segundos.

Quando um fluido deixa o sistema, independente se o reator é ideal ou não ideal, com $t_{observado} > t_{teórico}$, há a possibilidade de formação de zonas mortas ou de canalização do fluxo, conforme visto na Figura 29. Essas formações podem provocar desvios nas análises dos gases de saída do sistema, uma vez que não os tornam representativos por problemas de mistura dentro da retorta, seja pela formação das zonas mortas, seja pela formação de caminhos preferenciais dos gases. Neste último caso, a mistura de entrada pode percorrer caminhos preferenciais entre as camadas de alumina (e também entre a camada de pelotas) e seguir diretamente ao CG, fazendo com que as leituras

identifiquem teores mais ricos dos gases de redução e, conseqüentemente, “mascarem” o efeito de reação e promovam curvas de redução com tempos mais prolongados. [21]

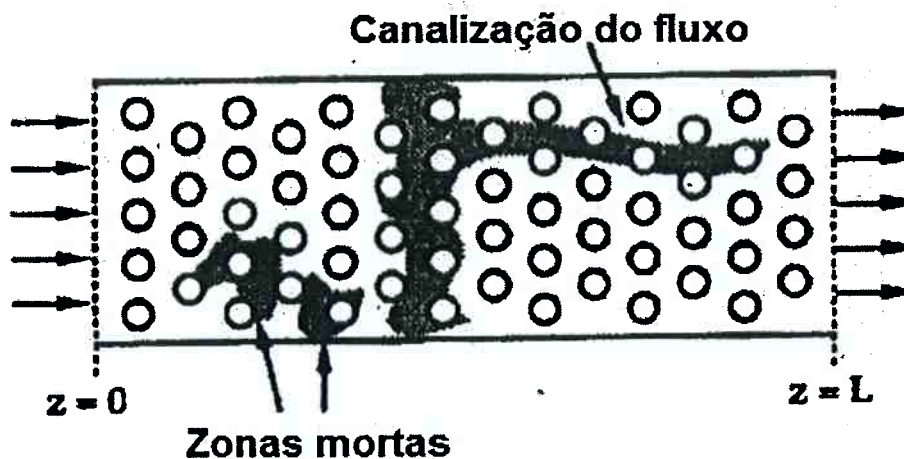


Figura 29 – Formação de zonas mortas e canalização para reatores de leito compacto quando $t_{observado} > t_{teórico}$. [21]

A formação de zonas mortas no arranjo experimental do presente trabalho pode ser fruto do espaço vazio das região 2 e 3 da retorta, conforme mostrado na Figura 14, localizadas acima do posicionamento das grelhas. Uma possível solução para este problema seria o preenchimento deste espaço em vazio com algum material que suportasse altas temperaturas e fosse inerte às pelotas e aos gases presentes no sistema.

O resultado do experimento do tempo de residência confirma a hipótese de que o arranjo experimental utilizado prejudicou a construção das curvas de redução em função do tempo.

6 Conclusões

Através dos resultados e discussões, conclui-se do presente trabalho que:

- O modelo cinético mais representativo para as curvas de redução obtidas é o de reação química de primeira ordem, com constantes de velocidade calculadas da ordem de 10^{-4} s^{-1} e energia de ativação de 27,7 kJ/mol.
- A montagem experimental, a precisão e o tempo de análise do cromatógrafo gasoso podem ter originado desvios sobre os resultados que comprometeram toda a análise cinética.
- A cromatografia gasosa talvez não seja o método de análise mais recomendável para estudos de cinéticas de reações.

7 Referências bibliográficas

- [1] KUBASCHEWKI, O.; E. L. EVANS. **Metallurgical Thermochemistry**. Belfast: Pergamon Press, 1958.
- [2] ZERVAS, T.; MCMULLAN, J.; WILLIAMS, B. Gas-based direct reduction processes for iron. **International Journal of Energy Research**, Coleraine, vol. 20, p. 157-185. 1996.
- [3] ZERVAS, T.; MCMULLAN, J.; WILLIAMS, B. Solid-based processes for the direct reduction of iron. **International Journal of Energy Research**, Coleraine, vol. 20, p. 255-278, 1996.
- [4] ANAMERIC, B.; KAWATRA, S. Properties and features of direct reduction iron. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal**. Michigan, v. 28, n. 1, p. 59-116, 2007.

- [5] MIDREX CORPORATION. 2013 World Direct Reduction Statistics. **Direct from Midrex**. Charlotte, vol. 2, p. 1-14, 2014.
- [6] FEINMAN, J. Direct Reduction and Smelting Processes. **Ironmaking Volume**. Pittsburgh, s.n., p. 741-780, 1999.
- [7] CHEELEY, R.; LEU, M. Coal Gasification Based DRI Solution for Indian Ironmaking. In: ANNUAL INTERNATIONAL STEEL SEMINAR AND EXHIBITION, n. XVII, Kolkata, 2010. p.1-10.
- [8] STEFFEN, R.; LÜNGEN, H. State of the art technology of direct and smelting reduction of iron ores. **La Revue de Métallurgie**, Düsseldorf, p. 171-182, 2004.
- [9] WORLD STEEL ASSOCIATION. **DRI Annual Production 1980-2013**. World Steel. 2014. Disponível em: <
http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/iron-archive/iron-annually/DRI_yearly_1980-2012/document/DRI%20annual%201980-2013.pdf>. Acesso em: 25 mai. 2015.
- [10] MIDREX CORPORATION. Products Brochure. **DRI Products & Applications**, Charlotte, p. 1-15, 2015.
- [11] ARAB IRON AND STEEL UNION. Arab Steel Summit. **Arab Steel**, s.l., vol. 2, p. 35-40, 2007.

- [12] ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1983.
- [13] SARANGI, A.; SARANGI, B. **Sponge Iron Production in Rotary Kiln**. New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2011.
- [14] LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [15] TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Gaseous Reduction of Iron Oxides: Part I. Reduction. **Metallurgical Transactions**, vol. 2, pp. 3175-3188, 1972.
- [16] PAUL, S.; MUKHERJEE, S. Non-isothermal and isothermal reduction kinetics of iron ore agglomerates. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 19, n. 3, pp. 190-193, 1992.
- [17] CHATTERJEE, A. **Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide**. New Delhi: PHI, 2012.
- [18] TOWHIDI, N.; SZEKELY, J. Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H₂ mixtures over temperature range 600-1234°C. **Ironmaking and Steelmaking**, pp. 237-249, 5 May 1981.
- [19] KHAWAN, A.; FLANAGAN, D. Solid-State Kinect Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, pp. 17315-17328, 25 Jun 2006.
- [20] COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos**

cromatográficos. Campinas: Editora da Unicamp, 1990.

- [21] FOGLER, H.S. **Elementals of Chemical Reaction Engineering.** New Delhi:
Prentice-Hall of India, 1999.