



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## ESTUDO DO PERFIL TÉRMICO EM AGLOMERADOS AUTORREDUTORES DE MINÉRIO DE FERRO

Anderson Henrique Borges Mendes

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Rio de Janeiro

Setembro de 2012

ESTUDO DO PERFIL TÉRMICO EM AGLOMERADOS AUTORREDUTORES DE  
MINÉRIO DE FERRO

Anderson Henrique Borges Mendes

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

Examinado por:

---

Profa. Giselle de Mattos Araújo, M.Sc. - Orientadora  
PEMM/ Escola Politécnica / UFRJ

---

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.  
PEMM/ Escola Politécnica / UFRJ

---

Prof. José Adílson Castro, Ph.D.  
EEIMVR / UFF

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO de 2012

Mendes, Anderson Henrique Borges

Estudo do Perfil Térmico em Aglomerados Autorredutores de Minério de Ferro/ Anderson Henrique Borges Mendes. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

XI, 71, p.: i1. ; 29,7 cm.

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2012.

Referências Bibliográficas: p 69-71.

1. Autorredução. 2. Perfil Térmico. 3. Condutividade Térmica Efetiva. 4. Modelamento Analítico. I. Araújo, Giselle de Mattos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Estudo do Perfil Térmico em Aglomerados Autorredutores de Minério de Ferro.

## Dedicatória

À memória dos meus queridos avós  
João Norberto Borges e Lourdes de Moraes Borges

## Agradecimentos

A Deus por ter guiado meus passos até aqui.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional durante minha caminhada.

Aos meus irmãos, por sempre estarem ao meu lado.

Aos meus tios e primos, por terem feito parte dessa jornada.

À minha orientadora, Giselle, pela dedicação e auxílio na elaboração desse projeto.

Aos professores que contribuíram para minha formação.

Aos amigos de longa data, pelo incentivo.

Aos amigos da faculdade, pelo companheirismo.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

## Estudo do Perfil Térmico em Aglomerados Autorredutores de Minério de Ferro

Anderson Henrique Borges Mendes

Setembro/ 2012

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

Nas últimas décadas, diversos estudos foram desenvolvidos a respeito de processos de produção do aço que eliminassem as etapas de Sinterização e Coqueificação características das usinas siderúrgicas tradicionais, tendo em vista os aspectos negativos de caráter ambiental e financeiro ligados às unidades de aglomeração do minério e produção do coque. Nesse sentido, parte dos esforços da comunidade científica se concentrou no estudo dos aglomerados autorredutores. Dessa forma, o presente trabalho visou estudar o perfil térmico em aglomerados autorredutores de minério de ferro. Através de modelamento analítico pertinente, diversas curvas foram obtidas tanto para análise do efeito do diâmetro de partícula sólida e da temperatura sobre a condutividade térmica efetiva do aglomerado quanto para o perfil térmico associado à geração interna de energia, a fim de se avaliar as influências do diâmetro de partícula sólida, da temperatura externa aplicada e da composição mássica do aglomerado. Concluiu-se que a condutividade térmica efetiva decresce com a redução do diâmetro de partícula devido aos efeitos de densificação e refratariedade do óxido de ferro. Por sua vez, a temperatura não provocou variações significativas no valor da condutividade.

No que se refere ao perfil térmico, verificou-se que o aumento da temperatura leva à obtenção de curvas com gradientes térmicos maiores entre a superfície e o centro da pelota, que favorece o mecanismo de trocas térmicas por condução. Para valores cada vez menores de diâmetro, o perfil térmico apresentou curvas com maiores perdas de calor associadas. A fração em massa de finos de minério de ferro e carvão não provocou efeitos consideráveis na curva do perfil térmico, já que os valores aplicados ao estudo estavam acima do máximo estequiométrico das reações envolvidas.

*Palavras-chave:* Aglomerados Autorredutores, Modelo Analítico, Condutividade Térmica Efetiva, Perfil Térmico.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

## Study on the Thermal Profile of Self-reducing Agglomerates

Anderson Henrique Borges Mendes

September/ 2012

Advisor: Giselle de Mattos Araújo

Course: Metallurgical Engineering

In the recent decades, several studies have been developed on the steel production processes that eliminate the steps of sintering and coking characteristics of traditional steel plants in view of the negative aspects of character-related environmental and financial units of ore agglomeration and production coke. In this sense, part of the efforts of the scientific community focused on the study of self-reducing agglomerates. Thus, the present study aimed at studying the thermal profile in self-reducing agglomerates. Through analytical modeling relevant several curves were obtained both for analysis of the effect of solid particle diameter and temperature on the effective thermal conductivity of the cluster and to the thermal profile associated with the internal energy, in order to evaluate the influences of solid particle diameter, of the external temperature and the applied weight of the agglomerate composition. It was concluded that the effective thermal conductivity decreases with the reduction of particle diameter



due to the effects of densification and refractoriness of the iron oxide. In turn, the temperature did not cause significant variations in the value of conductivity.

As regards the thermal profile, it was found that the increase of the external temperature favors the obtaining of sharper curves which favor the thermal exchange mechanism by conduction. For values smaller and smaller in diameter, the thermal profile has shown a steeper curve. The mass fraction of fine iron ore and coal did not cause significant effects on the thermal profile of the curve, since the values applied to the study were above the maximum stoichiometric reactions involved.

Keywords: Self-reducing Agglomerates, Analytical Model, Effective Thermal Conductivity, Thermal Profile.

## Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Processos de Obtenção do Aço.....	3
2.2. Redução dos Óxidos de Ferro.....	5
2.3. Autorredução.....	6
2.4. Processo TecnoRed.....	7
2.5. Termodinâmica da Redução de Óxidos de Ferro.....	9
2.5.1. Parâmetros Aplicados.....	9
2.5.1.1. Calor Específico à Pressão Constante (Cp) .....	9
2.5.1.2. Entalpia de Reação (H) .....	10
2.5.1.3. Entropia (S) .....	11
2.5.1.4. Energia Livre de Gibbs (G) .....	12
2.5.2. Diagrama C-O (Reação de Boudouard) .....	13
2.5.3. Diagrama de Chaudron .....	15
2.5.4. Energia no Processo de Redução.....	17
2.5.5. Cinética de Redução dos Óxidos de Ferro.....	19
2.5.6. Cinética de redução dos óxidos de ferro em aglomerados autorredutores.....	22
2.6. Estado da Arte.....	25
3. Desenvolvimento.....	40
3.1. Condutividade Térmica Efetiva do Sólido .....	41
3.2. Equações do Perfil Térmico .....	44
3.3. Geração Interna de Energia.....	47

3.3.1. Entalpia de reação.....	47
3.3.2. Cálculo do volume e massa de finos.....	49
3.3.3. Reações Químicas.....	51
3.4. Condições de Análise.....	52
3.4.1. Aplicação à Condutividade Térmica Efetiva.....	52
3.4.2. Aplicação ao Perfil Térmico.....	53
4. Resultados e Discussão .....	58
4.1. Avaliação da Dependência da Condutividade Térmica Efetiva em relação à Temperatura e Diâmetro de Partícula.....	58
4.2. Efeito sobre o perfil térmico das variações de temperatura, diâmetro da partícula sólida e fração em massa. ....	60
4.3. Avaliação do Perfil Térmico em Aglomerados com características variáveis ao longo do raio.....	63
5. Conclusão.....	67
6. Desenvolvimentos futuros.....	68
7. Referências Bibliográficas.....	69

## Introdução

Nos processos tradicionais de produção de aço nas usinas siderúrgicas, as unidades de Sinterização e Coqueificação desempenham um papel importante na preparação do minério de ferro e no fornecimento de energia e do material carbonáceo para a etapa de redução no interior dos Altos-Fornos. Contudo, essas unidades representam razões de preocupações ambientais e econômicas, tendo em vista a diversidade de emissões geradas e o dispêndio de energia verificado.

Nesse sentido, nas últimas décadas se intensificaram os estudos a respeito de processos de produção do aço que eliminassem as etapas de aglomeração da matéria-prima e de produção do coque. Dessa forma, parte dos esforços da comunidade científica se concentrou no estudo de aglomerados autorredutores que consistem de finas partículas de minério de ferro misturadas com finas partículas de carvão normalmente na forma de pelotas ou de briquetes. Os aglomerados utilizam matérias de baixa granulometria e possibilitam a utilização de resíduos das plantas siderúrgicas convencionais e uma diversidade de fontes alternativas de carbono, tais como carvão vegetal e coque de petróleo.

O íntimo contato entre a carga ferrífera e o agente redutor tem um efeito positivo sobre a cinética de redução nesses aglomerados, aproveitando-se das vantagens de grande superfície específica e das menores distâncias para difusão dos gases que participam da reação. Portanto, diversos trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de investigar e esclarecer os mecanismos envolvidos na cinética de autorredução.

Diante deste cenário, o presente trabalho visa estudar as condições térmicas a que são submetidos os aglomerados autorredutores de composição variada (heterogênea ao longo do sólido) durante a redução dos óxidos de ferro. A cinética de redução em aglomerados deste tipo depende essencialmente da geração interna de

gás monóxido de carbono (CO), em uma reação fortemente endotérmica. Assim sendo, uma adequada troca térmica se torna fundamental para o seu bom desempenho quando em uso.

Através do devido equacionamento, foram desenvolvidos estudos analíticos e numéricos das condições de troca térmica dentro do aglomerado autorredutor. Nestes modelamentos foram considerados os efeitos de diferentes proporções hematita/carvão, além de diferentes granulometrias de particulado, adotando-se as faixas finas destinadas comumente à aglomeração (sinter-feed e pellet-feed).

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Processos de Obtenção do Aço

O aço é uma liga ferro-carbono com teores percentuais de carbono variando de 0,008% a 2,11% e se encontra presente em diversos setores, tais como construção civil, indústria automobilística, de eletrodomésticos e de máquinas e equipamentos. Em virtude da combinação de propriedades mecânicas e metalúrgicas, os produtos siderúrgicos semiacabados e laminados são capazes de atender a diversos requisitos de aplicação.

Os processos de obtenção do aço se dividem basicamente em duas rotas relativas às formas pelas quais o minério de ferro é reduzido: a redução indireta e a redução direta. No caso da redução indireta, as temperaturas elevadas levam à fusão da carga metálica e a obtenção de ferro-gusa líquido que, devido ao seu elevado teor de carbono (em torno de 4%), necessita passar por uma etapa posterior de refino para adequação à composição química do aço e para remoção de impurezas como enxofre, silício e fósforo oriundos do coque e do minério de ferro e que são incorporados ao ferro-gusa por causa das condições termodinâmicas no interior do alto-forno. Nesse contexto, o conceito de redução carbotérmica se enquadra e é definido como a redução química de um mineral com o emprego de monóxido de carbono (CO), oriundo de uma substância carbonácea, geralmente nas formas de coque e carvão vegetal para a produção de um metal [1].

Por sua vez, nos processos de redução direta, as menores temperaturas empregadas impedem a fusão da carga e o produto obtido é sólido, o ferro-esponja ou *Direct Reduced Iron* (DRI), que é usualmente empregado em fornos elétricos em usinas semi-integradas. A redução dos óxidos ocorre na fase sólida mediante uma atmosfera redutora formada pelo monóxido de carbono ou por uma mistura contendo

CO e hidrogênio (H<sub>2</sub>). Esse processo se utiliza de carvões não-coqueificáveis ou gás natural para prover os agentes redutores ao processo.

As usinas siderúrgicas são normalmente classificadas em usinas integradas e usinas semi-integradas. O processo em uma usina integrada é dividido em três etapas:

- Redução: nessa etapa se enquadram as unidades de aglomeração do minério de ferro (Sinterização), obtenção do coque metalúrgico (Coqueria) e obtenção do ferro-gusa (Alto-Forno).
- Refino: onde é realizado o refino do ferro-gusa para ajuste de sua composição para obtenção do aço. Em geral, o refino é feito em conversores LD.
- Laminação: é a etapa final do processo e onde se realiza a solidificação do aço líquido proveniente do refino, no processo denominado lingotamento contínuo acompanhado de conformação mecânica para obtenção do produto final da siderúrgica.

O processo em usinas semi-integradas se divide em duas etapas:

- Refino: nessa etapa, sucata, ferro-gusa e ferro-esponja são fundidos e refinados em fornos elétricos a arco (FEA).
- Laminação.

A figura 1 apresenta o fluxograma de uma usina siderúrgica. Nela estão destacadas as duas rotas de produção do aço mencionadas anteriormente.

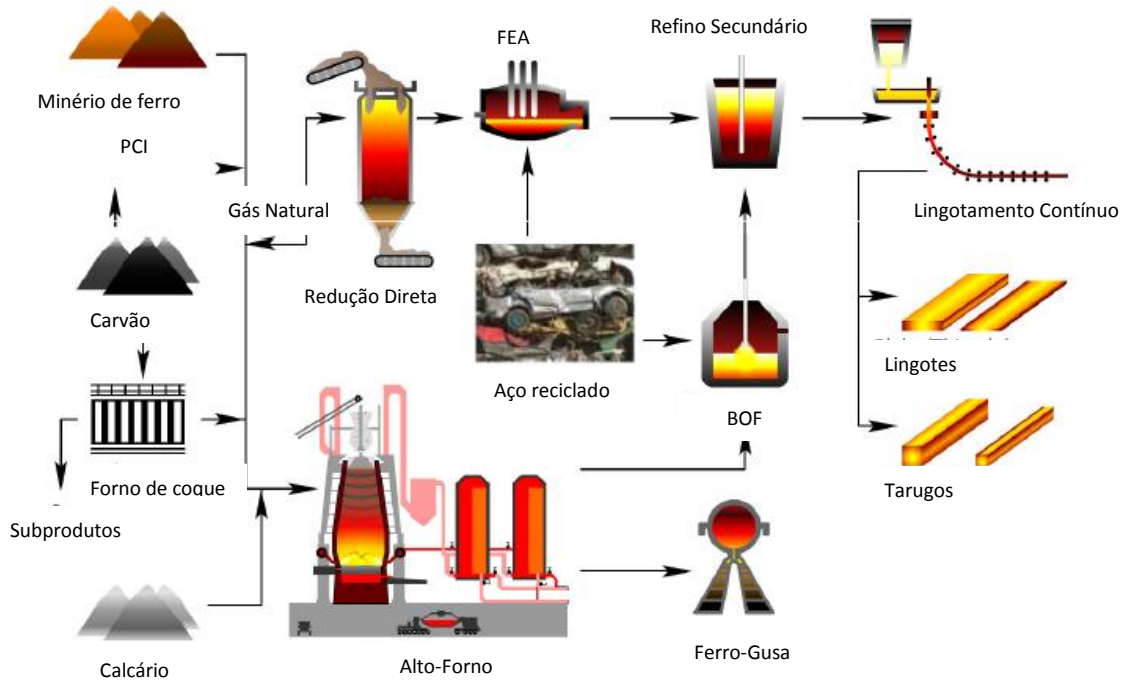
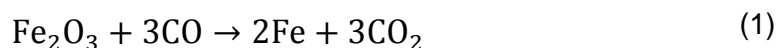


Figura 1. Fluxograma de uma Usina Siderúrgica. Adaptado de [2].

## 2.2. Redução dos Óxidos de Ferro

O conceito de redução aplicado em siderurgia está associado à remoção gradual do oxigênio inicial da matéria-prima que contém o ferro. Assim, define-se o grau de redução, em muitos casos, como o grau de remoção de oxigênio verificado no processo, podendo ser expresso pela razão entre a quantidade de oxigênio removida e a quantidade inicial. A reação apresentada abaixo é um exemplo de redução de um óxido de ferro.



Nessa reação, a hematita é reduzida pelo monóxido de carbono (CO) para obtenção de ferro metálico e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como produto.

De forma equivalente, o conceito de redução pode ser entendido como a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas na reação. Nesse sentido, o



agente redutor é a espécie responsável por doar elétrons e promover a redução da outra espécie. Por sua vez, a espécie que recebe elétrons leva à oxidação da espécie que doou, sendo denominada agente oxidante. Na reação (1), o CO é o agente redutor e a hematita é o agente oxidante. A evolução da transferência de elétrons entre eles é verificada pelas variações resultantes em seus números de oxidação.

A redução, vista por essa perspectiva, é muito mais geral e é aplicada a diversos compostos químicos além dos óxidos.

### 2.3. Autorredução

O conceito de autorredução está associado à obtenção de aglomerados contendo óxidos metálicos, no qual um material com dado teor fixo de carbono, que é responsável por prover o agente redutor do processo, encontra-se misturado com os óxidos a serem reduzidos. O efeito do carvão como combustível é minimizado pela ausência do gás oxigênio ( $O_2$ ) no interior do aglomerado. O fornecimento de energia se deve, principalmente, ao transporte de calor da parte externa. A mistura, quando submetida às condições apropriadas de atmosfera e de temperatura, é reduzida a fim de se obter ferro metálico. Além disso, acrescenta-se uma substância aglomerante para garantir a coesão da mistura [3].

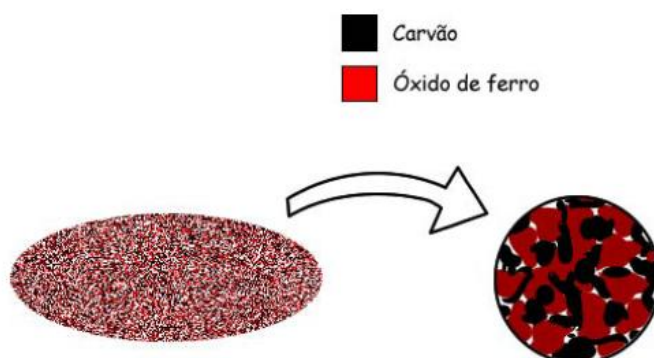


Figura 2. Aglomerado autorredutor. Extraído de [3].

Considera-se que as reações que ocorrem em aglomerados autorredutores é do tipo sólido-sólido por meio de intermediários gasosos.

Assim sendo, algumas peculiaridades relativas aos aglomerados autorredutores merecem ser ressaltadas no presente trabalho [3]:

1. Como são constituídos de finos de minério e de carvão, os aglomerados autorredutores possibilitam o aproveitamento de resíduos de baixa granulometria resultantes do processamento nas plantas tradicionais de produção de aço.

2. A grande área superficial que se verifica nesses aglomerados é extremamente favorável à cinética da redução.

3. Como os gases são gerados no interior do aglomerado, a etapa cinética de difusão desses gases do ambiente externo para o interior é minimizada.

4. A atmosfera é composta basicamente de CO e CO<sub>2</sub>, o que indica uma pressão parcial do gás redutor no sistema maior.

5. Flexibilização no uso de matéria-prima

## **2.4. Processo Tecnored**

No processo Tecnored desenvolvido no Brasil são utilizados aglomerados autorredutores de cura a frio para aumentar a resistência mecânica, obtidos a partir de finos de minério e finos de material carbonáceo (carvão mineral, coque verde de petróleo, carvão vegetal) e que passam por um processo de briquetagem ou pelletização. Esse processo se apresenta como uma alternativa para a produção de ferro-gusa sem a utilização de coque metalúrgico característico das plantas siderúrgicas tradicionais [4].

Como os aglomerados autorredutores são formados por finos de minério de ferro, o processo Tecnored possibilita o aproveitamento de rejeitos da mineração, tais

como aqueles resultantes da lavra e de barragens e minérios de baixo teor bem como de rejeitos de usinas siderúrgicas como carepas, pós e lamas. Além disso, o processo de aglomeração ocorre a frio, o que dispensa tratamento em fornos de endurecimento ou de sinterização.

A redução em um reator Tecnored é realizada em contracorrente. A alimentação, constituída de pelotas ou de briquetes autorredutores, é realizada pela região superior do reator enquanto o carvão não coqueificável é responsável por fornecer energia e gerar o gás redutor necessário ao processo. Como o processamento da carga metálica se dá em uma única etapa, os custos de operação e manutenção são bastante minimizados. O tempo de fusão e redução no reator gira em torno de trinta minutos [5].



Figura 3. Reator Tecnored. Extraído de [5].

## 2.5. Termodinâmica da Redução de Óxidos de Ferro

A termodinâmica da redução dos óxidos de ferro se vale de condições energéticas e trata basicamente do equilíbrio existente entre os diferentes óxidos de ferro e seus agentes redutores. As informações obtidas permitem definir a possibilidade de ocorrência e a extensão das reações químicas.

### 2.5.1. Parâmetros Aplicados

#### 2.5.1.1. Calor Específico à Pressão Constante ( $C_p$ )

Em metalurgia, para sistemas nos quais a pressão é mantida constante, define-se o calor específico ( $C_p$ ) à pressão constante como sendo o calor necessário para produzir uma alteração de temperatura no sistema. A partir da 1ª Lei da Termodinâmica, é possível obter uma expressão para  $C_p$  [6]:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2)$$

Os valores de calor específico variam de uma substância para outra e entre diferentes fases de um material. Normalmente, os valores de  $C_p$  para temperaturas acima da ambiente são obtidos através de expressões que revelam a dependência dessa propriedade em relação à temperatura. No sistema estudado, que é constituído por espécies gasosas e sólidas, as expressões para  $C_p$  são da forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{gases}) \quad (3)$$

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (\text{sólidos}) \quad (4)$$

### 2.5.1.2. Entalpia de Reação (H)

A partir da integração da equação (2), é possível obter uma expressão para o cálculo da entalpia de uma reação em função da temperatura conforme abaixo:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (5)$$

Portanto, para a reação genérica abaixo:



A entalpia é assim calculada:

$$\Delta H_{\text{reação}}^T = (H_{AaBb}^T) - (aH_A^T + bH_B^T) \quad (7)$$

A 25°C (298K) e 1atm, tem-se:

$$\Delta H_{\text{reação}}^{298} = (H_{AaBb}^{298}) - (aH_A^{298} + bH_B^{298}) \quad (8)$$

Se A e B são elementos puros em seu estado estável a 298K, então se tem:

$$H_A^{298} = H_A^0 = 0 \quad (9)$$

$$H_B^{298} = H_B^0 = 0 \quad (10)$$

Logo:

$$\Delta H_{\text{reação}}^{298} = \Delta H_{AaBb}^{298} \quad (11)$$

Combinando as reações (7) e (8) obtém-se:

$$\Delta H_{\text{reação}}^T - \Delta H_{\text{reação}}^{298} = \int_{298}^T C_p^{AaBb} dT - a \int_{298}^T C_p^A dT - b \int_{298}^T C_p^B dT \quad (12)$$

Porém, as reações consideradas envolvem compostos entre produtos e reagentes. Dessa forma, o cálculo da entalpia das reações é realizado com auxílio da expressão que se segue:

$$\Delta H_{reação}^T = [ \sum ( \int_{298}^T C_p^{produtos} dT + \Delta H_{produtos}^{298} ) - \sum ( \int_{298}^T C_p^{reagentes} dT + \Delta H_{reagentes}^{298} ) ] \quad (13)$$

Como reagentes e produtos são compostos, suas entalpias à 298K ( $\Delta H^{298}$ ) são suas próprias entalpias de formação.

### 2.5.1.3. Entropia (S)

A 2ª Lei da Termodinâmica introduziu o conceito de entropia. Em termos conceituais, geralmente a entropia é apresentada como a medida do grau de desordem de um sistema. Contudo, para cálculos termodinâmicos, é necessária ainda a introdução de outro conceito, o de processo reversível, que seria aquele que ocorreria sem se desviar do equilíbrio. Tal conceito é uma abstração, uma vez os processos naturais são irreversíveis. Dessa forma, a entropia (S) pode ser definida da seguinte forma [6]:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (14)$$

A entropia definida dessa forma é uma função de estado e, para um sistema adiabático,  $dS \geq 0$ .

Mesmo para um processo irreversível, a variação de entropia é medida através do calor que seria trocado se a transformação fosse realizada de forma reversível.

A variação da entropia em função da temperatura pode ser calculada pela expressão abaixo:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} \quad (15)$$

#### 2.5.1.4. Energia Livre de Gibbs (G)

Da termodinâmica, uma ferramenta muito útil permite prever a ocorrência de uma reação química, é a Energia Livre de Gibbs (G), ou melhor, sua variação,  $\Delta G$ . Durante uma reação química espontânea, verifica-se que um sistema evolui no sentido de provocar uma diminuição de sua energia livre, ou seja, para valores negativos de  $\Delta G$  [7].

A energia livre é definida da seguinte forma [6]:

$$G = H - TS \quad (16)$$

De forma equivalente, para a variação de energia livre tem-se:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (17)$$

Com auxílio das equações (5) e (15) é possível obter uma expressão para o cálculo do  $\Delta G^0$  de uma reação em função da temperatura. Porém, torna-se necessário obter uma expressão para cálculo da variação de energia livre de uma reação quando reagentes e produtos não estão em seus estados padrões.

Uma expressão utilizada é dada pela equação abaixo:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (18)$$

No estado de equilíbrio, a variação de energia livre é nula ( $\Delta G=0$ ). Nessas condições, o valor de Q se equivale ao valor da constante de equilíbrio da reação química K em questão, que representa o quociente entre as atividades dos produtos e reagentes. Então, tomando-se a reação química na forma genérica abaixo:



No equilíbrio, o valor da constante K é dado por:

$$K = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad (20)$$

Portanto, a equação (2) assume a forma a seguir:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[ \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \right] \quad (21)$$

Para sólidos e líquidos em suas formas puras, suas atividades são consideradas iguais à unidade. Para gases com comportamentos próximos aos dos gases ideais, suas atividades são tomadas como iguais às suas pressões parciais no sistema.

### 2.5.2. Diagrama C-O (Reação de Boudouard)

O sistema binário C-O é de fundamental importância para o estudo da redução dos óxidos de ferro. Nesse sistema, o equilíbrio é representado pela denominada reação de Boudouard:



O valor de  $\Delta G^0$  para essa reação é obtido através de uma tabela termoquímica [8] e é dado por:

$$\Delta G^0 = 166560 - 171,0T \text{ (J/mol.K)} \quad (23)$$



A partir da expressão acima é possível obter a evolução do  $\Delta G^0$  em função da temperatura para a reação de Boudouard.

O valor da constante de equilíbrio da reação é dado pela razão entre as pressões parciais das espécies gasosas, ou seja,

$$K = (p_{CO})^2 / (p_{CO_2}) \quad (24)$$

Na reação de Boudouard um mol de  $CO_2$  produz dois moles de  $CO$  à pressão constante, o que leva a um aumento na pressão total do sistema. No equilíbrio, o aumento da pressão, gera como resposta do sistema um alívio da pressão, favorecendo a reação de decomposição do  $CO$  em  $CO_2$  e  $C$ . A manutenção da mesma relação  $CO/CO_2$  acarretaria do aumento da temperatura [9].

A figura a seguir apresenta diferentes curvas que representam o equilíbrio de Boudouard em função do teor percentual de  $CO$  e da temperatura. A atividade do carbono, tendo como referência a fase grafita é igual a um e a cada uma dessas curvas estão associados diferentes valores de pressão total do sistema.

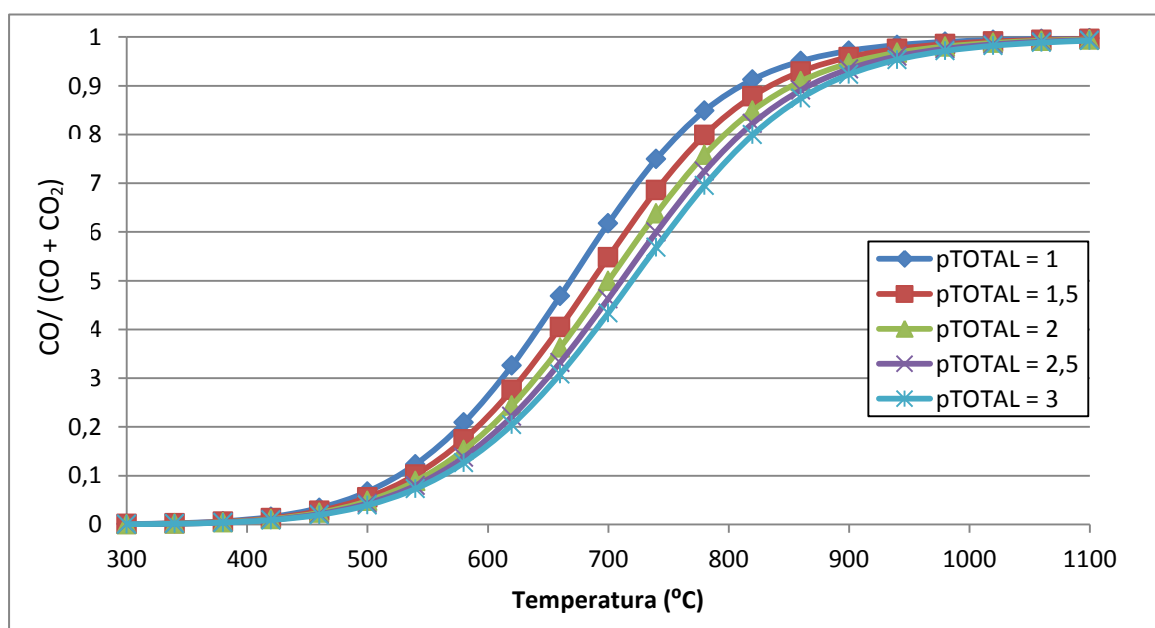


Figura 4. Curvas do Equilíbrio de Boudouard.

Pode-se observar pelo diagrama que a curva de Boudouard se desloca para a direita com o aumento da pressão total.

Para a região posicionada à esquerda da curva de Boudouard, o dióxido de carbono é mais estável em menores temperaturas. Nesse caso, a reação que ocorre no sentido inverso ao da reação (22) é predominante termodinamicamente, isto é, há tendência de decomposição do monóxido de carbono em carbono e  $\text{CO}_2$ .

Para a região localizada à direita da curva de Boudouard, a predominância termodinâmica é de formação de CO a partir da reação entre carbono e  $\text{CO}_2$  (gaseificação do carbono) em maiores temperaturas. Como a reação de gaseificação do carbono é endotérmica, ela é favorecida em maiores temperaturas, em concordância com o princípio de Le Chatelier. Assim sendo, para temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$ , a composição da atmosfera é de praticamente 100% de CO.

### **2.5.3. Diagrama de Chaudron**

O Diagrama de Chaudron é um diagrama de oxi-redução e se constitui num instrumento importante para compreensão do processo de redução dos óxidos de ferro. Ele é obtido, para um sistema no qual o monóxido de carbono é o agente redutor, pela superposição dos diagramas Fe-C e Fe-O sobre a curva de Boudouard e fornece a estabilidade dos diferentes óxidos de ferro e do ferro metálico em função da temperatura e da composição do CO e do  $\text{CO}_2$ .

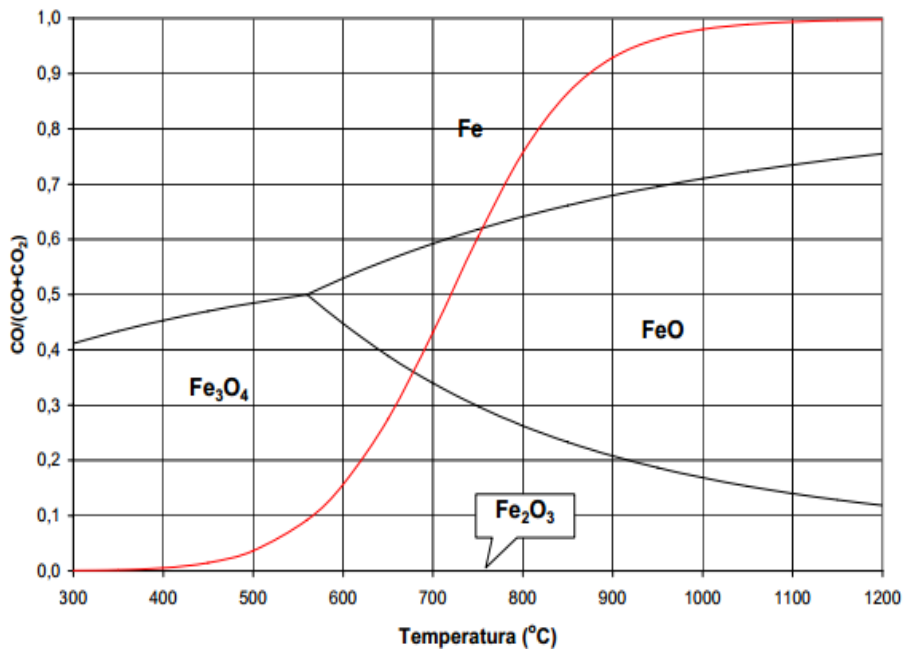


Figura 5. Diagrama de Chaudron. Extraído de [10].

A partir da análise do diagrama, importantes informações podem ser obtidas. Verifica-se, por exemplo, que ao ponto em que a curva de Boudouard intercepta a curva de wustita/ferro metálico, estão associadas valores de temperatura mínima (750°C) e a composição da atmosfera gasosa para a redução de wustita a ferro metálico.

Outra informação termodinâmica obtida é que a redução da magnetita para wustita só é possível para valores de temperatura acima de 650°C.

O diagrama de Chaudron permite delimitar as fronteiras de estabilidade entre os óxidos de ferro e o ferro metálico, em termos da temperatura e composição da atmosfera gasosa [3]. Assim, pode se prever, a partir de uma dada temperatura, a composição química necessária para promover a redução dos óxidos de ferro. Da mesma forma, para uma composição fixa da atmosfera gasosa, define-se a temperatura mínima para que tais reações ocorram.

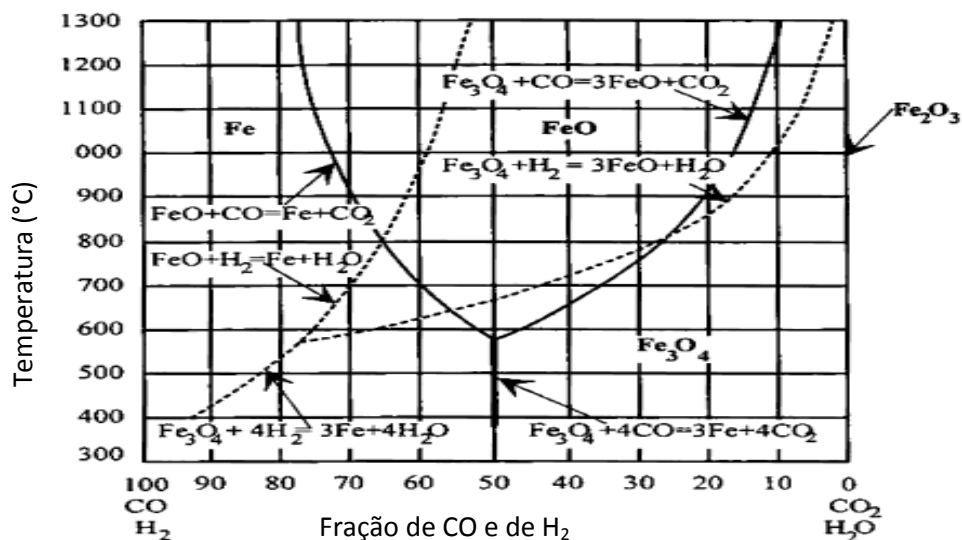


Figura 6. Diagrama de Chaudron para atmosferas CO/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Adaptado de [11].

O diagrama de Chaudron pode ser obtido ainda para o caso em que o hidrogênio (H<sub>2</sub>) atua como agente redutor. A figura 6 permite a comparação entre o poder redutor do monóxido de carbono e do hidrogênio.

Observa-se que, para temperaturas menores que 800°C, o monóxido de carbono é mais eficiente na redução da wustita a ferro metálico. Para valores acima de 800°C, o hidrogênio torna-se melhor agente redutor.

#### 2.5.4. Energia no Processo de Redução

A tabela a seguir apresenta as reações de redução dos óxidos de ferro e a reação de Boudouard com seus respectivos valores de entalpia padrão e de variação de energia livre padrão.

Tabela 1. Valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta G^0$  para reações de redução [8].

Reação de redução	$\Delta H^0$ (J/mol)	$\Delta G^0$ (J/mol.K)
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-30928	-30928 - 60,3T
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	39167,2	39167,2 - 43,9T

$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	-23936	- 23936 + 25,9T
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$	166560	166560 – 171,0T

Levando-se em consideração a ocorrência em paralelo da reação de Boudouard com as reações redução dos óxidos de ferro, bem como dos valores de entalpia padrão dessas reações, conclui-se que as reações globais de redução absorvem energia.

A natureza endotérmica da reação de Boudouard tem fortes implicações no balanço energético e na transferência de calor no processo.

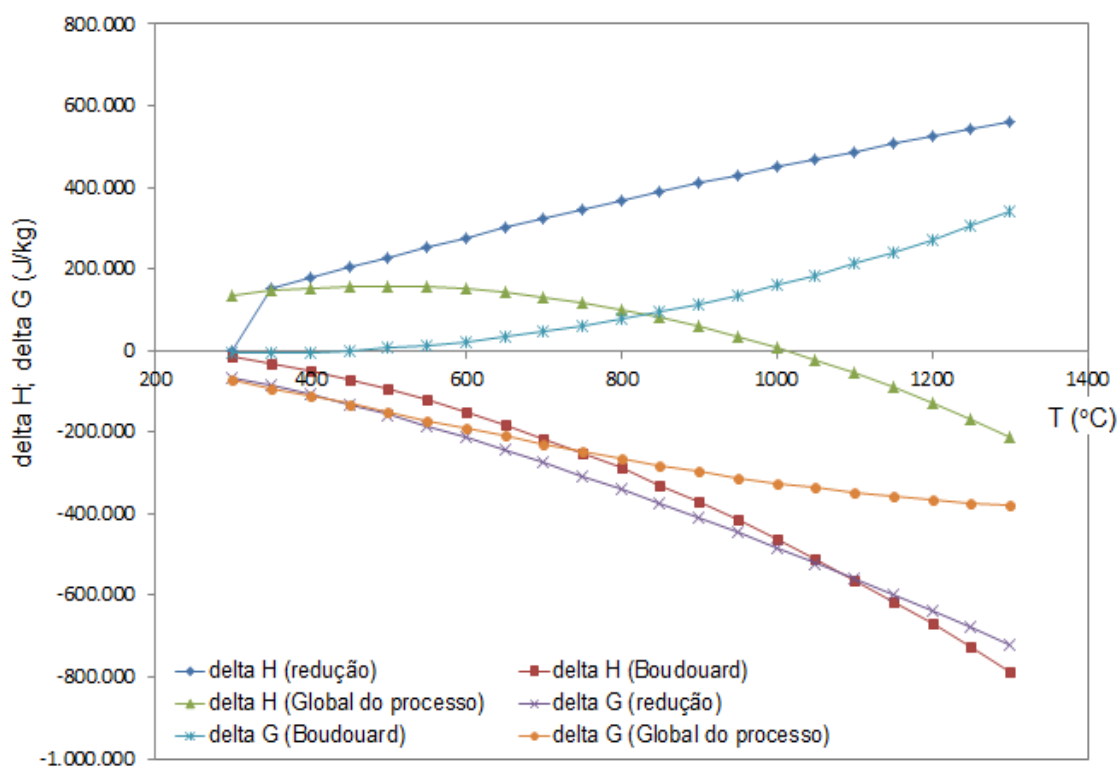


Figura 7. Entalpia e Energia Livre

A figura 7 apresenta o diagrama de entalpia e de energia livre para as reações consideradas pelo modelo analítico proposto no presente estudo. Verifica-se que, à medida que a temperatura diminui as barreiras para a evolução do processo ficam cada vez mais críticas. Como o processo é termicamente ativado, é necessária uma

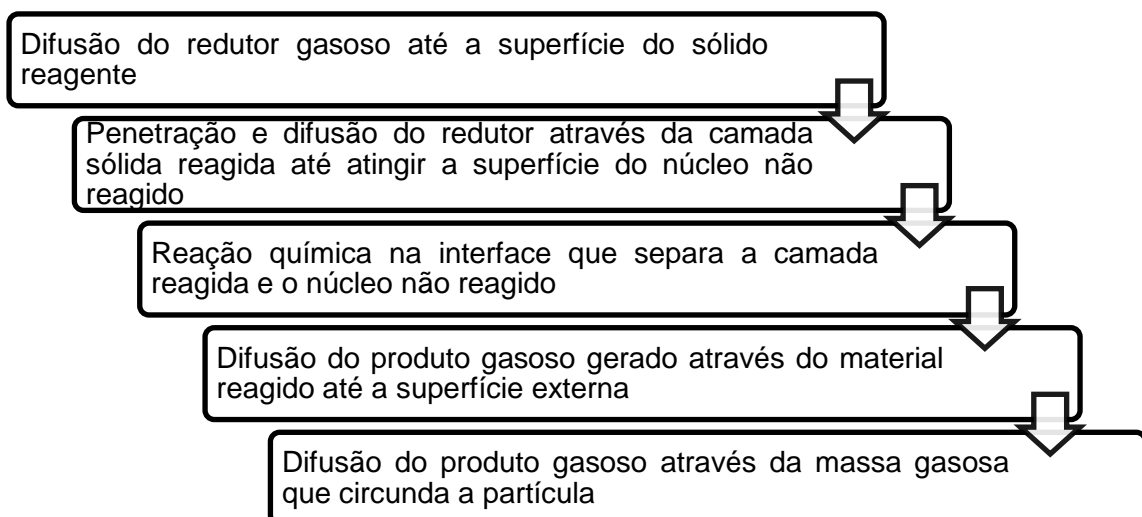
compensação da condução do calor externo, já que o efeito térmico das reações é cada vez menor. Além disso, a energia livre fica cada vez mais próxima de zero, ou seja, aproxima-se do equilíbrio termodinâmico, o que torna mais difícil a ocorrência das reações químicas.

### 2.5.5. Cinética de Redução dos Óxidos de Ferro

A termodinâmica não determina com que velocidade as reações de redução ocorrem, pois este parâmetro é definido pelas leis da cinética do processo. Ambas as condições (termodinâmicas e cinéticas) necessitam prevalecer para a ocorrência das reações.

Os principais estudos a respeito da cinética de redução dos óxidos de ferro se baseiam nos modelos do núcleo não reagido e no modelo topoquímico para avaliar a evolução do processo.

O modelo do núcleo não reagido considera que a reação ocorre inicialmente da superfície da partícula e evolui para o centro do sólido dando origem a uma camada reagida em torno de um núcleo não reagido. Adicionalmente, o modelo topoquímico preconiza que a evolução da redução do óxido em direção ao centro da partícula mantém sua forma original. Os estágios envolvidos na redução são apresentados esquematicamente abaixo [12].



Estas etapas ocorrem a diferentes taxas individuais. Dessa forma, uma etapa mais lenta tende a ser predominante em relação às demais, constituindo-se, assim, em uma barreira cinética do processo e sendo definida como etapa controladora.

A figura 8 mostra a evolução da reação de redução para uma partícula esférica.

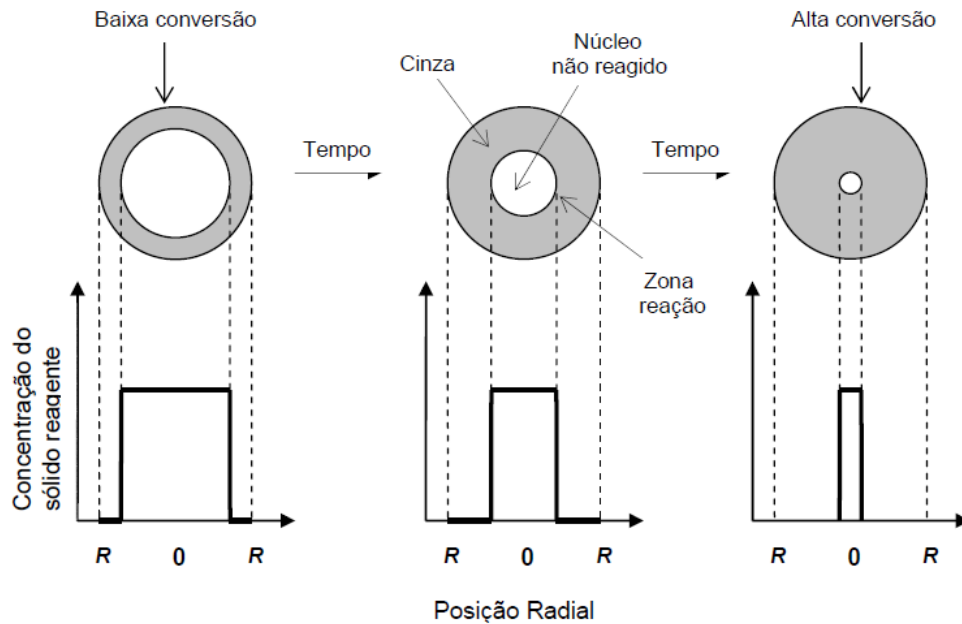


Figura 8. Modelo do Núcleo Não Reagido. Extraído de [13].

A evolução da redução em partículas densas é diferente do que ocorre em partículas ou aglomerados porosos. O primeiro caso se caracteriza por uma frente de reação que avança, a partir da superfície em direção ao interior da partícula, segundo o modelo topoquímico. No segundo caso, não se configura uma frente de reação nítida e a redução ocorre em diferentes pontos do aglomerado. Porém, mesmo para o aglomerado poroso, as partículas individuais também seguem o modelo topoquímico para redução [3].

Diversos são os fatores que influenciam a cinética de redução dos óxidos de ferro, entre os quais pode se mencionar:

## Temperatura

O aumento da temperatura promove aumento na taxa de redução, tendo em vista que as reações envolvidas no fenômeno são termicamente ativadas, como é caso da gaseificação do carbono que é uma reação endotérmica e fortemente dependente da temperatura. A influência da temperatura sobre a velocidade de uma reação pode ser avaliada pela equação de Arrhenius mostrada abaixo [7].

$$k = A * e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (25)$$

Onde,

k: constante de velocidade da reação

A: fator de frequência

$E_A$ : energia de ativação

R: constante universal dos gases

T: temperatura

A figura 9 apresenta o gráfico que representa a equação de Arrhenius. A inclinação da reta é proporcional à energia de ativação  $E_A$ .

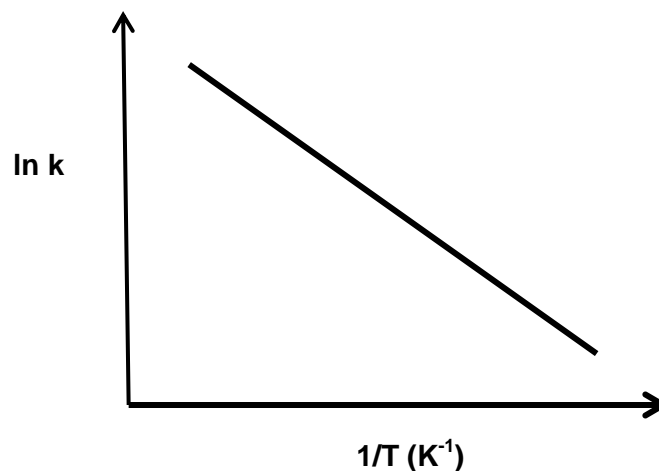


Figura 9. Representação da equação de Arrhenius.  
Adaptado de [7].



Além do exposto acima, cabe mencionar que um sistema reagente que opera para valores maiores de temperatura do forno resulta em efeitos positivos nos mecanismos de transferência de calor.

#### Granulometria do minério

A cinética de redução é favorecida para menores tamanhos das partículas reagentes, tendo em vista a maior área superficial disponível para a reação.

#### Sinterização

O processo de sinterização de óxidos de ferro ocorre naturalmente em altas temperaturas e durante o processo de redução e tende a diminuição da área superficial disponível para reação, afetando assim, a taxa de reação.

#### Propriedades do carvão

De acordo com a origem do carvão, diferentes teores de material volátil podem estar associados. Assim, diferentes teores de gases redutores são gerados no processo de desvolatilização afetando a cinética de redução.

### **2.5.6. Cinética de redução dos óxidos de ferro em aglomerados autorredutores**

Os aglomerados autorredutores são constituídos tanto pelos óxidos de ferro que serão reduzidos quanto do material carbonáceo que irá prover o agente redutor do processo. Dessa forma, tais aglomerados possuem variáveis cinéticas específicas que requerem atenção especial.

As etapas de um processo de redução estão enumeradas a seguir [7].

Etapa 1: Difusão de CO através da camada de ferro metálico

Etapa 2: Reação de redução dos óxidos metálicos

Etapa 3: Difusão de CO<sub>2</sub> através da camada de ferro metálico

Etapa 4: Difusão de CO<sub>2</sub> até a partícula de carvão

Etapa 5: Reação de Boudouard

Etapa 6: Difusão do CO a partir da partícula de carvão

Etapa 7: Redução Sólido-Sólido

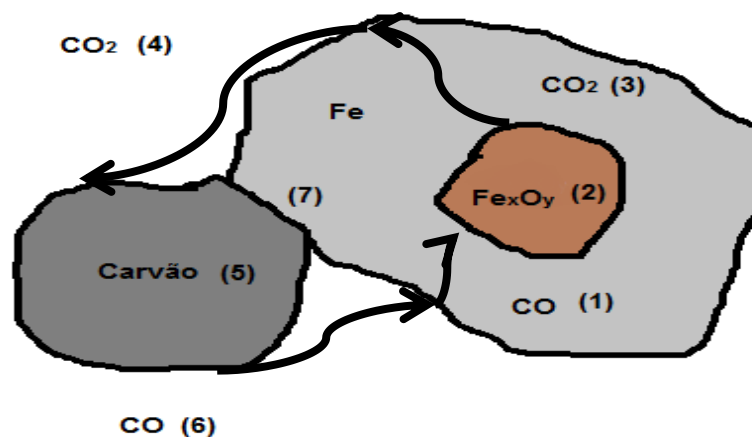


Figura 10 - Etapas de redução. Adaptado de [9]

Além dos fatores destacados para um processo geral de redução, alguns fatores adicionais podem ser mencionados como influenciadores do processo em aglomerados autorredutores.

#### Relação carbono/óxido de ferro

A cinética de redução é favorecida por uma maior presença de carbono na mistura, já que a reação de gaseificação do carbono é considerada uma etapa limitante do processo.

### Catalisadores

A presença de catalisadores promove a redução da energia de ativação das reações envolvidas no processo de redução. Como exemplo, cita-se o efeito catalítico do óxido de lítio sobre a reação de gaseificação do carbono.

### Propriedades da matéria-prima

A condutividade térmica inicial da mistura influencia na taxa de transferência de calor. Por sua vez, a reatividade está associada à área superficial disponível para a reação.

### Pré-redução do minério

A pré-redução do minério permite a formação precoce de ferro metálico que atua aumentando a condutividade térmica do aglomerado.

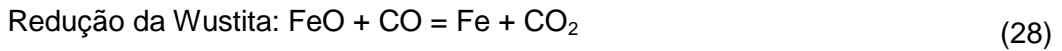
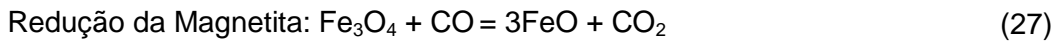
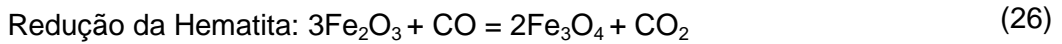
### Propriedades do composto autorredutor

A porosidade e a tortuosidade, que é uma propriedade relacionada à interconectividade entre os poros, facilitam o fluxo dos gases do processo favorecendo a cinética da redução. Já o aumento da densidade da mistura provoca um aumento no valor de sua condutividade térmica efetiva e, em consequência a taxa de redução.

### Propriedades das espécies gasosas envolvidas

Como os gases possuem diferentes propriedades relativas à difusividade e condutividade térmica, tais propriedades também interferem no processo.

As reações químicas envolvidas no processo se constituem em uma sequência de reações de redução por meio de intermediários gasosos, a partir da hematita, maior estado de oxidação do ferro, e que promovem a redução gradual do oxigênio até que se obtenha ferro metálico. Esta sequência de reações é apresentada abaixo:



A sequência de reações evidencia uma crescente dificuldade termodinâmica em se promover a redução. A redução da hematita para magnetita via monóxido de carbono, se dá para valores baixos de concentração desse gás. Já a redução da magnetita em wustita e desta em ferro metálico requerem condições de temperatura e concentração de gás redutor cada vez maior.

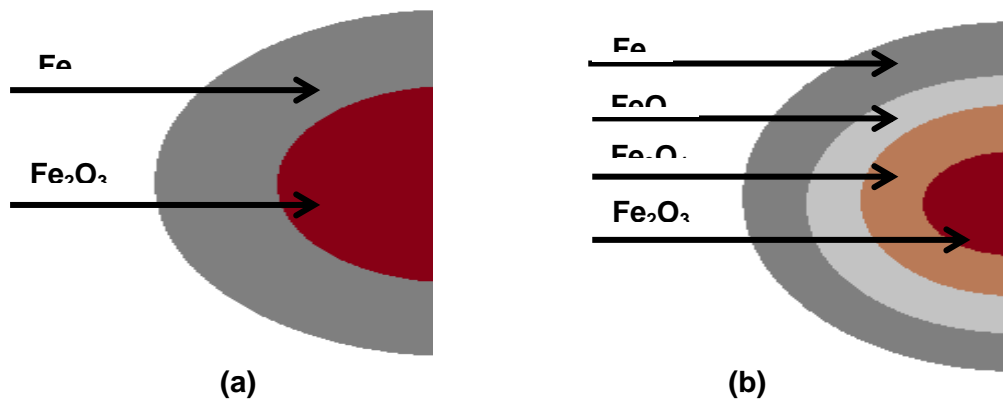


Figura 11. Modelo de uma interface (a) e de três interfaces de redução (b). Adaptado de [12].

## 2.6. Estado da Arte

O estudo da cinética de redução em aglomerados autorredutores tem sido objeto de estudo e esforço da comunidade científica ao longo dos anos. Como resultado, diversos modelos matemáticos e experimentais foram desenvolvidos com o intuito de poder proporcionar avanço no entendimento dos mecanismos que regem a cinética da autorredução.

Sun e Lu [14] apresentaram um modelo matemático não isotérmico e não isobárico contendo dezenove equações independentes que foram desenvolvidas para estudo da cinética de redução de aglomerados contendo minério de ferro e carvão.

Esse trabalho foi baseado em condições experimentais de temperatura do forno de 1200 °C e razão minério de ferro/carbono de 80/20 % (m/m).

O modelo consistiu de uma equação de balanço de energia térmica, nove expressões cinéticas para reações heterogêneas, seis equações de balanço de massa para espécies gasosas, uma equação de continuidade, uma equação de momento e uma equação de estado para gases ideais. As equações foram resolvidas de maneira simultânea por métodos numéricos e resultaram em dezenove valores locais de variáveis (temperatura, taxas de reação, composição dos sólidos, pressão, velocidade de fluxo gasoso e concentrações de gases), em função da distância a partir da frente de calor na direção axial de um sistema cilíndrico e do tempo.

O modelo matemático apresentou resultados em concordância com os resultados obtidos a partir de um sistema experimental unidimensional, que foi projetado pela simplicidade nas medições necessárias e de modelamento.

A partir do modelo matemático desenvolvido, Sun e Lu [15] propuseram uma investigação teórica sobre a cinética de redução dos aglomerados autorredutores. Eles concluíram que o consumo de calor pela reação de gaseificação do carbono tem um forte efeito sobre o sistema. Assim sendo, a etapa de transferência de calor até o sítio das reações é considerado o principal limitador da taxa de redução global.

O efeito do consumo de calor pela gaseificação do carbono na taxa de transferência de calor e no grau de redução do óxido de ferro pode ser avaliado, considerando o caso hipotético no qual os calores de reação da gaseificação do carbono são consideradas zero.

Levando se em conta esse caso hipotético, a figura 12, a seguir, mostra as temperaturas em diferentes posições em função do tempo de reação.

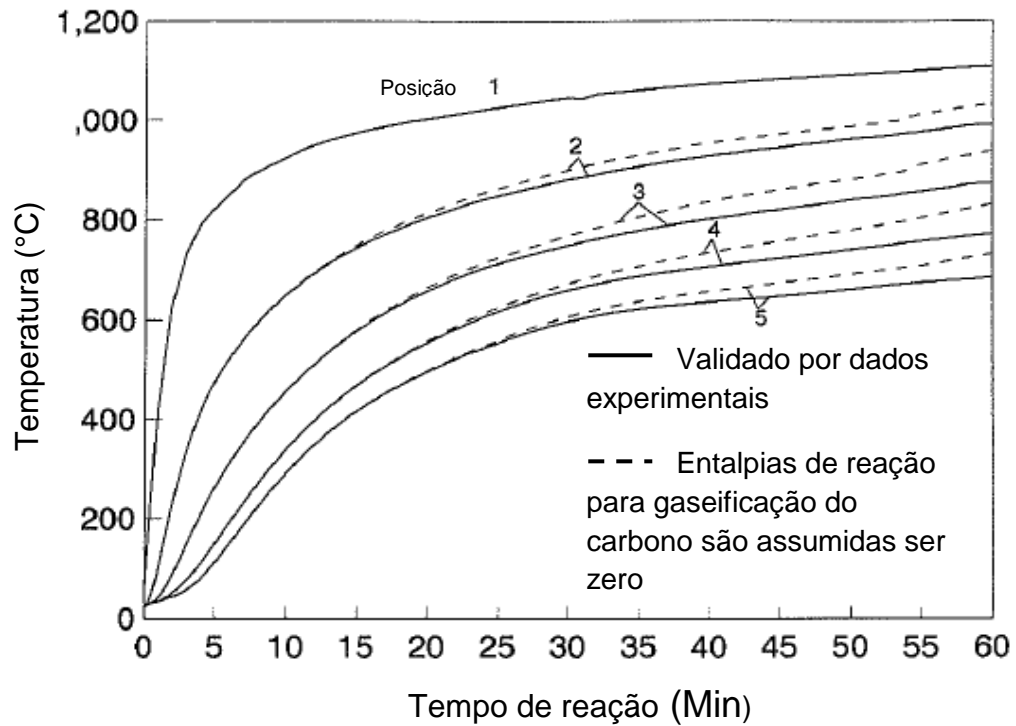


Figura 12. Efeito dos calores de reação na temperatura local. Extraído de [15].

Por sua vez, a figura 13 mostra os graus de redução do minério de ferro em diferentes posições como função do tempo de reação. As linhas tracejadas representam o caso hipotético e as linhas sólidas apresentam o caso computado pelo modelo matemático a partir de dados experimentais. A comparação desses dois casos permite concluir que a gaseificação do carbono tem forte efeito sobre o sistema reagente e que a transferência de calor até o sítio das reações é um fator determinante.

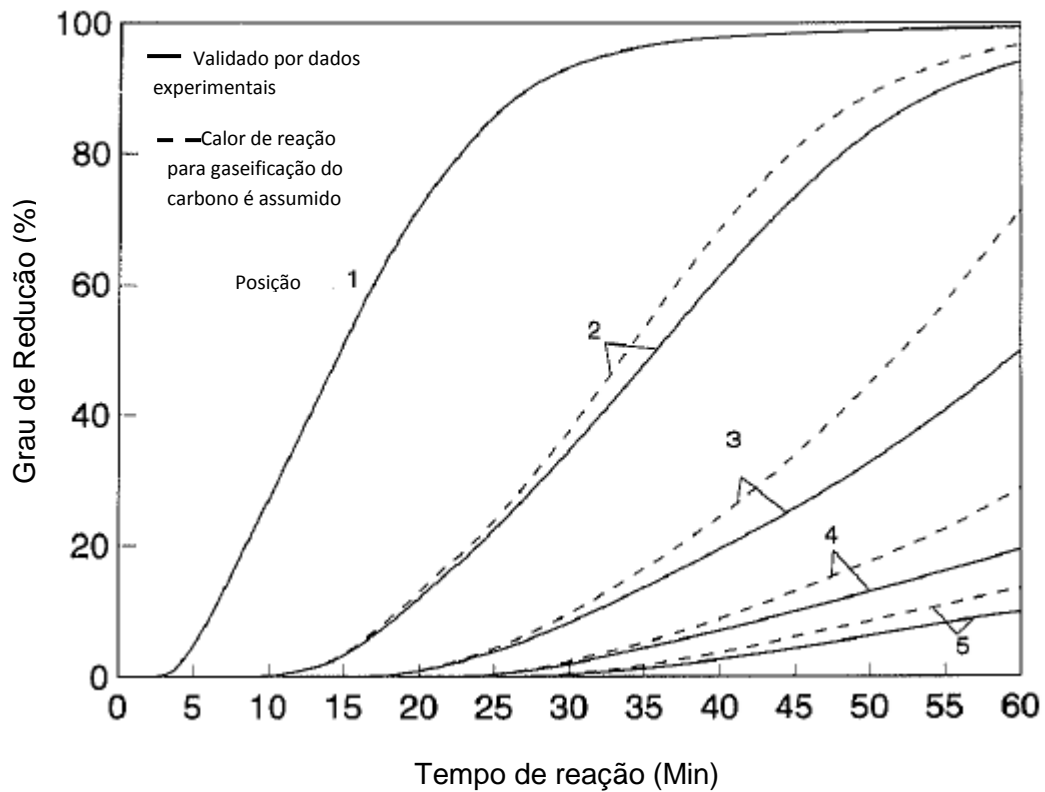


Figura 13. Efeito dos calores de reação no grau de redução. Extraído de [15]

Sun e Lu [15] puderam avaliar ainda a importância relativa dos modos de transferência de calor por convecção e por condução. No caso da convecção foi considerada através do modelo matemático proposto, uma situação hipotética na qual a transferência de calor desse modo foi considerada nula. A figura 14 mostra que o grau de redução é aumentado, tendo em vista os maiores valores de temperatura locais. Devido às limitações de geração e fluxo de gás, a convecção teve um efeito limitado no sistema reagente.

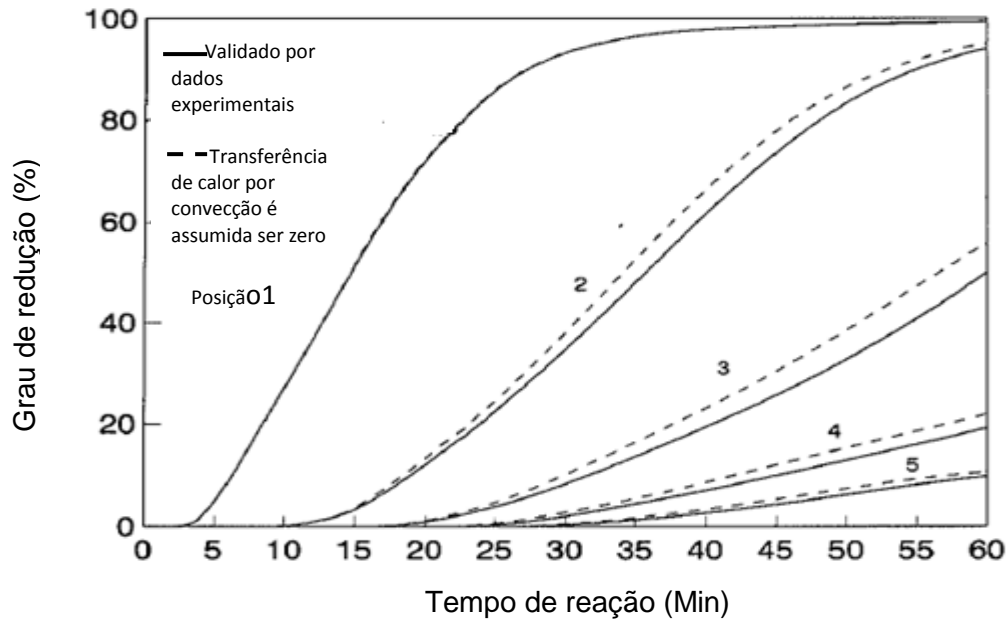


Figura 14. Efeito da transferência de calor por convecção no grau de redução. Extraído de [15].

Assumindo-se que a condução tem uma importância maior, seu efeito pode ser avaliado pelo aumento arbitrário em 50% na condutividade térmica da mistura através do modelo matemático. A figura 15 mostra que a taxa de redução é aumentada.

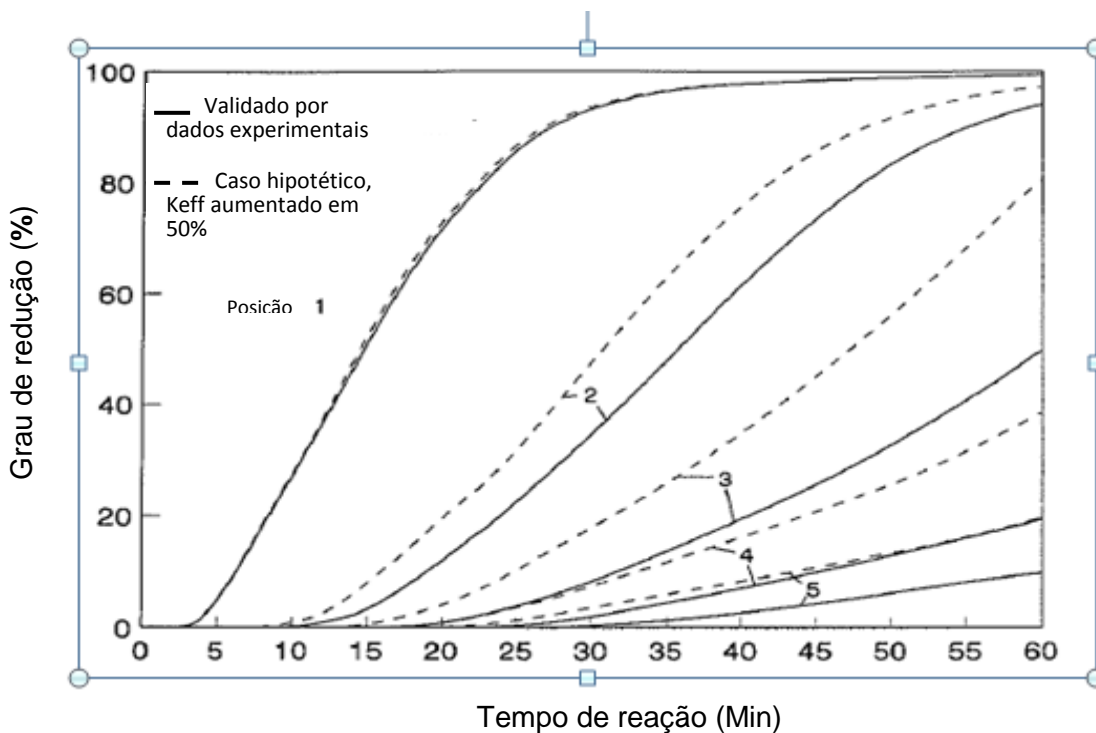


Figura 15. Efeito da condutividade térmica efetiva no grau de redução [15].



Huang e Lu [16] estudaram os mecanismos envolvidos na cinética de redução em uma mistura de um concentrado de minério de ferro e de carvão pulverizado. Eles desenvolveram um procedimento experimental utilizando de uma mistura minério de ferro/carvão na razão 80/20 em % (m/m) e densidade de  $2,1 \text{ g/cm}^3$ . A temperatura do forno foi ajustada para  $1200^\circ\text{C}$ .

Os resultados experimentais revelaram com bastante clareza a natureza não isotérmica do sistema reagente.

Conclusões a respeito da cinética de redução no aglomerado autorredutor puderam ser levantadas a partir da definição do grau de redução e do grau de carbono reagido, obtidos a partir das análises químicas dos sólidos reagidos.

O grau de redução foi dado em termos do percentual de oxigênio inicialmente combinado presente nos óxidos de ferro e que foi removido durante o curso da reação. Por sua vez, o grau de carbono reagido total foi definido em termos do percentual de carbono total do carvão inicialmente na mistura.

Os resultados experimentais permitiram concluir que para um mesmo grau de redução alcançado, menos carbono é consumido em regiões de menores temperaturas no interior. A explicação, segundo os autores, é que as reações de gaseificação do carbono são ativas em regiões de maior temperatura e menos ativas em regiões de menor temperatura. Isso sugere que os gases redutores ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) gerados pelas reações de gaseificação do carbono se movem das regiões mais externas para as regiões mais internas de forma a promover as reações de redução da magnetita e da wustita. O fluxo gasoso mencionado anteriormente é oriundo do desenvolvimento de pressão com o aumento do número de moles gasosos com as reações de gaseificação.

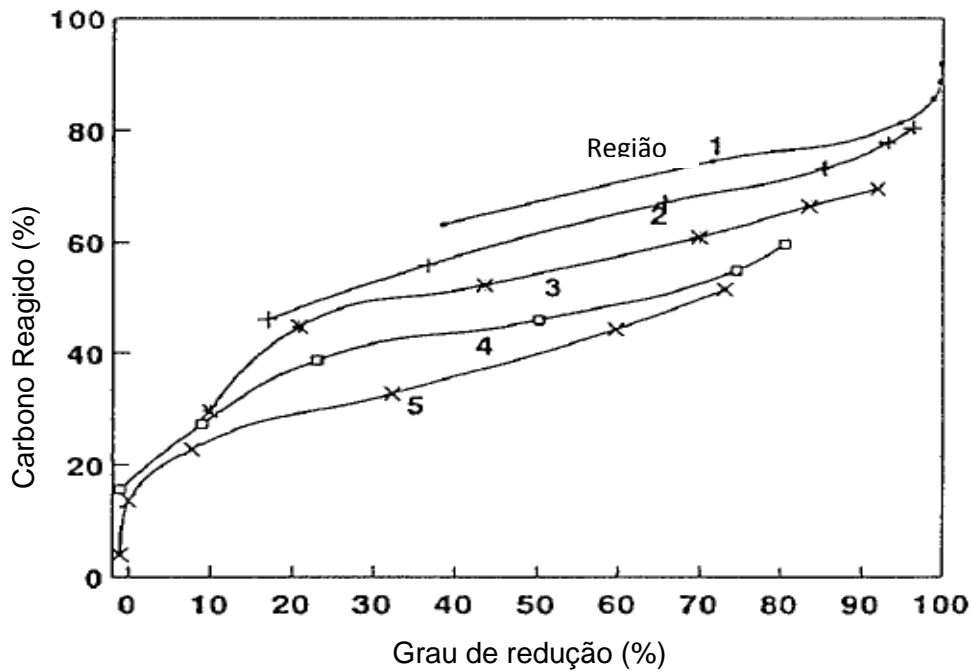


Figura 16. Carbono reagido x Grau local de redução. Extraído de [16].

Os resultados sugeriram que a transferência de calor é a etapa limitante da cinética no sistema reagente. Tais conclusões se apoiaram na existência de gradientes de temperatura, no fato de existirem reações químicas ativadas termicamente e na natureza fortemente endotérmica da gaseificação do carbono.

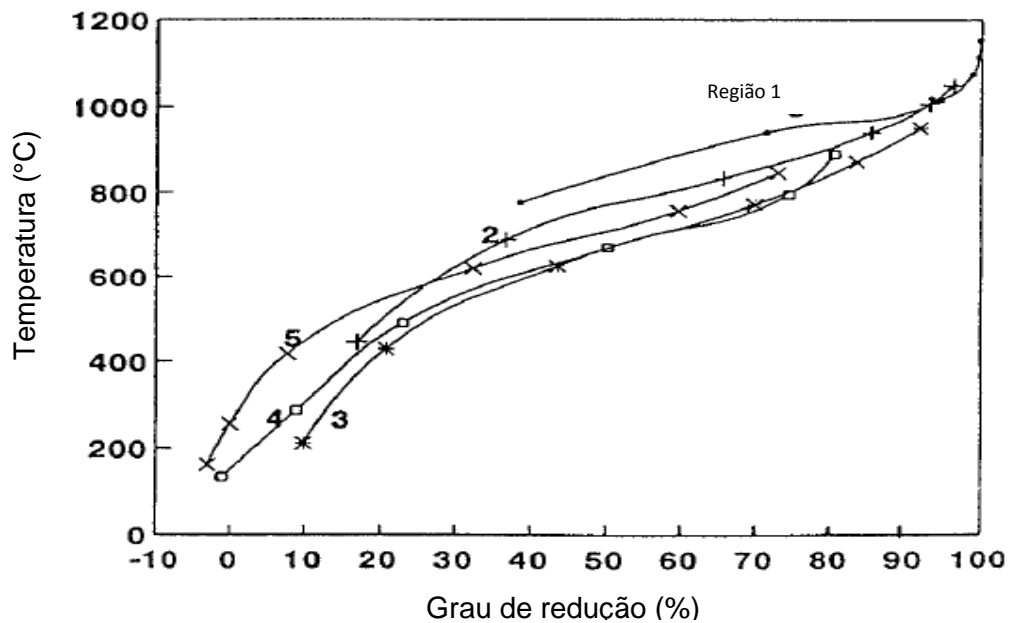


Figura 17. Temperatura x Grau de redução local. Extraído de [16].

Sun e Lu [17] propuseram um modelamento matemático não isotérmico baseado nos dados de temperatura do trabalho de Huang e Lu [16].

Verificou-se uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores computados pelo modelo matemático. Os resultados permitiram concluir que, para as regiões de maior temperatura, a intensidade das reações endotérmicas e a baixa condutividade térmica efetiva da mistura inicial são as causas dos gradientes de temperatura detectados. As reações endotérmicas consideradas envolviam a evaporação da umidade, desvolatilização do carvão e gaseificação do carbono que eram ativas em diversas faixas de temperatura de acordo com a reatividade do carbono e disponibilidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Em regiões nas quais as reações de gaseificação do carbono ocorriam, uma grande quantidade de calor era consumida, o que fez pressupor a existência de uma barreira para a transferência de calor que resultou em um aquecimento atrasado de regiões mais frias do interior.

Através desse modelo matemático, os autores puderam avaliar também o efeito da condutividade térmica efetiva da mistura inicial. Com um aumento de 50% no valor dessa propriedade, a temperatura do sistema e a taxa da reação de redução global foram aumentadas de maneira significativa. Isto foi possível porque o aumento do valor da condutividade térmica efetiva possibilitou o aumento no fluxo de calor que, por sua vez, viabilizou o aumento na taxa das reações químicas. Além disso, ressaltou-se que o efeito positivo da metalização sobre valores da condutividade térmica.

Sun e Lu [17] puderam avaliar o efeito do aumento das taxas específicas das reações de gaseificação do carbono e da redução do óxido de ferro. O equivalente físico de tal mudança seria o aumento da área superficial das matérias-primas ou a utilização de uma mistura mais reativa. Verificou-se que, para o caso da reação de gaseificação do carbono, o efeito foi mínimo sobre a taxa de redução global. Isto pode ser explicado pelo fato de que o aumento na velocidade dessa reação favorece o

aumento no consumo de calor, uma vez que é fortemente dependente da temperatura. O consumo de calor provoca a diminuição da temperatura local, o que retarda as reações químicas. Esse fato observado indica uma forte influência da transferência de calor sobre a cinética de redução.

O aumento da taxa da reação de redução do óxido de ferro provoca um aumento na taxa de redução do sistema. Contudo, é necessário um aumento no fornecimento dos gases redutores através da reação de gaseificação do carbono. Como os agentes redutores tendem a ser consumidos próximos aos sítios onde foram gerados em regiões de maiores temperaturas, o fornecimento desses gases às regiões de menores temperaturas é inadequado.

Portanto, os resultados mostraram que a reação endotérmica de gaseificação do carbono tem maior efeito sobre a taxa de redução global, seguida da condutividade térmica da mistura inicial. A taxa específica das reações químicas tem um efeito menor sobre a redução. Dessa forma, Sun e Lu concluíram que a taxa de redução global nesse sistema é controlada pela etapa de transferência de calor, cuja importância está relacionada ao início e manutenção da reação de gaseificação do carbono e ao fornecimento dos agentes redutores para a redução dos óxidos.

Ueda *et al.* [18] avaliaram o comportamento em redução de compostos de minério de ferro e carvão para aplicação em alto-forno. Para tanto, um modelo de reação foi desenvolvido e os resultados obtidos foram comparados aos valores experimentais de perda de peso do composto.

Inicialmente, o efeito do tamanho de partícula foi avaliado. Concluiu-se que a redução do tamanho de partículas de coque e de minério de ferro promove um aumento na taxa da reação de redução. Porém, verificou-se que esse efeito é mais significativo para as partículas de coque, indicando que a reação de gaseificação do carbono é a reação controladora da cinética química no composto. Desse modo, os

autores puderam concluir que o aumento da reatividade do carbono e a redução da energia de ativação da reação de gaseificação do coque, por meio de adição de catalisadores, acelerariam a taxa de redução do composto.

A variação da razão coque/minério também foi avaliada pela razão mássica C/O. Para valores menores que um todo carbono do composto foi consumido antes que a reação de redução se complete. Para valores maiores que um, coque foi encontrado no composto após o término da reação.

Constatou-se ainda que a atmosfera composta de CO e CO<sub>2</sub> do ambiente externo a pelota influencia a reação de redução. Parte do carbono do aglomerado reage com o CO<sub>2</sub> durante a gaseificação do carbono.

Halder e Fruehan [19] estimaram as constantes de taxa para as reações de gaseificação do carbono e redução da wustita. O propósito do trabalho era analisar o papel exercido por essas reações na cinética do processo de redução em uma mistura de carvão e óxido de ferro em pó sem a influência das etapas de transferência de calor e de massa que poderiam mascarar os resultados obtidos. O procedimento experimental adotado fez uso de amostras de pequeno tamanho. A partir de dados experimentais de perda de massa e com auxílio de um modelo misto de reação, podem-se computar os valores das constantes de taxa das reações.

A expressão da taxa de reação tanto para a gaseificação do carbono quanto para a redução da wustita levaram em consideração a forte influência da evolução da rede de poros nos sólidos porosos durante a reação, tendo em vista o seu efeito sobre o fluxo gasoso e sobre a área superficial disponível para reação química, que é denotada no equacionamento pela massa instantânea de carbono e de wustita no sistema reagente.

O modelo misto de reação considerou que a taxa de redução no composto autorredutor é controlada tanto pela cinética química da reação de gaseificação do carbono quanto pela redução da wustita.

A constante de taxa da reação de gaseificação do carbono foi determinada para condições nas quais tal reação era controladora da cinética química global, ou seja, para valores que indicavam excesso de wustita. Procedimento similar foi adotado para determinação da constante de reação de redução da wustita.

No procedimento experimental foram utilizados dois diferentes tipos de hematita: uma hematita artificial altamente porosa e hematita de ocorrência natural. Foram utilizadas também, duas diferentes fontes naturais de carbono: carvão betuminoso baixo volátil e carvão vegetal.

Os pesquisadores concluíram que em menores temperaturas, a reação de gaseificação do carbono é a etapa limitante da reação de redução global e para temperaturas elevadas tanto a reação de gaseificação do carbono quanto à redução da wustita controlam a cinética química.

Além disso, as constantes cinéticas para a reação de gaseificação do carbono ao carvão mineral foram bem inferiores aos valores do carvão vegetal, em virtude da elevada reatividade do carvão vegetal proporcionada pela maior área superficial disponível para reação.

Considerando-se que a força motriz para a sinterização é a área superficial inicial de poros do óxido de ferro, verificou-se que as constantes de taxa para redução da wustita para a wustita obtida da hematita artificial altamente porosa foram menores que aquelas da wustita preparada a partir da hematita de ocorrência natural. Porém, quando os experimentos foram realizados sob condições que garantiram o efeito mínimo da sinterização, observou-se que as constantes de taxa para redução da wustita para a hematita artificial foram bem superiores aos valores de hematita artificial.

Em um segundo estudo, Halder e Fruehan [20] avaliaram as taxas de redução em pelotas autorredutoras sob condições experimentais similares às encontradas no Rotary Hearth Furnace (RHF). O RHF promove a redução de aglomerados autorredutores, normalmente na forma de pelotas dispostas em leitos de uma ou de duas camadas. Nesse reator, a energia é fornecida por radiação térmica através das paredes e da parte superior.

A avaliação da evolução da composição gasosa permitiu concluir que a redução da hematita a ferro metálico ocorre em uma sequência, passo a passo, que envolve a redução da hematita a magnetita inicialmente, seguida da redução da magnetita a wustita e finalmente a redução da wustita a ferro metálico, conforme mencionado anteriormente no presente trabalho.

Os autores consideraram a existência de quatro etapas influentes na cinética de redução nas pelotas autorredutoras:

- A cinética de gaseificação do carbono
- A cinética de redução da wustita
- O transporte externo de calor para as pelotas
- O transporte interno de calor dentro das pelotas

Para a camada de pelotas localizada na região superior do forno, constatou-se que a transferência externa de calor é mais rápida que a cinética química. Então, nessas circunstâncias, a cinética química se apresenta como etapa controladora da redução.

Durante a transformação da hematita para magnetita, ocorre o surgimento de trincas que favorece o desenvolvimento de uma alta porosidade interna e, em consequência, a redutibilidade do composto.

Em um aglomerado autorredutor que contém carvão vegetal e hematita artificial altamente porosa, a transferência interna de calor ficou comprometida pelo inchaço provocado nas pelotas. Esse fato juntamente com a menor condutividade térmica do carvão vegetal, devido à sua alta porosidade, permitiu concluir que as pelotas contendo carvão mineral eram reduzidas mais rapidamente. O mesmo motivo foi capaz de justificar a menor cinética de redução verificada para aglomerados constituídos de carvão vegetal e hematita altamente porosa em relação aos aglomerados formados por carvão vegetal e hematita natural para um arranjo contendo um leito com duas camadas de pelotas. Devido ao inchaço constatado nas pelotas da camada superior, o transporte de calor para a camada inferior foi prejudicado, desfavorecendo-se, assim, a taxa de redução global.

Ficou evidenciado ainda pelos resultados experimentais que o aumento do número de camadas de pelotas do leito, fez com que a redução se tornasse limitada pela transferência de calor interna até as camadas inferiores. Contudo, com a evolução da redução, a contração do leito diminuiu a importância relativa do transporte de calor na cinética de redução, uma vez que facilitou que a radiação alcançasse as camadas inferiores.

Li e Hong [21] desenvolveram um modelo matemático não isotérmico para estudar a redução dos óxidos de ferro pelo CO e pelo H<sub>2</sub> em pelotas comuns. Através desse modelo, eles puderam avaliar o efeito da temperatura sobre o sistema reagente. Assim, concluíram que a taxa de redução é dependente da temperatura e que calor deve ser fornecido continuamente aos sítios de reação para que as reações ocorram. Nesse contexto, a condução térmica exerce um importante papel na cinética de redução.

As reações consideradas no modelo foram as reações de redução da wustita pelo CO e pelo H<sub>2</sub>. Dessa forma, foi possível analisar também o papel da difusão



gasosa Constatou-se que a concentração das espécies gasosas aumentou com o tempo de reação e que a taxa de difusão do hidrogênio é maior do que a do monóxido de carbono, devido ao menor diâmetro de sua molécula.

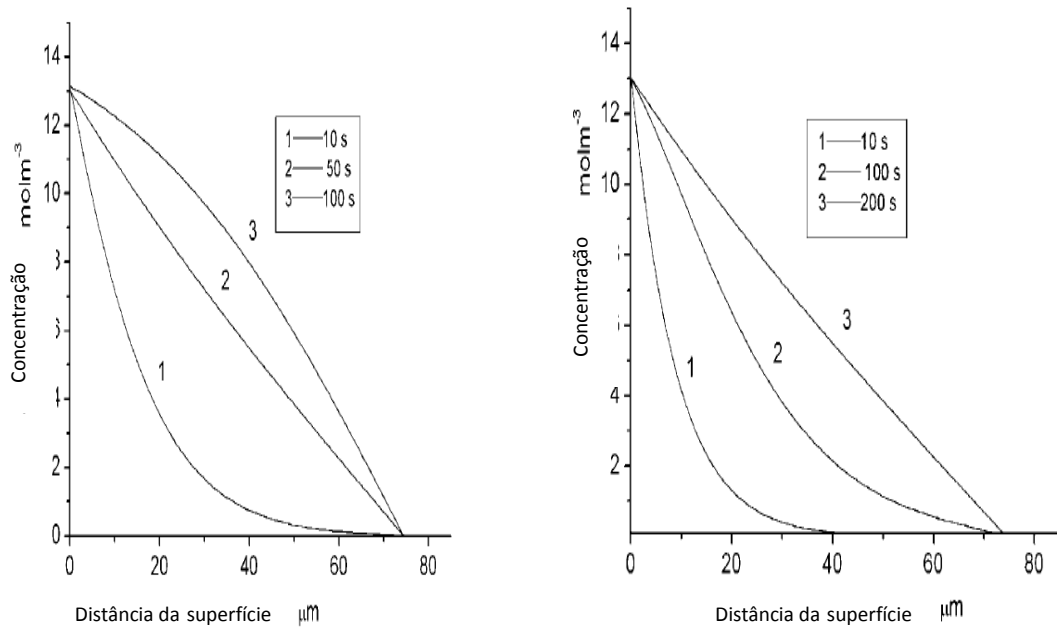


Figura 18 Evolução da concentração das espécies gasosas

Para uma determinada partícula de minério, concluiu-se que no estágio final de redução, a difusão gasosa no interior da partícula passa a ter um influencia maior devido à redução da concentração de gases na interface com a camada não reagida quando comparada com a mesma concentração na superfície da partícula, causada pelo aumento da espessura da camada de produto sólido.

Por fim, o modelo matemático proposto por Li e Hong permitiu traçar o grau de redução em função do tempo para três posições diferentes da partícula de minério. Verificou-se que o grau de redução é maior na superfície devido ao excelente contato entre sólido e gás, e menor no centro da partícula em virtude da baixa concentração de gás redutor.

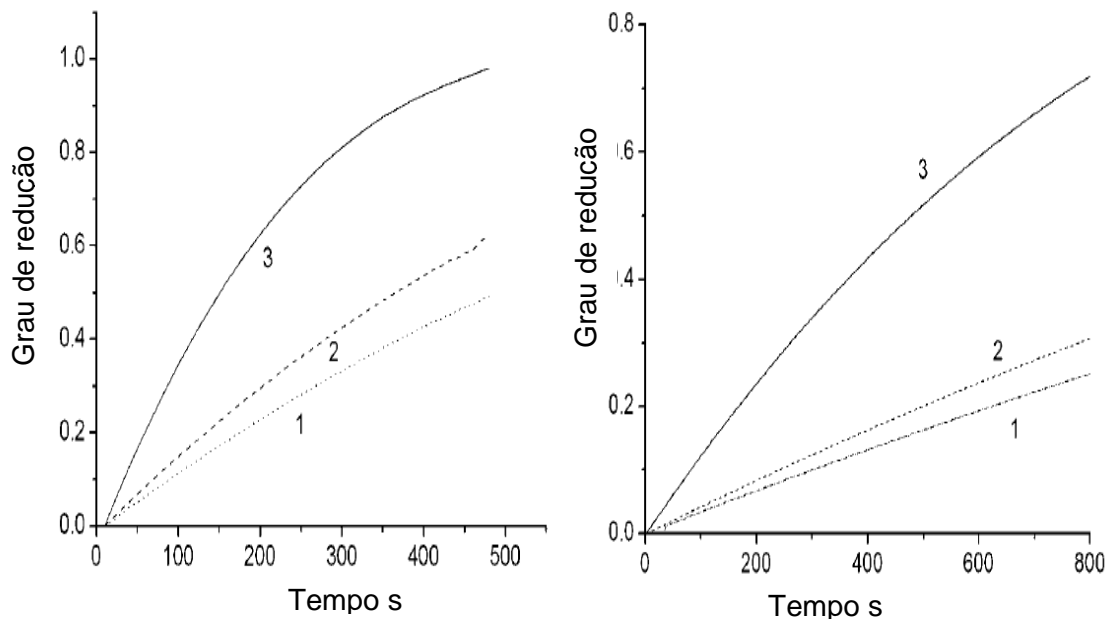


Figura 19. Grau de redução x tempo

Rao [22] estudou a cinética de redução da hematita pelo carbono. Para tanto, ele conduziu um experimento para avaliar os efeitos da temperatura, do tamanho de partícula de carbono e da razão hematita/carbono da mistura.

A fim de avaliar a influência da temperatura, experimentos foram conduzidos para diferentes valores dessa grandeza. Constatou-se que a redução se processa para intervalos cada vez menores de tempo, à medida que a temperatura torna-se cada vez maior.

O tamanho de partícula de carbono teve uma influência marcante sobre o sistema reagente. Verificou-se que as reações ocorriam de maneira mais rápida para tamanhos menores de partículas.

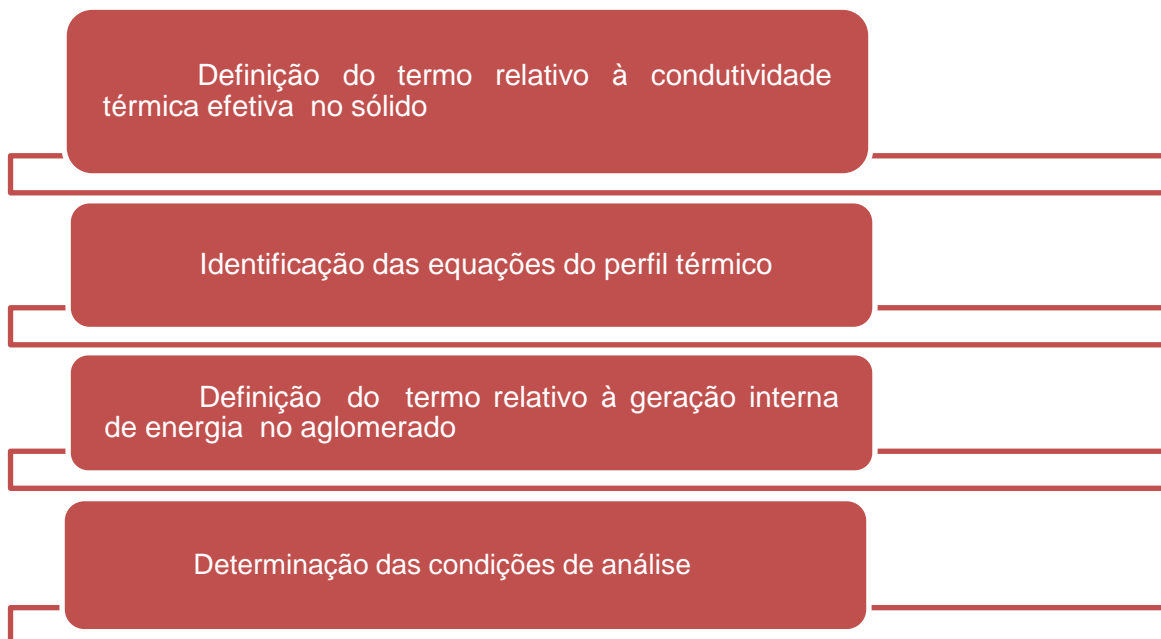
Ao se avaliar efeito da razão hematita/ carbono, concluiu-se que a cinética da redução era favorecida para valores cada vez menores dessa razão, ou seja, à medida que o teor de carbono na mistura era aumentado.

### 3. Desenvolvimento

No presente trabalho são estudadas as condições térmicas a que são submetidos os aglomerados autorredutores durante a redução dos óxidos de ferro. Assim, por meio de equacionamento pertinente, obtém-se o perfil térmico para uma esfera sólida com geração interna de energia.

Dessa forma, torna-se possível avaliar o efeito da mudança de diferentes parâmetros não apenas sobre o perfil térmico, mas também sobre a condutividade térmica efetiva do aglomerado.

O diagrama a seguir mostra a seqüência de etapas adotada no modelamento e as condições de análise.



### 3.1. Condutividade Térmica Efetiva do Sólido

A primeira etapa do desenvolvimento consistiu do cálculo da condutividade térmica efetiva do sólido para um meio poroso. Tal propriedade varia com a porosidade, com a condutividade térmica de cada fase e com a geometria da fase sólida. A equação utilizada é mostrada a seguir e foi ajustada para levar em conta os efeitos da irradiação [23].

$$k_{s,\text{eff}} = (1 - \varepsilon_s)(k_g + a) + \varepsilon_s \left[ \frac{2}{3k_s} + \left( \frac{k_g}{0.274} + b \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (29)$$

Onde:

$$a = \alpha \left[ 1 + \left( \frac{1 - \varepsilon_s}{\varepsilon_s} \right) \left( \frac{1 - e_s}{2e_s} \right) \right]^{-1} \quad (30)$$

$$b = \alpha \left( \frac{e_s}{2 - e_s} \right) \quad (31)$$

$$\alpha = 0.1952 d_s \left( \frac{T_s}{100} \right)^3 \left( \frac{4.184}{3600} \right) \quad (32)$$

Sendo:

$\varepsilon_s$ : fração em volume do sólido (adimensional)

$k_g$ : condutividade térmica do gás (W/m.K)

$k_s$ : condutividade térmica do sólido (W/m.K)

$e_s$ : emissividade do sólido (adimensional)

$d_s$ : diâmetro da partícula sólida (m)

$T_s$ : Temperatura do sólido (K)

O valor da fração volumétrica do sólido é dado pela equação abaixo [23].

$$\varepsilon_s = 1 - [0,153 * \log(d_s * f_s) + 0,724] \quad (33)$$

Onde  $f_s$  é o fator de forma da partícula sólida (adimensional) e varia entre 0 e 1.

Na expressão da condutividade térmica efetiva, o termo  $\alpha$  diz respeito à contribuição da irradiação que ocorre dentro dos vazios dos poros do sólido.

Os valores de condutividade térmica efetiva foram calculados para atmosferas puras de CO e de CO<sub>2</sub> separadamente. A unidade de  $k_{s,eff}$  é W/m.K.

Note que o termo  $(1-\varepsilon_s)$  é a porosidade do aglomerado sólido, quando há apenas gases e sólidos.

O valor de cada parâmetro encontra-se com as unidades ajustadas no Sistema Internacional (SI).

Existem dois intervalos para os valores de temperatura: aquele imposto para avaliação da condutividade térmica e outro, resultante dos desdobramentos da temperatura externa aplicada ao modelamento proposto e associada às variações provocadas pelas reações químicas de redução e de Boudouad.

A tabela 2 apresenta os valores de parâmetros adotados para cálculo da condutividade térmica efetiva.

**Tabela 2. Parâmetros para o cálculo da condutividade térmica efetiva**

Parâmetro	Valor Adotado
Fator de forma	0,75
Emissividade	0,9
Raio da pelota (cm)	0,7
ks (W/m.K)	0,0008

O cálculo da condutividade térmica do gás é realizado com auxílio da equação a seguir [23].

$$k_j = M_j \left( C_{p,j} + \frac{5R}{4M_j} \right) \quad (34)$$

Onde:

$k_j$ : condutividade térmica da espécie gasosa  $j$  (W/m.K)

$M_j$ : massa molar da espécie gasosa  $j$  (kg)/mol

$R$ : constante universal dos gases ideais ( $R= 8,314$  J/K.mol)

$C_{p,j}$ : calor específico à pressão constante (J/kg.K)

Os valores de  $C_{p,j}$  são obtidos utilizando a equação (3).

Os termos  $a$ ,  $b$  e  $c$  da equação (4) são característicos de cada espécie gasosa. Os valores foram calculados para o monóxido de carbono e para o gás carbônico e estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes dos termos do calor específico à pressão constante

Termo	Fórmula	Valor (kJ/kg.K)
$a_{co}$	$(6,60 \cdot 4,184) / M_{co}$	986,2286
$b_{co}$	$(0,0012 \cdot 4,184) / M_{co}$	0,1793
$c_{co}$	0	0
$a_{co2}$	$(10,34 \cdot 4,184) / M_{co2}$	983,2400
$b_{co2}$	$(0,00274 \cdot 4,184) / M_{co2}$	0,2605
$c_{co2}$	0	0

### 3.2. Equações do Perfil Térmico

As equações do perfil térmico são aquelas relativas à distribuição de temperatura para problemas de condução de calor unidimensional, com geração uniforme de energia em regime estacionário para uma casca esférica e para uma esfera sólida [24].

Casca Esférica:

$$T(r) = T_{s,2} + \frac{qr_2^2}{6k} \left(1 - \frac{r^2}{r_2^2}\right) - \left[ \frac{qr_2^2}{6k} \left(1 - \frac{r_1^2}{r_2^2}\right) + (T_{s,2} - T_{s,1}) \right] \frac{\left(\frac{1}{r}\right) - \left(\frac{1}{r_2}\right)}{\left(\frac{1}{r_1}\right) - \left(\frac{1}{r_2}\right)} \quad (36)$$

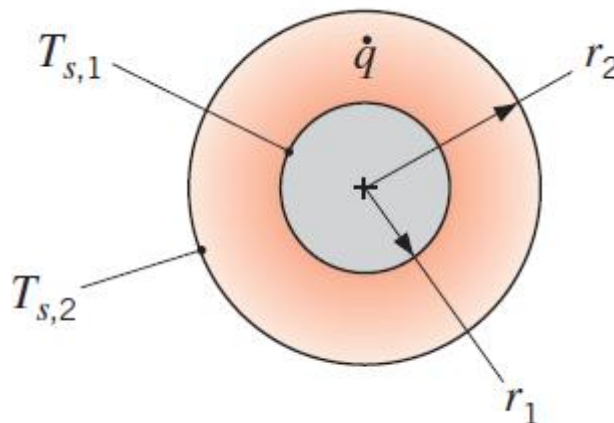


Figura 20. Parede esférica. Extraído de [24]

### Esfera Sólida:

$$T(r) = \frac{qr_0^2}{6k} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) + T_s \quad (37)$$

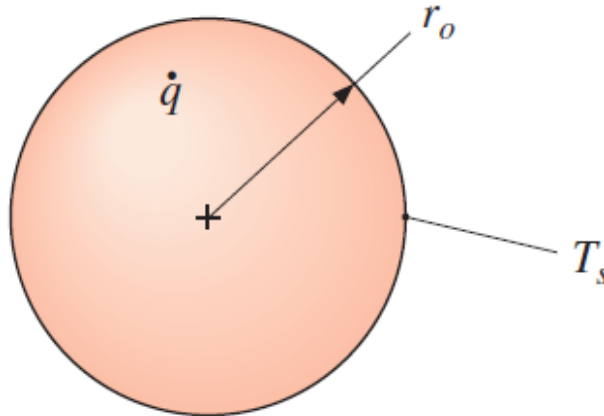


Figura 21. Esfera sólida. Extraído de [24]

O termo  $q$  refere-se à geração interna de energia. Sua unidade é  $W/m^3$ . Como  $W$  se equivale a  $J/s$ , considera-se como tempo, transcorrido uma unidade de tempo. Já  $k$  representa a condutividade térmica efetiva no sólido calculada através da equação (29).

O perfil térmico é construído para uma pelota de diâmetro de 1,4 cm, partindo-se da casca externa, para o ponto no qual o raio é 0,7 cm até chegar ao ponto no qual o raio é zero. O valor de  $\Delta r$  adotado foi de 0,025 cm totalizando 28 pontos.

Nos 27 primeiros pontos, o perfil segue a função da casca esférica e apenas no último ponto segue a função da esfera sólida. Para cada um dos 28 pontos, três referências são adotadas: uma interna, uma externa e o ponto médio, que é a posição de cálculo. A cada uma dessas referências, estão associados valores de temperatura e de raio da pelota.



Ao se passar para o ponto de cálculo seguinte, o ponto calculado no passo anterior torna-se o externo, enquanto o interno passa a ser o ponto de cálculo e o ponto mais interno se localiza 0,025 cm mais próximo do centro da pelota.

O valor de temperatura externa é a temperatura do gás que troca calor na superfície da pelota enquanto o valor da temperatura interna é o da temperatura da pelota antes do início das reações.

O primeiro valor de temperatura externa é definido de maneira arbitrária. A partir do segundo valor, a temperatura externa em cada etapa do cálculo é definida pelo valor obtido para o perfil térmico no passo anterior. Os valores de temperatura interna são definidos pela escolha de um dado  $\Delta T$ .

A tabela abaixo é uma representação esquemática dos dois primeiros passos para cálculo do perfil térmico ao longo do raio da pelota.

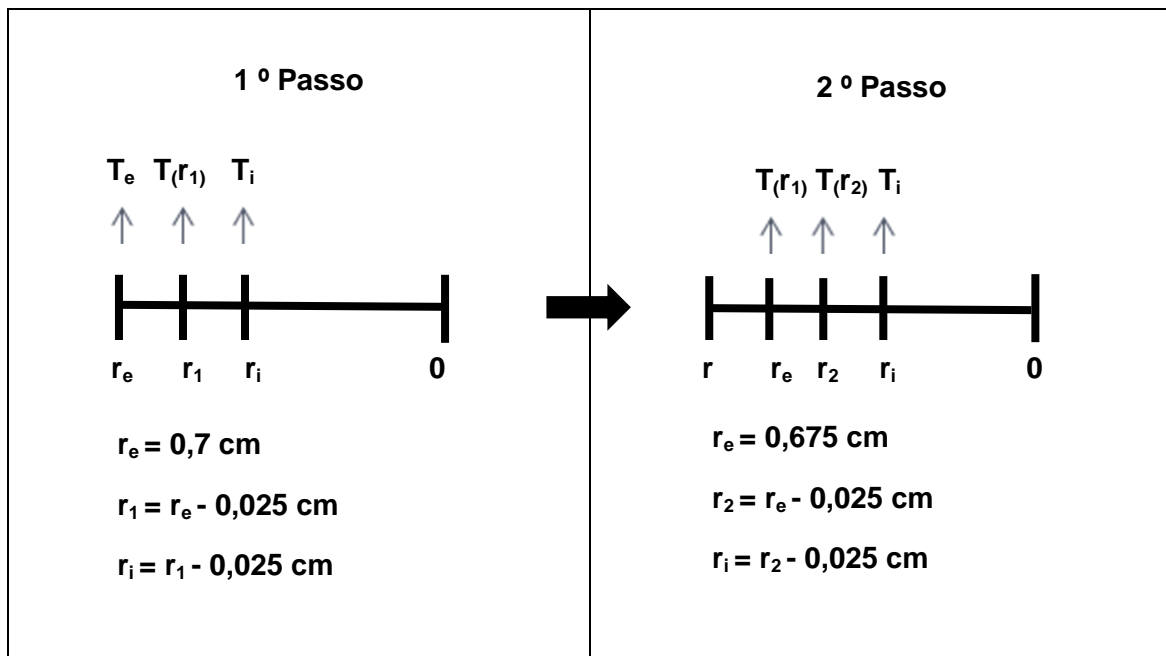


Figura 22. Esquema do Procedimento adotado para definição do Perfil Térmico

### 3.3. Geração Interna de Energia

O termo relativo à geração interna de energia no aglomerado foi obtido através do cálculo da entalpia das reações envolvidas no processo de redução.

A energia associada às reações é constituída de duas parcelas como mostrado na equação abaixo:

$$\Delta H_{(\text{processo})} = \Delta H_{(\text{redução})} + \Delta H_{(\text{Boudouard})} \quad (38)$$

A hipótese adotada foi que, para que a reação avance para o volume cúbico seguinte, é necessário que toda a massa de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tenha sido reduzida a ferro metálico. Nessa hipótese foi considerado que a redução ocorre em um passo global. Portanto, o primeiro termo da equação (38) refere-se à entalpia da reação de redução da hematita a ferro metálico. Por sua vez, o segundo termo trata da entalpia da reação de Boudouard.

#### 3.3.1. Entalpia de reação

A entalpia das reações foi calculada com o auxílio da equação (13). Os termos a, b e c para os sólidos na equação (4) estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4. Termos do calor específico à pressão constante para sólidos**

Termo	Fórmula	Valor (kJ/kg.K)
$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$(24,72 \cdot 4,184) / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	646,4
$b_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$(0,01604 \cdot 4,184) / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0,14194
$c_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$(-423400 \cdot 4,184) / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	-11071910
$a_{\text{Fe}}$	$(8,40 \cdot 4,184) / M_{\text{CO}_2}$	627,6
$b_{\text{Fe}}$	0	0
$c_{\text{Fe}}$	0	0

<b>a<sub>c</sub></b>	$(2,673 \cdot 4,184) / M_c$	931,98
<b>b<sub>c</sub></b>	$(0,002617 \cdot 4,184) / M_c$	0,9124
<b>c<sub>c</sub></b>	$(-116900 \cdot 4,184) / M_c$	-40759133,3

A tabela 5 apresenta expressões de  $C_p$  para os diferentes compostos químicos em função da temperatura.

**Tabela 5. Calor específico à pressão constante**

Composto Químico	$C_p$ (kJ/kg.K)
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$646,4 + 0,4194T - 11071910/T^2$
<b>Fe</b>	627,6
<b>C</b>	$931,98 + 0,9124T - 40759133,3/T^2$
<b>CO</b>	$986,2 + 0,179T$
<b>CO<sub>2</sub></b>	$983,2 + 0,2605T$

Por sua vez, os valores de entalpia a 298 K ( $\Delta H_{298}$ ) são dados pela tabela 6.

**Tabela 6. Valores de entalpia a 298 K.**

Composto Químico	Fórmula	$\Delta H_{298}$ (kJ/kg)
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$(-198500 \cdot 4,184) / M_{Fe}$	-5190,7
<b>Fe</b>	0	0
<b>C</b>	0	0
<b>CO</b>	$(-26416 \cdot 4,184) / M_c$	-3947,3
<b>CO<sub>2</sub></b>	$(-94052 \cdot 4,184) / M_{CO_2}$	-8943,5

Os valores das massas molares foram retirados da literatura.

O valor de temperatura para o limite inferior de integração é 298 K. Para o limite superior, os valores aplicados são extraídos do intervalo de temperatura definido para temperatura interna.

Cabe ressaltar ainda que os coeficientes estequiométricos de uma dada reação química entram na fórmula do cálculo da entalpia da reação multiplicando os valores de  $\Delta H^{298}$  e as integrais de Cp. Contudo, no presente trabalho os coeficientes foram substituídos pelas quantidades em massa dos compostos envolvidos nas reações.

Os valores de entalpia calculados utilizando o modelamento matemático são dados por kg de massa contido em cada volume cúbico de volume  $(\Delta r)^3$ .

### 3.3.2. Cálculo do volume e massa de finos

Para cada  $\Delta r$  considerado está associado um cubo de aresta  $\Delta r$  e volume dado por:

$$\Delta V = (\Delta r)^3 \quad (21)$$

Porém, há uma porosidade e uma fração volumétrica associada ao diâmetro da partícula e ao fator de forma, conforme equação (33). Portanto, o volume útil preenchido por finos de carvão e hematita é de:

$$\Delta V_{\text{finos}} = \epsilon_s \cdot (\Delta r)^3 \quad (22)$$

Considerando-se ainda que a pelota seja composta apenas de finos de carvão e de hematita:

$$\Delta V_{\text{finos}} = \Delta V_{\text{hematita}} + \Delta V_{\text{carvão}} \rightarrow \Delta V_{\text{finos}} = \frac{\Delta M_{\text{hematita}}}{\rho_{\text{hematita}}} + \frac{\Delta M_{\text{carvão}}}{\rho_{\text{carvão}}} \quad (23)$$

Com auxílio das relações abaixo:

$$\Delta M_{\text{hematita}} = (\% \text{ hematita})(M_{\text{total}}) \quad (24)$$

$$\Delta M_{\text{carvão}} = (\% \text{ carvão})(M_{\text{total}}) \quad (25)$$

Obtém-se:

$$\varepsilon_s \Delta r^3 = M_{\text{total}} \left( \frac{\% \text{ hematita}}{\rho_{\text{hematita}}} + \frac{\% \text{ carvão}}{\rho_{\text{carvão}}} \right) \quad (26)$$

Dessa forma, levando-se em conta que  $\varepsilon_s$ ,  $\Delta r$ , % hematita e % carvão são parâmetros físicos ou previamente determinados, é possível calcular a massa total da pelota, a massa de hematita e a massa de carvão.

$$M_{\text{total}} = \frac{\varepsilon_s \Delta r^3}{\left( \frac{\% \text{ hematita}}{\rho_{\text{hematita}}} + \frac{\% \text{ carvão}}{\rho_{\text{carvão}}} \right)} \quad (27)$$

A partir da expressão acima, é possível analisar o efeito sobre o perfil térmico da pelota autorredutora, de diferentes razões hematita/carvão.

Vale lembrar que a adição de aglomerante, por representar um teor em massa inferior a 5%, foi desprezada. A umidade se perde no aquecimento.

Os valores de diâmetro de partícula e de percentuais em massa de ferro total e de carbono fixo foram retirados das tabelas do trabalho de Huang e Lu [16].

A tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros adotados para cálculo da massa total.

**Tabela 7. Parâmetros para cálculo da massa total**

Parâmetro	Valor adotado
$\rho(\text{hematita}) \text{ (kg/m}^3\text{)}$	5000
$\rho(\text{carvão mineral}) \text{ (kg/m}^3\text{)}$	1375
$\Delta r \text{ (mm)}$	0,025

### 3.3.3. Reações Químicas

Considerando-se que a massa de hematita e a massa de carvão são os dados de entrada no sistema, é possível obter, a partir da estequiometria de reação de redução da hematita a ferro metálico e da reação de Boudouard, os valores da massa dos gases CO e de CO<sub>2</sub> envolvidos nas reações.

Reação de redução:

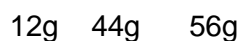


$$\frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{84}{160} \quad \rightarrow \quad M_{\text{CO}} = (0,525)M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (29)$$

$$\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{132}{160} \quad \rightarrow \quad M_{\text{CO}_2} = (0,825)M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (30)$$

Note que o valor de massa de CO é o mínimo necessário para que toda hematita se reduza a ferro metálico.

Reação de Boudouard



$$\frac{M^*_{CO}}{M_c} = \frac{56}{12} \quad \rightarrow \quad M^*_{CO} = (4,667)M_c \quad (32)$$

$$\frac{M_{CO_2}}{M_c} = \frac{56}{12} \quad \rightarrow \quad M_{CO_2} = (3,67)M_c \quad (33)$$

O valor de  $M^*_{CO}$  corresponde ao valor máximo estequiométrico possível de ser gerado pela massa de carbono contida na pelota. Assim sendo, existem duas diferentes fontes para cálculo da massa de monóxido de carbono. O cálculo desses dois valores permite tirar importantes conclusões:

- Caso haja excesso de CO gerado associado ao carbono de entrada, pode-se baixar o %C da pelota, tendo em vista que a reação de Boudouard consome calor e sua ocorrência em excesso tem um efeito negativo sobre o balanço energético e conseqüentemente para o avanço da reação.
- Caso haja falta de CO gerado, é possível contornar a situação, por exemplo, através da reação entre o  $H_2O$  e o carvão, que produz duas unidades redutoras CO e  $H_2$ .

### 3.4. Condições de Análise

#### 3.4.1. Aplicação à Condutividade Térmica Efetiva

A fim de analisar o efeito da temperatura e do diâmetro de partícula sólida sobre a condutividade térmica efetiva do aglomerado, apresenta-se a seguir o conjunto de dados aplicados aos valores dessas grandezas. Cabe ressaltar que os valores de diâmetro de partícula sólida não estão associados, nesse caso, a qualquer distribuição granulométrica ou geometria do aglomerado. Por sua vez, a temperatura é definida tendo como referência o intervalo para temperatura interna.

**Tabela 8. Condutividade Térmica (ds variável e temperatura fixa)**

Parâmetro	Valor adotado
Temperatura (K)	873 / 1173 / 1473
Diâmetro de partícula sólida (m)	Limite inferior: $2,5 \cdot 10^{-5}$ Limite superior: $1,75 \cdot 10^{-4}$ $\Delta ds$ : $1,25 \cdot 10^{-5}$

**Tabela 9. Condutividade Térmica (Temperatura variável e ds fixo)**

Parâmetro	Valor adotado
Temperatura (K)	Limite inferior: 873 Limite superior: 1473 $\Delta T$ : 50
Diâmetro de partícula sólida (m)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ / $1,0 \cdot 10^{-4}$ / $5,0 \cdot 10^{-5}$

### 3.4.2. Aplicação ao Perfil Térmico

Os parâmetros utilizados para avaliação do perfil térmico da pelota foram temperatura, diâmetro de partícula sólida e fração em massa de minério e carvão.

O valor de temperatura aplicado corresponde ao valor de temperatura externa associada à equação de perfil térmico.

Duas linhas de estudos foram desenvolvidas. A primeira linha permitiu uma análise do perfil térmico para três diferentes valores adotados para um dado parâmetro enquanto que os demais permaneceram fixos. A segunda linha possibilitou avaliar o efeito sobre o perfil térmico de variações provocadas nos parâmetros ao longo do raio da pelota. Para tanto, foram definidos dois intervalos para o raio da pelota: o primeiro intervalo se estendeu de  $r = 0,7$  cm até  $r = 0,035$  cm. O segundo intervalo partiu de  $r = 0,035$  até  $r = 0$ . As tabelas a seguir apresentam os dados utilizados no estudo do perfil térmico.



É importante deixar claro que o diâmetro de partícula na análise do perfil térmico corresponde ao de um aglomerado produzido a partir de finos de minério com distribuição granulométrica cujo diâmetro médio equivale ao valores adotados.

**Tabela 10. Perfil Térmico (Temperatura variável; ds e fração em massa fixos)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor adotado</b>
<b>Temperatura (K)</b>	1023 / 1173 / 1473
<b>Diâmetro de partícula sólida (m)</b>	$1,5 \cdot 10^{-4}$
<b>Fração em massa (minério/carvão)</b>	(0,75 / 0,25)

**Tabela 11. Perfil Térmico (ds variável; temperatura e fração em massa fixos)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor adotado</b>
<b>Temperatura (K)</b>	1323
<b>Diâmetro de partícula sólida (m)</b>	$3,0 \cdot 10^{-4} / 1,49 \cdot 10^{-4} / 4,4 \cdot 10^{-5}$
<b>Fração em massa (minério/carvão)</b>	(0,75 / 0,25)

**Tabela 12. Perfil Térmico (Fração em massa variável; ds e temperatura fixos)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor adotado</b>
<b>Temperatura (K)</b>	323
<b>Diâmetro de partícula sólida (m)</b>	$1,5 \cdot 10^{-4}$
<b>Fração em massa (minério/carvão)</b>	(0,8 / 0,2) / (0,7/0,3) / (0,6/0,4)

**Tabela 13. Perfil Térmico (fração em massa variável ao longo do raio para dois valores distintos de temperatura)**

<b>Condição</b>	<b>Parâmetros</b>
<b>1</b>	<b>Temperatura (K): 1173</b>
	<b>ds (m): <math>1,0 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>Fração em massa:</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): 0,60/0,40</b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): 0,80/0,20</b>
<b>2</b>	<b>Temperatura (K): 1173</b>
	<b>ds (m): <math>1,0 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>Fração em massa:</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): 0,80/0,20</b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): 0,60/0,40</b>
<b>3</b>	<b>Temperatura (K): 1373</b>
	<b>ds (m): <math>1,0 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>Fração em massa:</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): 0,60/0,40</b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): 0,80/0,20</b>
<b>4</b>	<b>Temperatura (K): 1373</b>
	<b>ds (m): <math>1,0 \cdot 10^{-4}</math></b>
	<b>Fração em massa:</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): 0,60/0,40</b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): 0,80/0,20</b>

**Tabela 14. Perfil Térmico (fração em massa e ds variáveis ao longo do raio)**

Condição	Parâmetros
1	Temperatura (K): 1323
	ds (m): (r: 0,7 cm - 0,035 cm): $2,5 \cdot 10^{-4}$ (r: 0,035 - 0 cm): $5,0 \cdot 10^{-5}$
	Fração em massa: (r: 0,7 cm - 0,035 cm): 0,60/0,40 (r: 0,035 - 0 cm): 0,80/0,20
2	Temperatura (K): 1323
	ds (m): (r: 0,7 cm - 0,035 cm): $2,5 \cdot 10^{-4}$ (r: 0,035 - 0 cm): $5,0 \cdot 10^{-5}$
	Fração em massa: (r: 0,7 cm - 0,035 cm): 0,80/0,20 (r: 0,035 - 0 cm): 0,60/0,40

**Tabela 15. Perfil Térmico (diâmetro de partícula variável ao longo do raio para três valores distintos de temperatura)**

<b>Condição</b>	<b>Parâmetros</b>
<b>1</b>	<b>Temperatura (K): 1173</b>
	<b>ds (m):</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): <math>2,5 \cdot 10^{-4}</math></b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): <math>5,0 \cdot 10^{-5}</math></b>
	<b>Fração em massa: 0,70/0,30</b>
<b>2</b>	<b>Temperatura (K): 1273</b>
	<b>ds (m):</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): <math>2,5 \cdot 10^{-4}</math></b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): <math>5,0 \cdot 10^{-5}</math></b>
	<b>Fração em massa: 0,70/0,30</b>
<b>3</b>	<b>Temperatura (K): 1373</b>
	<b>ds (m):</b> <b>(r: 0,7 cm - 0,035 cm): <math>2,5 \cdot 10^{-4}</math></b> <b>(r: 0,035 - 0 cm): <math>5,0 \cdot 10^{-5}</math></b>
	<b>Fração em massa: 0,70/0,30</b>

## 4. Resultados e Discussão

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do estudo. Em primeiro lugar, serão analisados os resultados que revelam o efeito do diâmetro da partícula sólida e da temperatura sobre a condutividade térmica efetiva do aglomerado. A seguir, serão discutidas as influências de variações de temperatura, de diâmetro de partícula sólida e de fração em massa de finos de minério e carvão sobre o perfil térmico. Por fim, um caso hipotético será considerado, no qual o aglomerado apresenta características variáveis ao longo do raio da pelota. Para isso, os parâmetros mencionados acima são combinados dois a dois, para avaliação do efeito de suas variações ao longo do raio sobre o perfil térmico do aglomerado.

### 4.1. Avaliação da Dependência da Condutividade Térmica Efetiva em relação à Temperatura e Diâmetro de Partícula

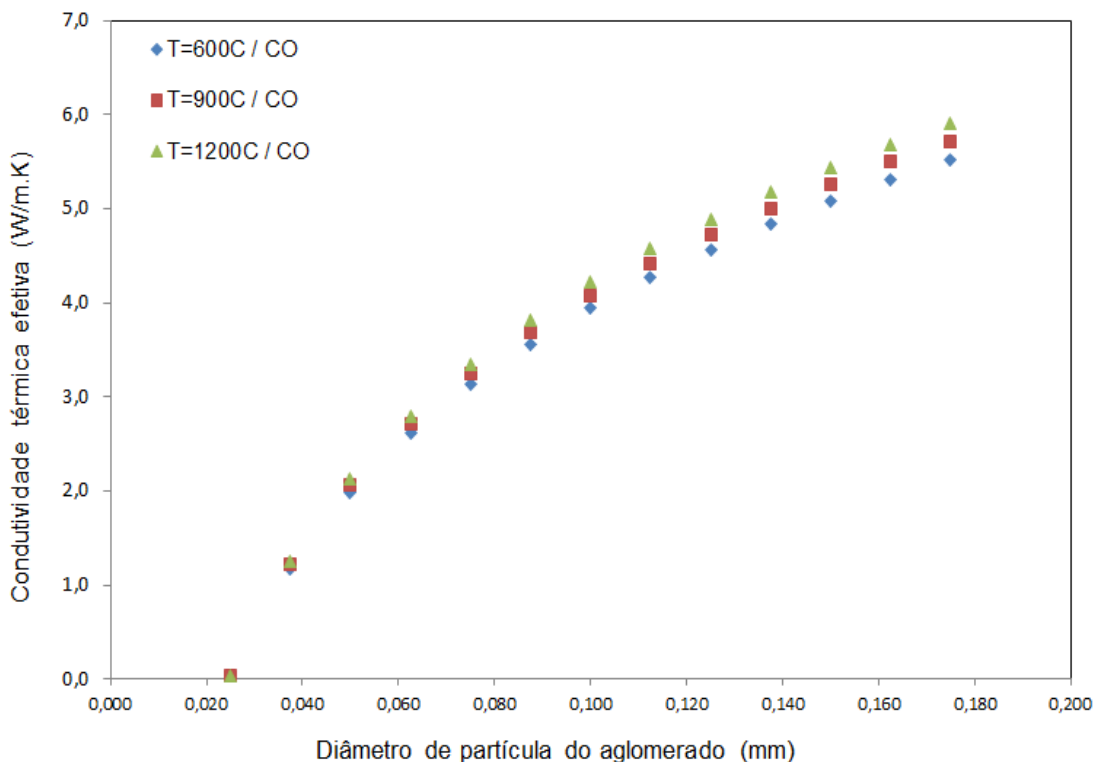


Figura 23. Efeito da variação do diâmetro da partícula sobre a condutividade térmica efetiva

A figura 23 apresenta as curvas obtidas para a condutividade térmica efetiva em função do diâmetro de partícula do aglomerado para três valores diferentes de temperatura. Verifica-se que a condutividade térmica é prejudicada à medida que o diâmetro de partícula do aglomerado é reduzido. Esse comportamento se justifica pelo aumento da densificação para menores diâmetros de partículas e o efeito da refratariedade do óxido de ferro, tendo em vista o caráter cerâmico do material.

A figura 24 apresenta as curvas obtidas para a evolução da condutividade efetiva em função da temperatura, quando se consideram três diferentes valores de diâmetro de partícula. O aumento da temperatura, independente do diâmetro de partícula considerado, não afeta de maneira significativa a condutividade térmica.

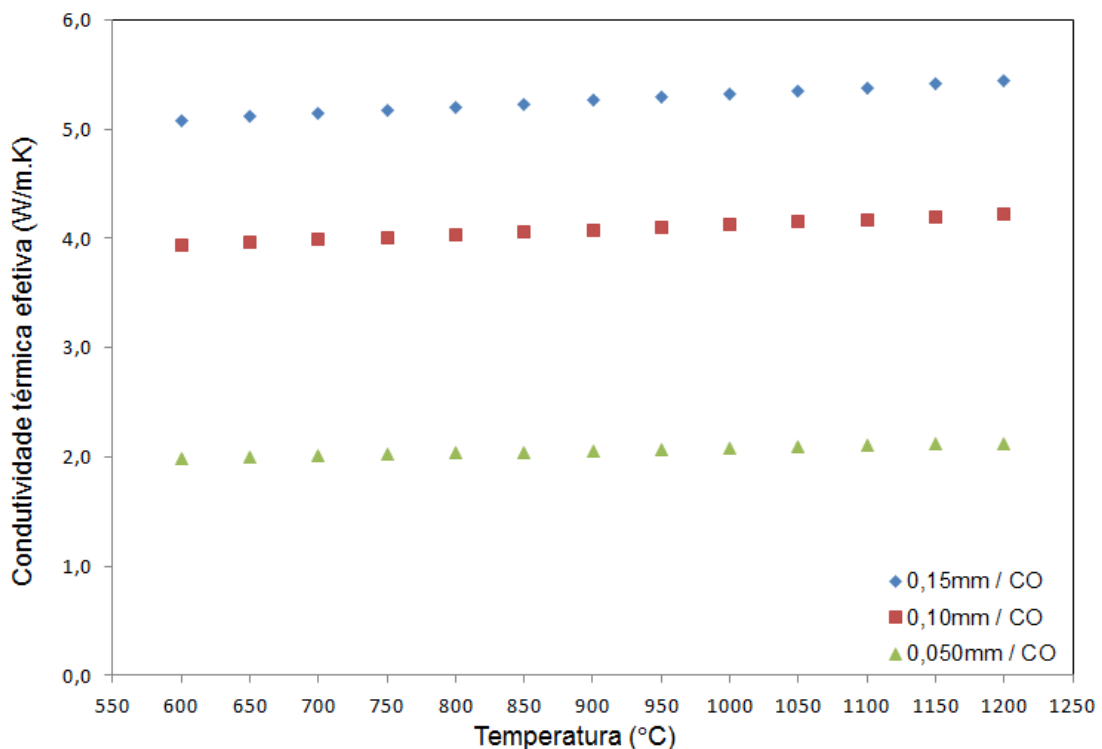


Figura 24. Efeito da temperatura sobre a condutividade térmica efetiva

As análises realizadas da condutividade térmica levaram em conta que a atmosfera é composta essencialmente de gás CO. Como a reação de Boudouard leva

à conversão de  $\text{CO}_2$  em  $\text{CO}$ , a presença do  $\text{CO}$  é mais importante em termos de evolução do processo. Além disso, os valores de condutividade térmica efetiva para atmosfera de  $\text{CO}$  são inferiores aos verificados para uma atmosfera de  $\text{CO}_2$ . Na construção de modelos analíticos, a opção sempre é para as condições mais conservadoras, como um fator de segurança.

#### 4.2. Efeito sobre o perfil térmico das variações de temperatura, diâmetro da partícula sólida e fração em massa.

Como primeira análise, a figura 25 mostra as curvas obtidas para o perfil térmico para três diferentes temperaturas externas quando o diâmetro de partícula e a fração em massa de finos de minério e carvão foram mantidos constantes (tabela 10).

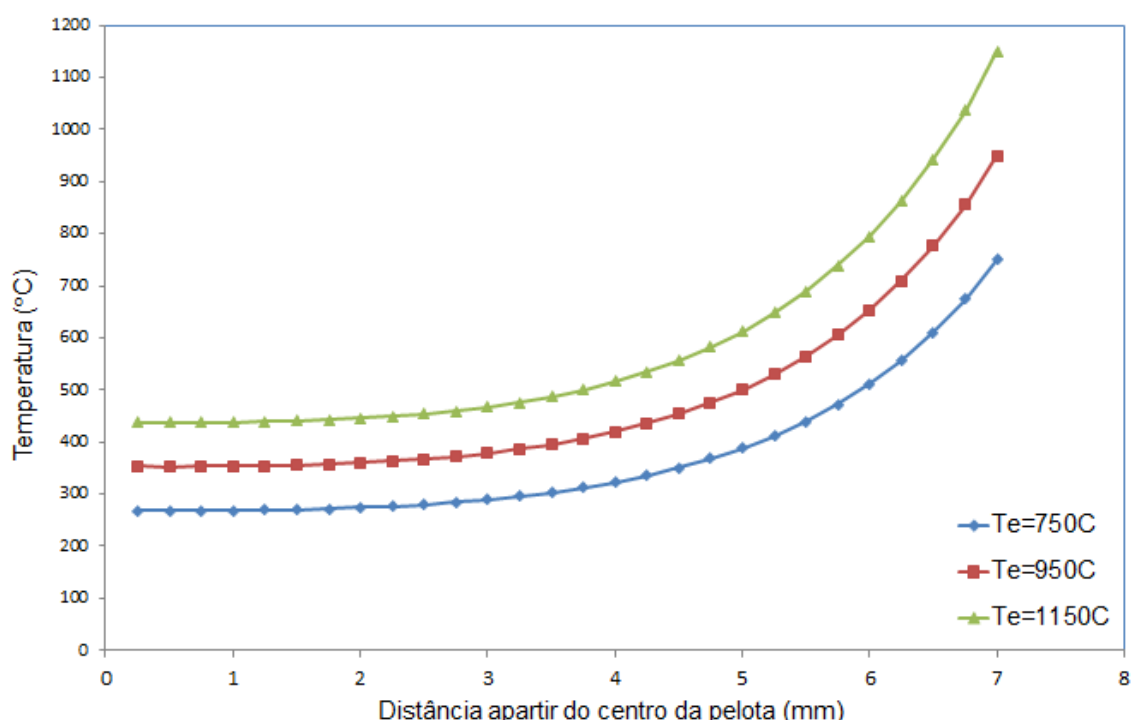


Figura 25. Perfil térmico para três valores diferentes de temperatura externa

Observa-se pelas curvas obtidas para o perfil térmico que a temperatura no aglomerado decresce a partir da superfície externa da pelota até seu centro. Além disso, o perfil térmico é mais acentuado para as temperaturas mais elevadas. Em termos de condutividade térmica, a maior diferença entre a temperatura externa e a

temperatura do centro da pelota é favorável à transferência de calor, uma vez que o gradiente térmico se configura como força motriz da condução. Esse gradiente de temperatura é mais acentuado para a temperatura maior.

Uma análise comparativa pôde ser realizada com os resultados do perfil térmico obtido através do trabalho de Sun e Lu [17], que estão apresentados na figura 26. Percebe-se que o perfil térmico acentuado no presente estudo se assemelha à curva obtida por Sun e Lu para o tempo de 10 minutos. Pela figura, nota-se ainda que para valores cada vez maiores de tempo, o perfil térmico se torna mais suave.

Como o modelo térmico aplicado no estudo não está associado a nenhum parâmetro de tempo, a evolução das trocas térmicas com o passar do tempo é negligenciada, o que justifica as perdas térmicas excessivas.

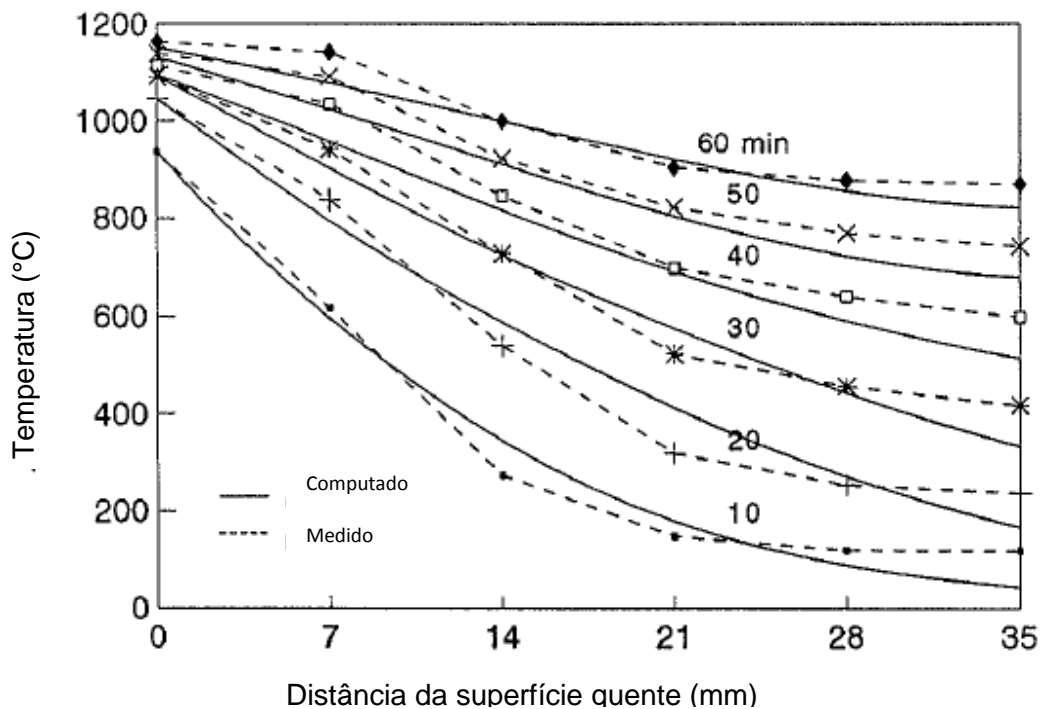


Figura 26. Perfil Térmico. Resultados experimentais e de modelamento. Extraído de [17]



A figura 27 mostra as curvas de perfil térmico obtidas para três diferentes valores de diâmetro de partícula quando a temperatura e a fração mássica são mantidas constantes (tabela 11). À medida que o diâmetro de partícula diminui, o perfil térmico se torna cada vez mais acentuado, de forma que para o valor de  $d_s$  igual a 0,044 mm, o modelo não consegue fazer uma previsão adequada para a temperatura do aglomerado à medida que avança-se para o centro da pelota.

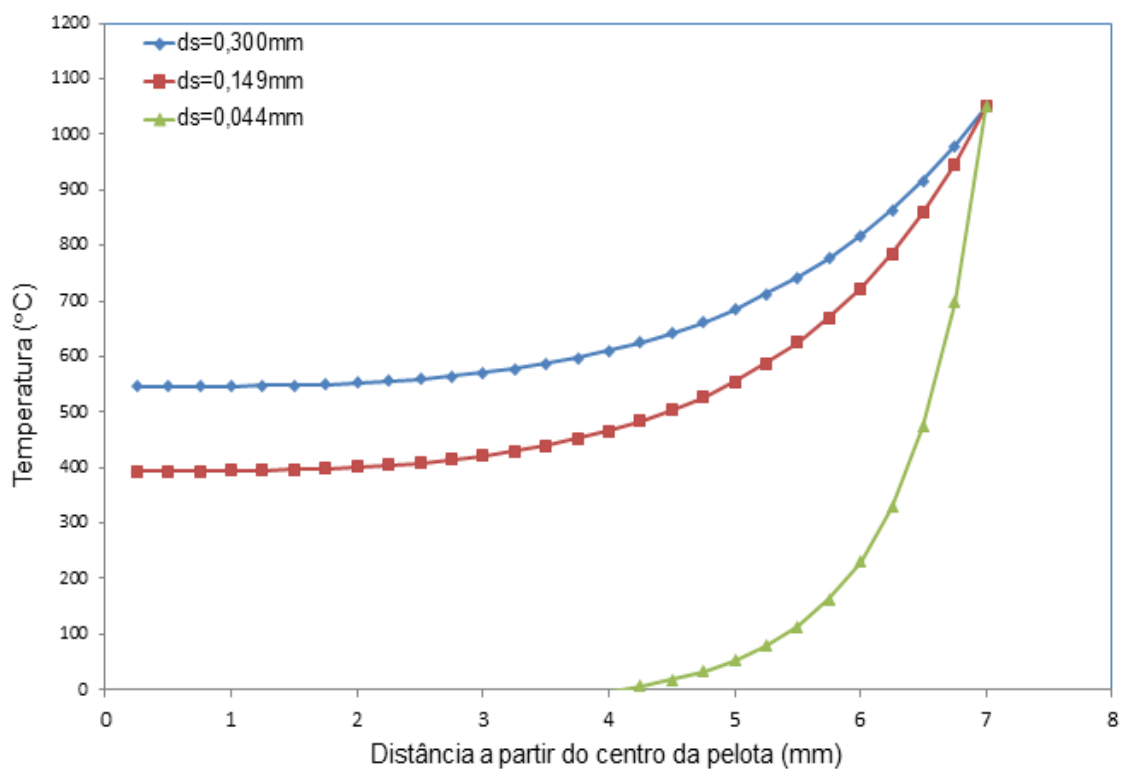


Figura 27. Perfil térmico para três valores diferentes de diâmetro de partícula

Por outro lado, o modelo matemático permite uma avaliação de aglomerados autorredutores, cujo tamanho de partícula esteja acima dos valores definidos na faixa de pellet feed, podendo ser aplicado, por exemplo para finos provenientes de sistemas de limpeza, carepa de laminação moída, etc.

A figura 28 mostra o perfil térmico obtido para três diferentes composições de minério de ferro e carvão (tabela 12). Nota-se pouca diferença entre as três curvas obtidas. A razão é que os valores de composição aplicados ao estudo estão acima dos valores máximos estequiométricos das reações. Dessa forma, o excesso de reagentes pouco afeta o perfil térmico obtido.

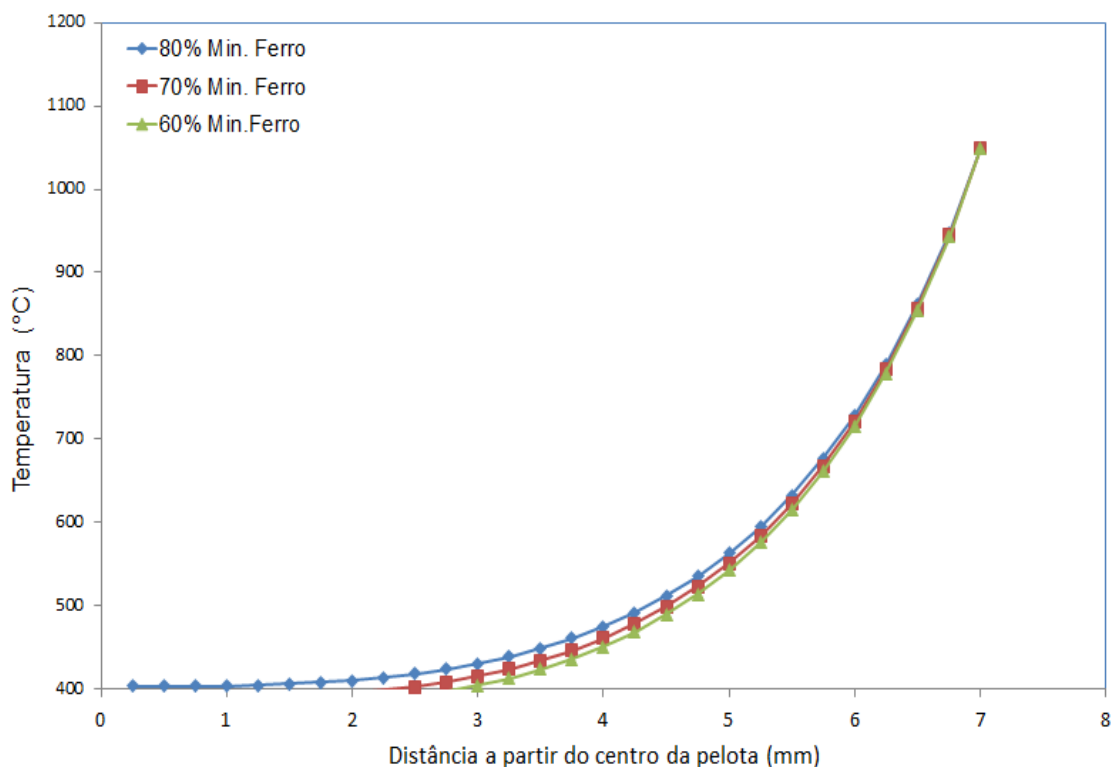


Figura 28. Perfil térmico para três diferentes valores de fração mássica

### 4.3. Avaliação do Perfil Térmico em Aglomerados com características variáveis ao longo do raio

A figura 29 mostra as curvas de perfil térmico para o caso hipotético no qual a fração em massa de finos de minério e de carvão é alterada ao longo do raio da pelota para dois valores de temperatura considerados, enquanto o diâmetro de partícula permanece fixo (tabela 13). As variações de composição para as duas temperaturas

empregadas não revelam mudanças significativas nas curvas de perfil térmico pela mesma razão apresentada na explicação da figura 26.

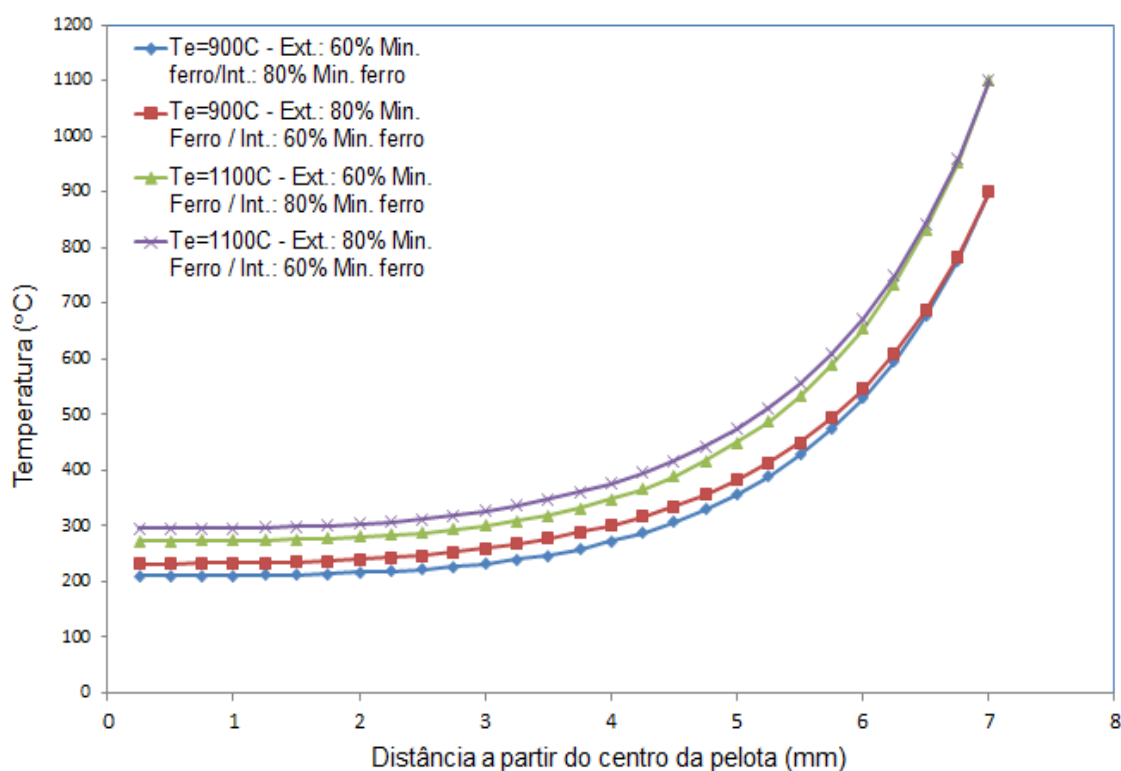


Figura 29. Perfil térmico com composição variável para dois valores distintos de temperatura

A figura mostra os resultados obtidos para o perfil térmico para a condição em que o aglomerado apresenta mudanças na fração mássica de finos de minério e de carvão e no diâmetro de partícula ao longo do raio da pelota.

A figura 30 apresenta as curvas obtidas de perfil térmico para variações da fração mássica e de diâmetro de partícula ao longo do raio da pelota, quando a temperatura externa permanece constante (tabela 14). Observa-se que no primeiro trecho das curvas, o menor diâmetro de partícula associado leva a uma perda térmica maior. Esse efeito é reduzido para o segundo trecho, uma vez que ele está associado a um diâmetro de partícula maior.

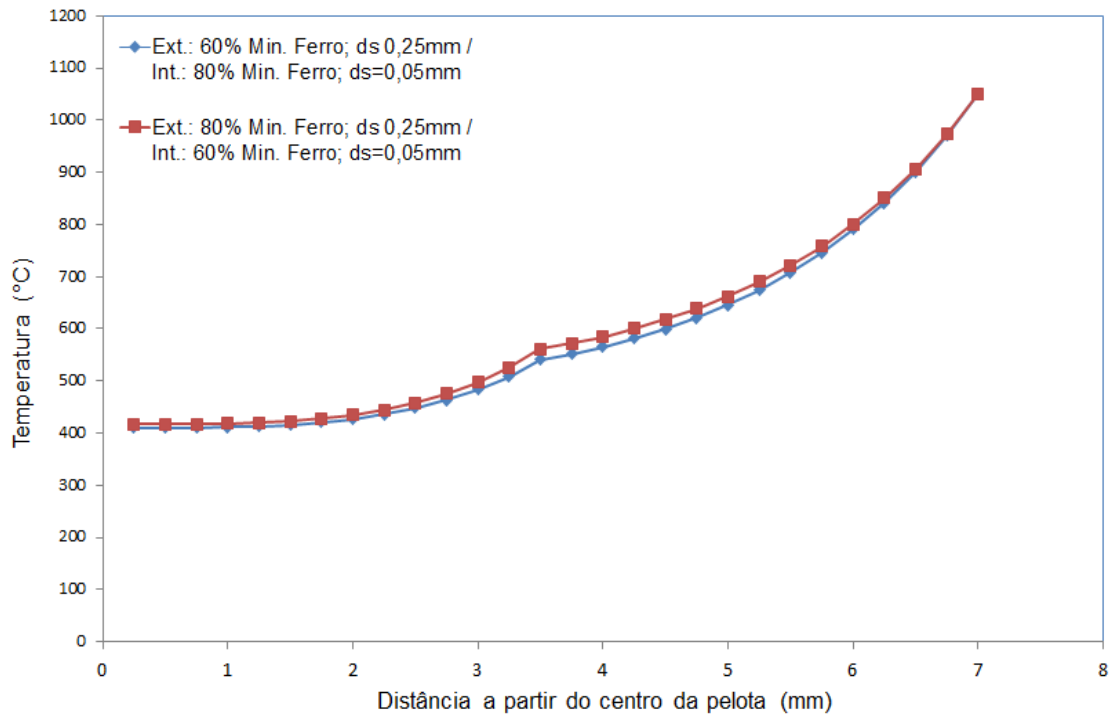


Figura 30. Perfil térmico com composição e diâmetro de partícula variáveis

Finalmente, a figura 31 apresenta as curvas de perfil térmico resultantes, quando se considera que o diâmetro de partícula varia ao longo do raio da pelota para três valores distintos de temperatura (tabela15).

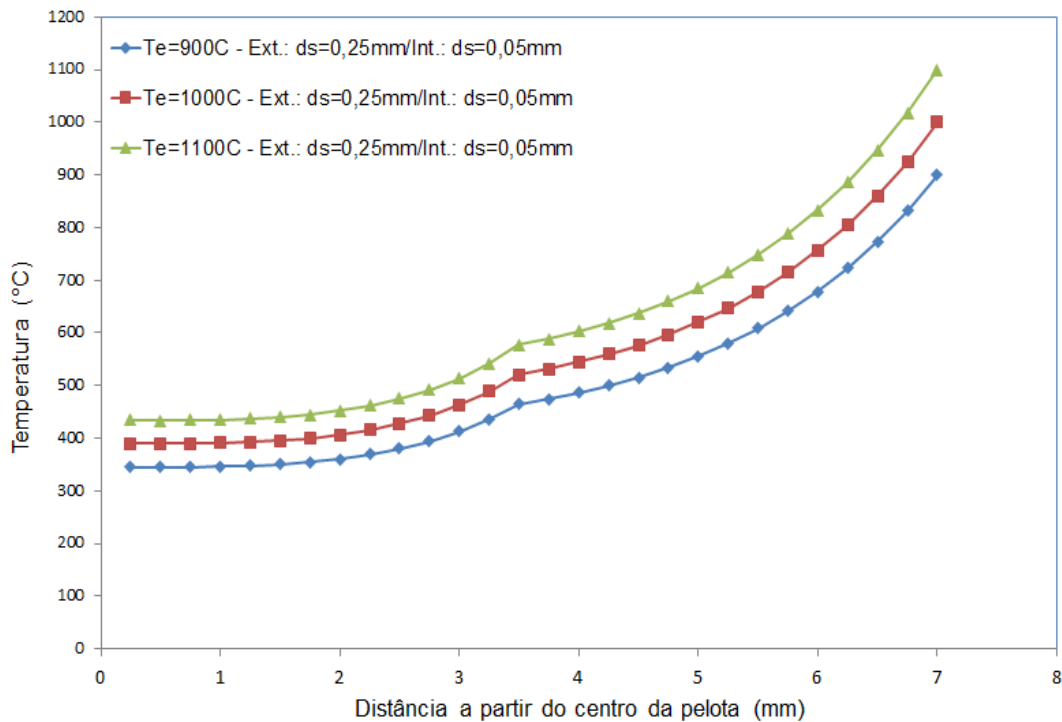


Figura 31. Perfil térmico com diâmetro de partícula variável para três valores distintos de temperatura

As figuras 30 e 31 mostram em conjunto que maiores diâmetros de partículas na camada externa do aglomerado compensam o efeito de refratariedade do diâmetro muito pequeno na parte mais interna, gerando perfis de temperatura menos agressivos. A figura 32, que considera apenas variações de diâmetro de partícula ao longo do raio, confirma este comportamento, visto que o perfil térmico menos agressivo é aquele onde se associou partículas maiores na parte externa à partículas bastante finas na metade interna da pelota.

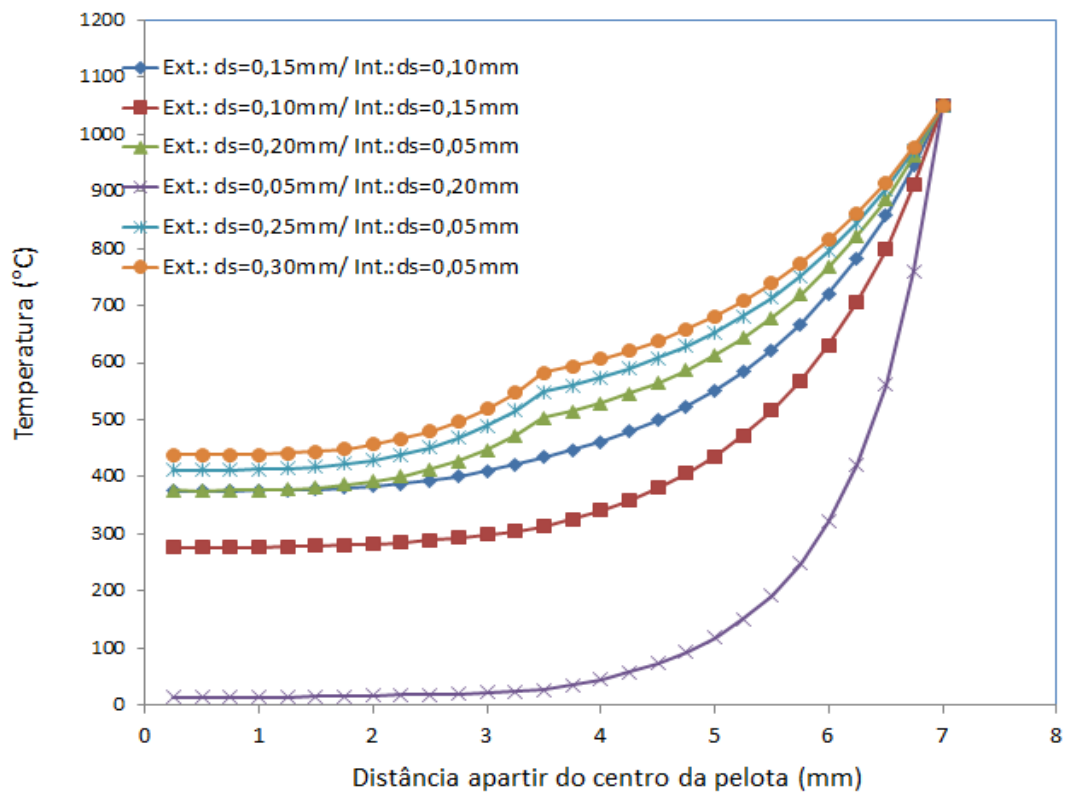


Figura 32. Perfil térmico com diâmetro de partícula variável ao longo do raio da pelota

## 5. Conclusão

Através do modelo analítico apresentado nesse trabalho, importantes informações puderam ser extraídas sobre o comportamento da condutividade térmica efetiva e sobre o perfil térmico em aglomerados autorredutores.

Verificou-se que o diâmetro de partícula sólida do aglomerado afeta de maneira significativa a condutividade térmica efetiva na medida em que menores valores desse parâmetro favorecem a densificação e a refratariedade do óxido de ferro causando prejuízos na troca térmica por condução nos aglomerados. Por sua vez, a variação da temperatura não provocou maiores mudanças nos valores da condutividade térmica.

Analisou-se ainda o efeito dos parâmetros isolados na curva de perfil térmico obtida. A temperatura externa aplicada é benéfica aos mecanismos de transferência de calor por condução, visto que os perfis mais acentuados se verificaram para maiores valores de temperatura. Porém sabe-se que esta grande diferença de temperatura afetará negativamente a cinética, pois os processos químicos envolvidos são termicamente ativados. O diâmetro de partícula sólida também influencia a curva do perfil de temperatura resultando em curvas com maiores perdas térmicas. Já a análise envolvendo as frações mássicas de finos de minério de ferro e carvão não levou às mudanças significativas na temperatura ao longo do raio da pelota.

Por fim, os parâmetros foram combinados dois a dois, para avaliação do efeito combinado sobre o perfil térmico, simulando condições de heterogeneidade de propriedades ao longo do raio da pelota e para diferentes condições de temperatura externa ao aglomerado. Observou-se que associações de características onde prevalecem condições mais favoráveis a troca térmica na parte mais externa do aglomerado produzem perfis térmicos mais equilibrados, e que afetarão positivamente a cinética do processo.

## 6. Desenvolvimentos futuros

Alguns aspectos do modelo analítico empregado no presente estudo merecem atenção especial para desenvolvimentos futuros:

- Inclusão de equações que descrevam parâmetros cinéticos relacionados ao processo de redução, levando-se em conta as trocas térmicas necessárias. Dessa forma, torna-se possível uma melhor previsão dos mecanismos envolvidos de transferência térmica (condução no interior do aglomerado, convecção na parte externa e irradiação no interior dos poros), o que permitirá a obtenção de um perfil térmico mais suave.
- Inclusão de outras reações químicas envolvidas na autorredução, tais como as reações de redução dos outros óxidos que compõem os finos de minério e reações das quais participam os finos de carvão, de modo a considerar um balanço térmico que torna o modelo mais representativo da realidade.
- Inclusão de termo relativo às trocas térmicas por convecção na parte externa da pelota, permitindo um controle da temperatura externa do aglomerado mais próximo da realidade. Assim, a temperatura externa, ao invés de ser definida de maneira arbitrária, seria determinada por meio de equações de transferência de calor que considerassem condições de contorno relativas à convecção dentro do forno.
- Realização de testes experimentais de autorredução para levantamento dos perfis de temperatura ao longo da geometria do aglomerado, buscando assim validar o modelo analítico proposto.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] NTCm - Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia, UFRGS. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Redcarb.pdf>>. Acesso em 10/08/2012.
- [2] **Siderurgia I**. Disponível em: <<http://dc127.4shared.com/doc/B3BvZW7m/preview.html>>. Acesso em 10/08/2012
- [3] DE BUZIN, P. J. W. K., **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico à Arco**. Tese de M.Sc., PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.
- [4] NOLDIN JÚNIOR, J. H., D'ABREU, J. C., MARCHEZE, E. S., COSTA, P. H. C., "Flexibilidade de Matérias-Primas no Processo TecnoRed", **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.3, n.3 (Jan-Mar), pp. 22-27, 2007.
- [5] PASSOS, E. K. D., **Avaliação das Rotas Alternativas para Produção de Ferro Gusa**. Projeto de Graduação, DEMM-POLI, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- [6] **Termodinâmica Aplicada à Aciaria – Notas de Aula UFF, Prof. André Luiz V. da Costa e Silva. Revisão 1, 2002**. Disponível em: <[http://www.equilibriumtrix.net/indice\\_termodinamica.html#notas](http://www.equilibriumtrix.net/indice_termodinamica.html#notas)>. Acessado em 11/09/2012.
- [7] ADAMIAN, R., ALMENDRA, E., **Físico-Química: Uma Aplicação aos Materiais**. Rio de Janeiro, COPPE/ UFRJ, 2002.
- [8] FRUEHAN, R. J., **The Making, Shaping and Treating of Steel**. 11 ed. Pittsburgh, The AISE Steel Foundation, 1998.
- [9] **Fundamentos Físico-Químicos da Autorredução**. Disponível em: <[http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/3667/3667\\_5.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/3667/3667_5.PDF)>. Acesso em 25/07/2012.
- [10] **Redução Do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Com H<sub>2</sub>: Caracterização Dos Materiais Obtidos Em Diferentes Condições Experimentais**. Disponível em:< [http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio\\_resumo2010/relatorios/ctc/dema/DEMa%20Marina%20Doneda.pdf](http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2010/relatorios/ctc/dema/DEMa%20Marina%20Doneda.pdf)>. Acessado em 02/08/2012.



[11] GUDENAU, H. W., SENK, D., WANG, S., MARTINS, K. M., STEPHANY, C., "Research in the Reduction of Iron Ore Agglomerates Including Coal and C-containing Dust", **ISIJ Internacional**, v.45, n.4, pp. 603-608, 2005.

[12] ARAÚJO, G. M., **Estudo Analítico da Cinética da Redução das Pelotas de Minério de Ferro em Altos Fornos**. Estudo dirigido de doutorado, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil, 2010.

[13] AQUINO, T. F., **Beneficiamento Químico Da Bauxita De Santa Catarina**. Tese de M,Sc., UFSC, Florianópolis, RJ, Brasil, 2007.

[14] SUN, S., LU, W. K. "Building Of a Mathematical Model for the Reduction of Iron Ore in Ore/Coal Composites", **ISIJ Internacional**, v.39, n.2, pp. 130-138,1999.

[15] SUN, S., LU, W. K. "A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in an Ore/Coal Composite", **ISIJ Internacional**, v.39, n.2, pp. 123-129,1999.

[16] Huang, B. W., LU, W. K. "Kinetics and Mechanisms of Reactions in Iron Ore/Coal Composites", **ISIJ Internacional**, v.33, n.10, pp. 1055-1061,1993.

[17] SUN, S., LU, W. K. "Mathematical Modelling of Reactions in Iron Ore/Coal Composites", **ISIJ Internacional**, v.33, n.10, pp. 1062-1069,1993.

[18] UEDA, S., YANAGIYA, K., WATANABE, K., MURAKAMI, T., INOUE, R., ARIYAMA, T. "Reaction Model and Reduction Behavior of Carbon Iron Ore Composite in Blast Furnace", **ISIJ Internacional**, v.49, n.6, pp. 827-836, 2009.

[19] HALDER, S., FRUEHAN, R. J. "Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants", **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.39B, pp.784-795, 2008.

[20] HALDER, S., FRUEHAN, R. J. "Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part II. Rates of Reduction of Composite Pellets in a Rotary Hearth Furnace Simulator", **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.39B, pp.796-808, 2008

[21] LI, Q. J., HONG, X. "Non-isothermal kinetic model for reduction of ferrous oxide with hydrogen and carbon monoxide", **Ironmaking and Steelmaking**, v.36, n.1, pp. 24-28,2009.

[22] RAO, Y. K. "The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon", **Metallurgical Transactions**, v.2, pp. 1439-1447, 1971.

[23] **CASTRO, J.A.**; "A Multi-Dimensional Transient Mathematical Model of blast Furnace based on Multi-fluid Model"; **Tese de Doutorado**; Tohoku University, Japan, 2001.

[24] INCROPERA. F. P., DEWITT, D. P., **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 7 ed. Nova Jersey, John Wiley e Sons, 2008.