

Tema: Diagramas de fases e Transformações de fases

EFEITO DA ADIÇÃO DE METANO E ARGÔNIO NA REDUÇÃO POR PLASMA DA HEMATITA DE ALTA PUREZA*

Tiago Bristt Gonoring¹

Adonias Ribeiro Franco Júnior²

Estéfano Aparecido Vieira²

Ramiro da Conceição do Nascimento Júnior²

Resumo

Neste trabalho foi avaliado o efeito da adição de metano e argônio sobre a redução a plasma de pós de hematita de alta pureza (com %Fe₂O₃ > 99,00 e tamanho de partículas < 5µm). Os experimentos de redução foram realizados em reator a plasma pulsado DC, nas temperaturas de 360 e 400°C, por tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, sob atmosferas de 100%H₂, 2,5% Ar + 97,5%H₂ e 2,5% CH₄ + 97,5%H₂. Os resultados mostram que o plasma de hidrogênio puro permite obter frações de redução de até 93% após por 120 min na temperatura de 400°C. Sob essas mesmas condições de referência, verificou-se que a adição de argônio, além de garantir uma melhor estabilidade ao plasma, possibilitou a redução de 91% da hematita. A adição de metano, além de prejudicar a redução, causou instabilidade no plasma. Em todas as condições estudadas, verificou-se que a redução de hematita a ferro se deu em duas etapas: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe.

Palavras-chave: Redução; Plasma de hidrogênio; Hematita; Argônio; Metano.

EFFECT OF ADDITION OF METHANE AND ARGON IN THE REDUCTION UNDER PLASMA OF THE HIGH PURITY HEMATITE

Abstract

In this work, the effect of both methane and argon on the plasma reduction of high purity hematite powders (Fe₂O₃ with > 99,00% and particle size < 5mm) was evaluated. The reduction experiments were performed in a DC pulsed plasma reactor, at temperatures of 360 and 400°C, for reduction times of 30, 60, 90 and 120 min., using reduction atmospheres containing 100% H₂, 2.5% Ar + 97.5% H₂ and 2.5% CH₄ + 97.5%H₂. The results show that the reduction carried out with pure hydrogen plasma allows obtaining reduction up to 93% after 120 min at 400°C. Under the same conditions, it was found that the addition of argon, not only provided a better stability to the plasma, but also resulted in a reduction fraction of 91%. Reduction experiments with methane-containing atmospheres resulted in both low reduction fraction and plasma instability. In all studied conditions, it has been found that the reduction process occurs in two steps: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe.

Keywords: Reduction; Hydrogen plasma; Hematite; Argon; Methane.

¹ Engenheiro Metalurgista, Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil; tiagobristt@gmail.com.

² Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil..

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O carbono é o principal combustível e agente redutor utilizado nas indústrias siderúrgicas. A indústria do aço é considerada uma das principais fontes geradores do CO₂, principal gás responsável pelo efeito estufa. Do total de aço produzido no mundo, 95% é através da redução dos minérios de ferro via Alto Forno e cerca de 5% via redução direta e forno elétrico a arco [1].

As exigências na diminuição das emissões de gases do efeito estufa, principalmente o CO₂, aliadas à futura escassez de carvão mineral coqueificável, têm impulsionado a pesquisa por processos alternativos de produção de aço. Por isso, é crescente o esforço para o desenvolvimento de processos em que se usa o gás hidrogênio (H_{2(g)}) como agente redutor. O hidrogênio é um excelente agente redutor em temperaturas elevadas e o subproduto de sua reação com o óxido de ferro ou qualquer outro óxido é o vapor d'água [2,3].

Quando o gás hidrogênio (H_{2(g)}) passa para o estado de plasma de não equilíbrio, ou plasma frio, além das moléculas de hidrogênio, estão presentes várias outras espécies, como moléculas de hidrogênio energeticamente excitadas (H₂^{*}), hidrogênio atômico (H), hidrogênio iônico (H⁺), fótons e elétrons livres.

Diferentemente do hidrogênio molecular (H₂), as espécies H e H⁺ são capazes de reduzir termodinamicamente vários óxidos metálicos, tanto em baixa quanto em alta temperatura, conforme mostra a Figura 1 [4,5].

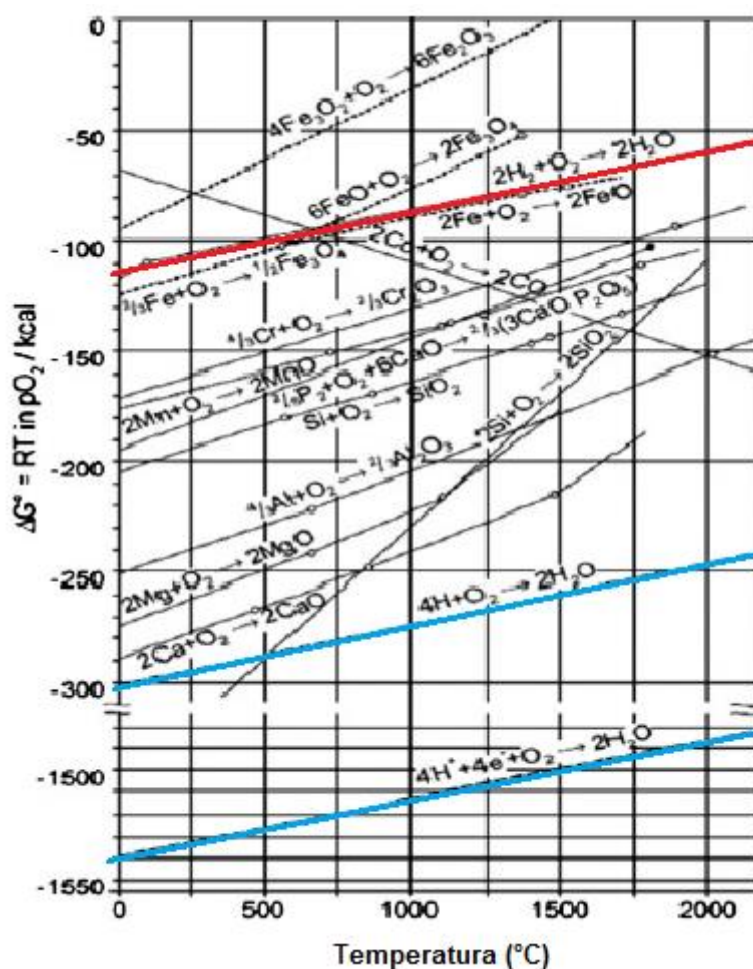


Figura 1. Diagrama de Ellingham Richardson [4].

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Como pode ser visto no diagrama de Ellingham-Richardson da Figura 1, o hidrogênio molecular (H_2) reduz facilmente Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , porém o valor do ΔG° dos equilíbrios $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ e $2Fe + O_2 = FeO$ são bem próximos. Entretanto, os valores de ΔG° envolvendo hidrogênio atômico e iônico são muito elevados e negativos em comparação com o do hidrogênio molecular e de outros óxidos. Isso significa que as espécies H e H^+ são capazes de reduzir termodinamicamente praticamente a todos os óxidos apresentados no diagrama, tanto em altas quanto em baixas temperaturas. Em razão de no estado de plasma coexistirem ambas as espécies, estão em curso estudos para produzir ferro utilizando o plasma frio de hidrogênio ou o plasma formado a partir de misturas de gases [5,6].

Hibler e Plaul [4] obtiveram ferro reduzido a partir de minério de ferro usando uma tocha de plasma de hidrogênio. Os trabalhos permitiram a concepção de uma planta industrial para a produção de aço baseado no uso do plasma térmico de hidrogênio.

Rajput et al [5] realizaram ensaios de redução de minérios de ferro por plasma de hidrogênio em um reator a plasma de micro-ondas com alimentação de 3000 W de $2,95 \times 10^9$ Hz, pressão de $2,63 \times 10^3$ Pa e fluxo de H_2 de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. Segundo os autores, o equipamento em funcionamento garante uma concentração de um átomo de hidrogênio a cada 10 mil moléculas de hidrogênio e 1 íon de hidrogênio a cada 10 mil átomos de hidrogênio. A partir de minério de ferro, com o uso do plasma de hidrogênio eles conseguiram obter uma fração de redução de 94% a 300°C por tempo de 120 minutos, contra apenas 2% quando se usa o gás de hidrogênio nas mesmas condições. Em razão da baixa concentração das espécies H e H^+ presentes no plasma, eles atribuíram a redução principalmente às moléculas de hidrogênio vibracionalmente excitadas (H_2^*) presentes em altas concentrações [5].

Segundo Ogorodnikova [7], para a molécula de hidrogênio reagir na superfície de um sólido, antes é necessário que ocorra a sua dissociação termicamente ativada. As espécies H e H^+ não necessitam passar pela etapa de dissociação enquanto as moléculas de H_2^* precisam de menor energia de ativação para dissociação. Logo, as espécies ativadas do plasma possuem uma cinética de reação sólido-gás mais eficiente e favorável.

A reação de redução necessita de uma menor energia de ativação quando o hidrogênio passa para níveis de maior energia, ou seja, com a sua conversão em espécies mais energéticas. Assim, através da geração do plasma em temperaturas mais baixas pode-se alcançar um grau de redução com maior eficiência termodinâmica e cinética [8].

Khina et al [9] realizaram experimentos de redução de minério de ferro com tocha de plasma constituído de 25% de metano (CH_4) e 75 % de argônio (Ar) e compararam os resultados obtidos com os de Hibler e Plaul. Os melhores graus de redução foram obtidos com a tocha de plasma composta pela mistura de gases. Os autores justificam que o CH_4 no estado de plasma favorece a geração de espécies que posteriormente reagem com o óxido, gerando o monóxido de carbono (CO) que juntamente com outras espécies presentes no plasma (H_2^* , H e H^+) são responsáveis pelas altas taxas de redução.

Até a presente data, na literatura não foram encontrados estudos referentes à redução de óxidos usando como agente redutor o plasma frio constituído de misturas de gases ($H_2 + CH_4$ ou $H_2 + Ar$) e gerado por descargas pulsadas DC.

O objetivo do presente trabalho é comparar a redução da hematita de alta pureza, sob plasma de hidrogênio e gás hidrogênio em um reator a plasma pulsado DC e em seguida, estudar o efeito da adição de metano (CH_4) e argônio (Ar) na redução a plasma.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A hematita utilizada nesta pesquisa foi fornecida pela Sigma-Aldrich. De acordo com as especificações, o seu grau de pureza é de 99,0% de Fe_2O_3 e 95% das partículas de pó apresentam granulometria abaixo de $5\mu m$.

Tanto os experimentos de redução a gás quanto os a plasma foram realizados em reator a plasma pulsado DC modelo Thor NP da marca SDS, pertencente ao Laboratório de Redução do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), campus Vitória. Um desenho esquemático do reator é apresentado na Figura 2.

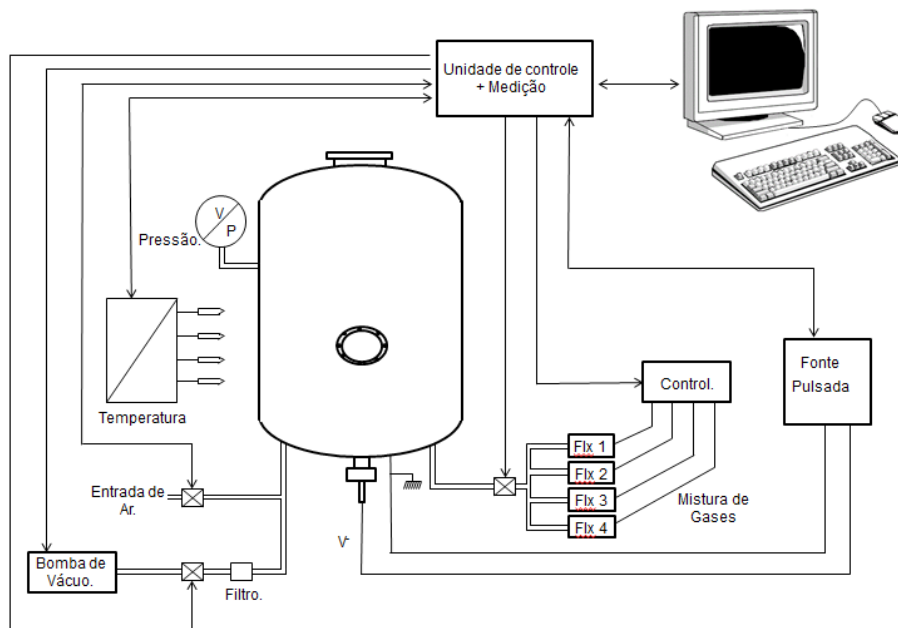


Figura 2. Representação esquemática do reator a plasma pulsado DC utilizado nos experimentos de redução a plasma e a gás.

A câmara do reator é cilíndrica fabricada com aço inoxidável austenítico AISI 304, cujas dimensões são de 500 mm de diâmetro e 750 mm de altura. A fonte de tensão pulsada fornece tensão máxima de 650 V, frequência de pulso de 3,4 kHz e período de pulso (τ) de 250 μs . A bomba mecânica de palhetas de duplo estágio permite pressão de até 1 Pa no interior da câmara de vácuo. Há três fluxímetros de gás de vazão máxima de 1000, 750 e 500 cm^3/min . O reator ainda contém medidor de pressão e termopares para o monitoramento da temperatura das amostras. Na parte central da câmara do reator, o porta-amostras funciona como catodo (-), enquanto as paredes da câmara funcionam como o anodo (+).

Uma vez evacuada a câmara, introduz-se e mantém a baixa pressão o gás a partir do qual é gerado o plasma, então, quando a fonte de tensão pulsada alimenta o reator, a diferença de potencial faz com que elétrons sejam acelerados do catodo (-) em direção ao anodo (+) [10,11]. As colisões inelásticas dos elétrons com as moléculas do gás levam a excitação, quebra de ligações das moléculas e ionização do gás. As colisões que geram excitações das moléculas são seguidas pela de-excitação das moléculas/átomos com emissão de radiação, que são responsáveis pelo brilho da descarga (*glow discharge*) gerando-se assim o plasma a frio [10,11]. O período de pulso (τ) da fonte de tensão é variado para gerar o plasma sobre uma faixa de temperaturas. Este período é composto pelo tempo de pulso ligado da fonte

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

(τ_{ON}) mais o tempo de pulso desligado (τ_{OFF}). Para o tempo de pulso desligado (τ_{OFF}) a fonte trabalha como se estivesse desligada. O aumento de temperatura na superfície do catodo pode ser feito pelo aumento do período de pulso (τ_{ON}) da fonte de tensão [10].

As amostras de pós de hematita usadas nos experimentos de redução foram colocadas em cinco cadinhos de aço inoxidável austenítico AISI 316L de 25 mm de diâmetro, 5 mm de altura e 3 mm de espessura de parede. Em cada cadinho, eram colocados cerca de 200 mg de pós de hematita, totalizando cada experimento cerca de 1000 mg de hematita. Após a determinação da massa de cada uma das amostras de pó em balança semianalítica com precisão de 0,1 mg, os cadinhos contendo os pós de hematita eram colocados dentro do reator.

Uma parte dos experimentos de redução foi realizada usando como agente redutor o hidrogênio gasoso ($H_{2(g)}$) e outra parte o plasma constituído de hidrogênio puro e mistura de gases ($H_2 + CH_4$ ou $H_2 + Ar$). A composição das atmosferas testadas é a seguinte: 100% H_2 , 2,5% Ar + 97,5% H_2 , e 2,5% CH_4 + 97,5% H_2 . Os gases foram fornecidos pela empresa White Martins, cujo grau de pureza é: 99,999% H_2 , 99,9% Ar e 99,5% CH_4 .

As condições experimentais de redução tanto a gás quanto a plasma são apresentadas na Tabela 1. No total, foram realizados 32 experimentos.

Tabela 1. Condições utilizadas durante os ensaios de redução.

Temperatura (°C)	360 e 400
Tempo (min)	30, 60, 90 e 120
Fluxo de H_2 (cm^3/min)	400
Pressão (Pa)	533,3
Tensão DC (V)	540 e 0(*)

(*) Na redução por $H_{2(g)}$ a fonte de tensão pulsada se mantém desligada.

Para todos os experimentos de redução a plasma, foi usada a seguinte seqüência de procedimentos:

1. Pesagem dos cadinhos e das amostras;
2. Colocação no interior da câmara de vácuo dos cadinhos contendo as amostras e fechamento desta;
3. Bombeamento da câmara até atingir pressões inferiores a 10 Pa;
4. Introdução de nitrogênio (99,999%) até uma pressão de 100 Pa;
5. Acionamento do plasma e ajuste de τ_{ON} para aquecer o sistema até a temperatura desejada;
6. Após atingir a temperatura de trabalho, fechamento do suprimento de N_2 e abertura da entrada da mistura gasosa desejada (o tempo de residência do gás N_2 é de cerca de 50 s [11]);
7. Elevação da pressão para cerca de 530 Pa;
8. Ajuste de τ_{ON} devido à nova mistura e pressão.
9. Após o tempo estipulado de tratamento, desligamento do plasma e corte do suprimento de gás;
10. Resfriamento sob vácuo até temperatura próxima da ambiente seguido de Evacuação da câmara.

Para os experimentos de redução a gás ($H_{2(g)}$), foi usada outra seqüência a partir do 4º procedimento do experimento a plasma:

4. Aquecimento das amostras com sistema de aquecimento externo ("catodo quente").

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

5. Após atingir a temperatura de trabalho, introdução do gás e ajuste da pressão;
6. Após o tempo estipulado para o tratamento, desligamento da resistência do “catodo quente” e fechamento da entrada de gás;
7. Resfriamento sob vácuo até temperatura próxima a ambiente e evacuação (quebra de vácuo).

Após cada um dos experimentos de redução, pesam-se os cadinhos contendo as amostras. A diferença de massa do cadinho contendo a amostra antes e após o ensaio dá o quanto de massa que foi extraída pelo processo de redução. A única possibilidade de perda de massa é a de oxigênio, que sai do reator através da bomba de vácuo na forma de vapor d’água. Então o balanço de massa das amostras para o cálculo do grau de redução (α) é em cima do balanço de massa de oxigênio. Para este calculo utilizamos a equação 1:

$$\alpha_i = \frac{C_o^i - C_t^i}{0,99 \times 0,30 \times m_0^i} \quad (1)$$

Em que:

C_o^i = massa da amostra mais a massa do cadinho (i) antes do ensaio de redução, sendo $i=1, \dots, 5$;

C_t^i = massa da amostra mais o cadinho (i) após a redução, sendo $t= 30, 60, 90$ e 120 minutos.

m_0^i = massa da amostra (i) antes do ensaio de redução.

O fator 0,99 é o grau de pureza da hematita e 0,30 representam a % de oxigênio estequiométrico da hematita (Fe_2O_3).

O valor de α determinado em cada experimento corresponde à média aritmética de cinco amostras. Para cada um dos agentes redutores analisados (H_2 puro, plasma de H_2 , plasma $H_2 + Ar$ e plasma de $H_2 + CH_4$), de posse dos resultados de $\alpha_i(t)$, foram plotadas as curvas de redutibilidade.

A identificação das fases geradas pelos processos de redução foi feita por difração de raios-X (DRX) que permitiu acompanhar a evolução das fases formadas. O equipamento de DRX, modelo D2 Phaser Bruker, utilizado para esse fim pertence ao Laboratório de Redução do IFES – campus Vitória. Foi utilizado um tubo com radiação de $Cu-k_\alpha$ operando em 30 kV e 10 mA. Os padrões de difração foram obtidos com 2θ variando de 10° a 100° e intervalos de $0,02^\circ$ por segundo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Redução de Hematita (Fe_2O_3) por $H_{2(g)}$ nos Estados de Gás e Plasma Frio.

A Figura 3 apresenta o grau de redução $\alpha=f(t)$ das amostras de hematita após os ensaios de redução por hidrogênio gasoso e plasma frio de hidrogênio nas temperaturas de $360^\circ C$ e $400^\circ C$.

Observa-se que para uma dada temperatura, maiores períodos de tempo favorecem maiores valores de α , alternativamente, fixado o tempo maiores temperaturas proporcionam maiores valores de α . Ou seja, para os processos de redução aplicados, a redução é diretamente proporcional ao tempo e a temperatura.

De modo semelhante, fixados o tempo e a temperatura, a redução da hematita (Fe_2O_3) por plasma de hidrogênio foi sempre superior à redução por hidrogênio

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

gasoso. A 400°C a redução a gás alcançou 57% ($\alpha \times 100$) em 120 minutos, enquanto que a plasma, obteve-se 93% de redução.

Os dados de grau de redução a plasma e a gás a 400°C se ajustam com boa aproximação ($R^2=0,99983$ a plasma; $R^2= 0,99609$ a gás) a uma curva de uma função sigmoideal. O que indica que a taxa de redução ($d\alpha/dt$) é crescente até determinado ponto ($t,\alpha(t)$) e em seguida é progressivamente decrescente, ou seja, a redução da hematita por plasma e a gás evolui a menores taxas nas etapas finais. Ambas as curvas apresentaram comportamento semelhantes, porém a redução a plasma foi significativamente maior. Da mesma forma, a 360°C os graus de redução a plasma e a gás tiveram comportamento semelhante até $t= 90$ minutos, a partir daí a redução a gás tendeu a um valor constante ($\alpha=0,16$) e a redução a plasma entre $t=90$ e $t=120$ minutos apresentou uma elevada taxa de redução alcançando-se um valor de $\alpha=0,54$, valor este bem próximo da redução a gás em 400°C e $t= 120$ min. e a plasma a 400°C e $t = 60$ min. Assim como a 400°C, a redução a plasma a 360°C foi superior a redução a gás.

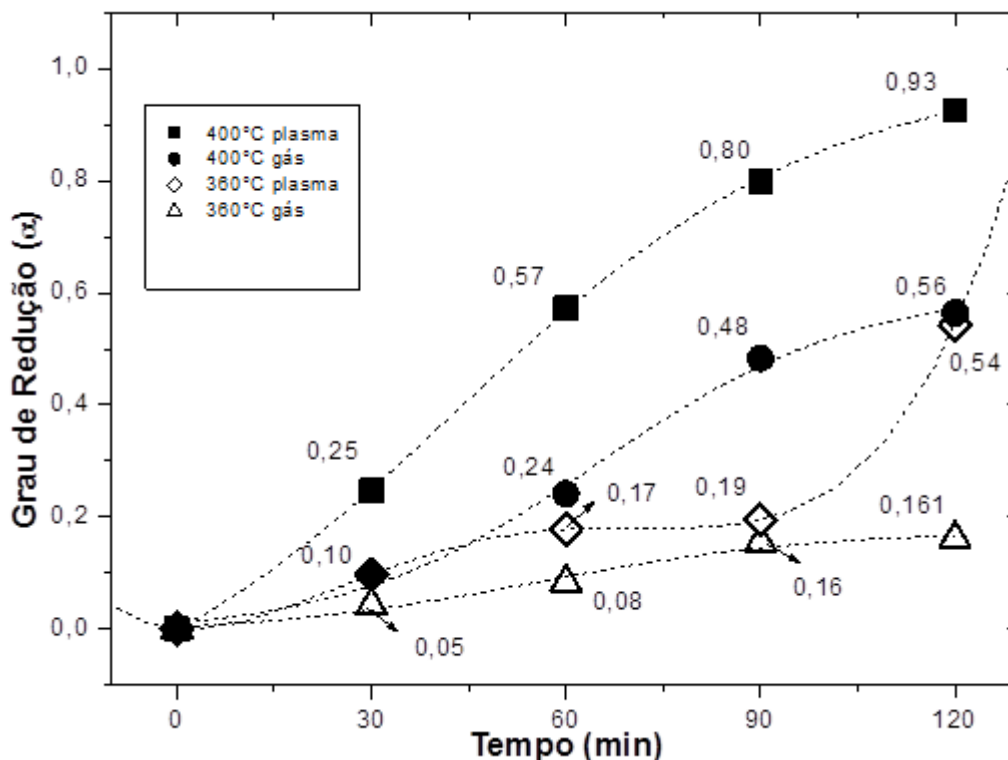


Figura 3. Grau de redução (α) em função do tempo (min.) dos ensaios de redução de hematita por hidrogênio gasoso e plasma frio de hidrogênio.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 4(a) e 4(b) são das amostras reduzidas a plasma respectivamente a 360°C (60 e 120min.) e 400°C (30, 60 e 120 min.). Em todos os difratogramas produzidos das amostras reduzidas a plasma, fizeram-se presente as fases ferro ($Fe_{(\alpha)}$) e magnetita (Fe_3O_4) e toda o Fe_2O_3 foi reduzido. A diferença básica entre Eles é a intensidade dos picos dos planos de $Fe_{(\alpha)}$ que estão em função do grau de redução, ou seja, quanto maior o valor de α maiores as intensidades dos picos de $Fe_{(\alpha)}$ e menor a intensidade dos picos de Fe_3O_4 . Observa-se que há grande semelhança entre os difratogramas da Figura 4 (a) em 120 min. ($\alpha=0,54$) e 4 (b) 60 min. ($\alpha=0,57$). De fato, a diferença entre a contagem dos picos

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

dos planos de ferro, entre estas duas amostras é muito pequena, assim como a dos planos de magnetita.

De posse da evolução das fases apresentadas pelos difratogramas, podemos sugerir que a redução ocorreu em duas etapas: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{(\alpha)}$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_{(\alpha)} \rightarrow \text{Fe}_{(\alpha)}$.

A evolução das fases durante os processos de redução da hematita por hidrogênio gasoso é apresentada na Figura 5 (a) e 5(b). A 360°C a hematita não foi completamente reduzida nos tempos de tratamento, e os picos de ferro só foram presente nos tempos de 90 e 120 minutos. Podemos sugerir que a redução ocorreu segundo as etapas: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_{(\alpha)}$. Observa-se no difratograma da Figura 5 (b) t=90 minutos, a presença somente de magnetita e ferro, enquanto que para t=120 minutos há além destas fases uma hematita que não reduziu. Porém a contagem da intensidade dos picos dos planos de ferro na amostra tratada durante t=120min. foram maiores assim como os picos de magnetita menores. Colombo et al [12] realizaram experimentos termogravimétricos de redução de hematita a temperaturas abaixo de 400°C, segundo os autores é comum a presença de uma hematita não reagida no final da redução quando o grau de redução é pequeno ou não expressivo; e ainda atribuíram esse fenômeno ao surgimento durante a redução de um spinel formado por um ou ambos Fe_3O_4 e $\text{Fe}_{3+w}\text{O}_4$, e proporam o seguinte mecanismo: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{spinel} + \text{Fe}_{(\alpha)}$.

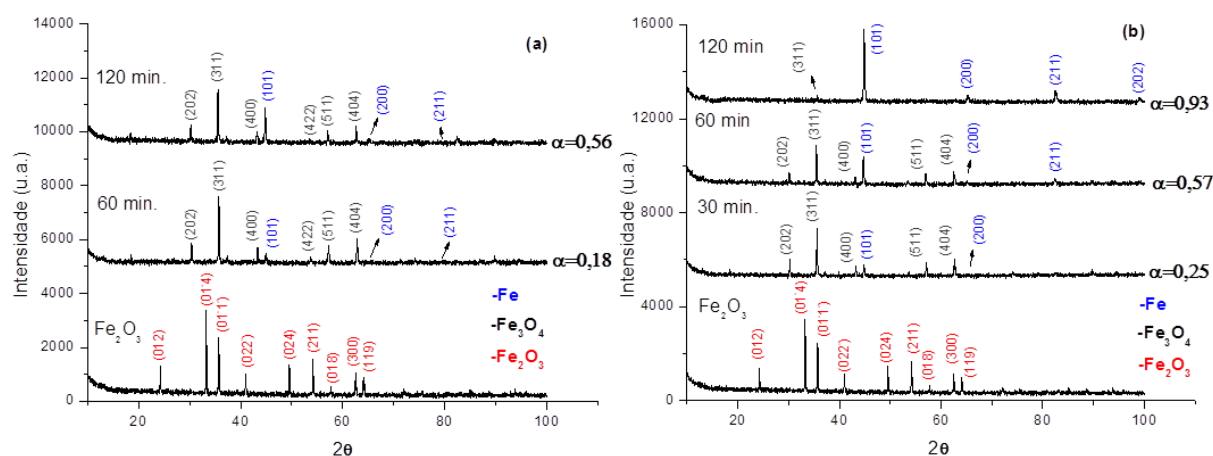
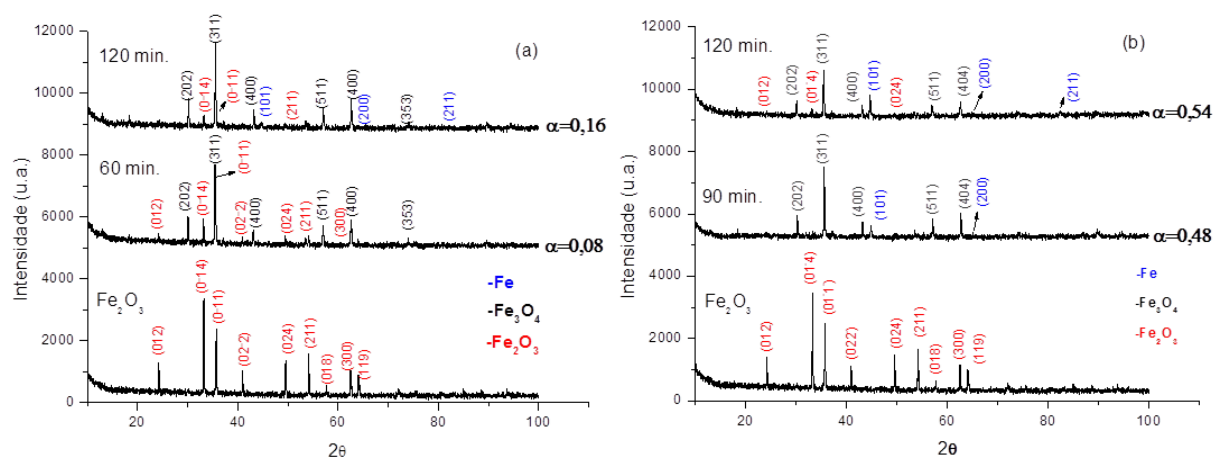


Figura 4. Evolução das fases presentes nos pós de hematita na redução por plasma de hidrogênio, a 360°C (a) e 400°C (b)



* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Figura 5. Evolução das fases presentes nos pós de hematita na redução por hidrogênio gasoso, a 360°C (a) e 400°C (b).

3.2 Efeito da Adição de Argônio na redução de hematita por plasma frio de hidrogênio.

O argônio (Ar) no estado de plasma apresenta alta intensidade de “sputtering” (pulverização catódica) [10,11]. Assim a pequena adição deste elemento objetiva-se criar mais defeitos sobre a superfície do óxido, para aumentar a área da interface plasma-óxido; além de auxiliar a redução pela ejeção de átomos de oxigênio e ferro do óxido [13]. O oxigênio ejetado reage e forma vapor d’água e os átomos de ferro se depositam sobre a superfície novamente [11, 13]

A Figura 6 apresenta os resultados da redução de pós de hematita por plasma gerado pela mistura 2,5%Ar + 97,5%H₂ em comparação à redução por plasma de hidrogênio puro.

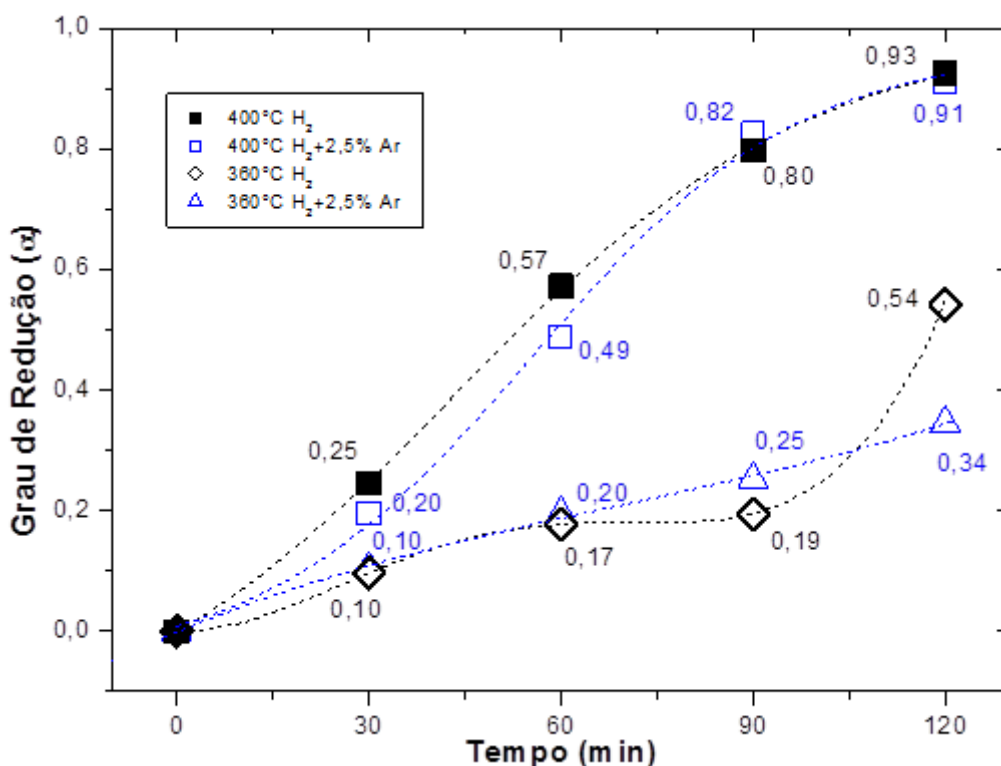


Figura 6. Grau de redução (α) em função do tempo (min.) dos ensaios de redução de hematita por plasma de H₂ e plasma da mistura 2,5% Ar + 97,5%H₂.

Com essa mistura obtivemos redução dos pós de hematita equivalente aos experimentos de redução a plasma utilizando-se H₂ puro a 400°C e 120 minutos ($\alpha=0,91$ e $\alpha=0,93$ respectivamente), e para T=360°C e 60 minutos ($\alpha=0,20$ e $\alpha=0,17$ respectivamente).

A 400°C os valores do grau de redução (α) da mistura são bem próximos da redução por plasma de hidrogênio puro a 400°C. Estes pontos também se ajustam com boa aproximação a uma curva sigmoideal ($R^2=0,99727$) porém a 360°C se ajustam melhor a uma curva de um polinômio de 3° ($R^2=0,99845$).

Apesar de não terem sido alcançados melhores valores de α , como se espera, a redução com a adição de 2,5% de argônio no plasma de hidrogênio, não apenas

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

alcançou valores de α equivalente, mas serviu para observarmos que a adição deste gás garantiu melhor estabilidade do plasma e por consequência da descarga luminescente [11]. Para se ter uma ideia, a 400°C para sustentar a descarga e a temperatura foi necessário operar o experimento com um τ_{ON} igual a 82 μ s. Enquanto que nas mesmas condições e utilizando-se hidrogênio puro foi necessário seguir o ensaio utilizando um valor de τ_{ON} igual a 130 μ s.

A evolução das fases segue o mesmo padrão descrito nas Figura 4(a) e 4(b). e os mesmos mecanismo descritos na seção precedente.

3.2 Efeito da Adição de Metano na redução de hematita por plasma frio de hidrogênio.

A Figura 7 apresenta os resultados da redução de pós de hematita por plasma gerado pela mistura 2,5%CH₄ + 97,5%H₂ em comparação à redução por plasma de hidrogênio puro.

O efeito da adição de 2,5%CH₄ não apresentou uma melhora em relação a composição de referência às temperaturas e tempos de tratamento. Apresentou valores de α bem próximos para tempos de 30, 60 e 90 minutos, porém bem inferior em 120 minutos.

A evolução das fases segue o mesmo padrão descrito na Figura 4(a) e os mesmos mecanismos descritos na seção 3.1. Não houve deposição de carbono pelo metano sobre as amostras, pois a análise de DRX não mostrou outras fases além dos óxidos de ferro e ferro.

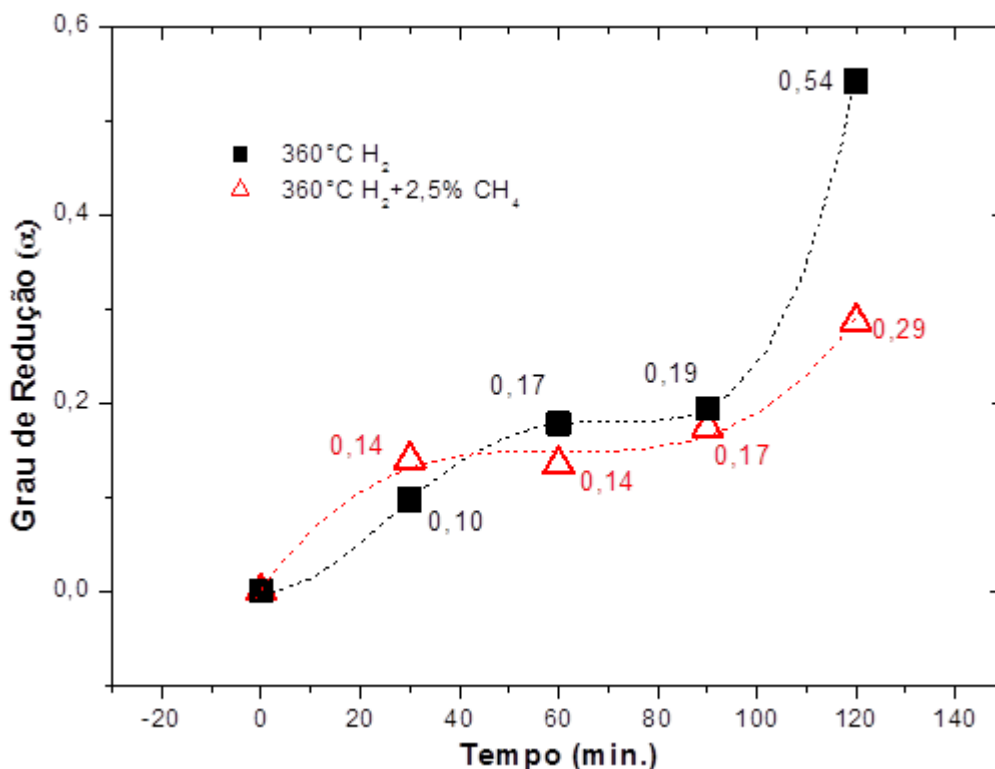


Figura 7. Grau de redução (α) em função do tempo (min.) dos ensaios de redução de hematita por plasma de H₂ e plasma da mistura 2,5% CH₄ + 97,5%H₂.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



A adição de metano apresentou efeito deletério, pois foi necessário operar os ensaios com os maiores valores de t_{ON} possíveis, a 360°C foi necessário uso de 130 μ s.

Além de desestabilizar o plasma, pois a descarga tornava-se instável com o aparecimento de arcos-elétricos a ponto de alguns ensaios terem sido abortados. Devido a estes efeitos, não foi possível manter os ensaios a 400°C.

4 CONCLUSÃO

Redução a plasma de pós de hematita de elevada pureza por hidrogênio gasoso e por plasma frio com três misturas gasosas a saber: H₂, 2,5%Ar + 97,5%H₂, 2,5% CH₄ + 97,5%H₂, nas temperaturas de 360°C e 400°C foram realizadas.

A redução dos pós de hematita por plasma frio de H₂ mostrou-se mais eficiente em relação a redução por hidrogênio gasoso em todas as condições estudadas.

Foi obtida uma redução de 93% a partir da hematita a 400°C e 120 minutos, utilizando-se plasma de hidrogênio.

A adição de 2,5% de argônio (2,5%Ar + 97,5%H₂) alcançou um grau de redução de 91% a 400°C e 120 minutos, além de garantir melhor estabilidade do plasma e preservar o equipamento trabalhando com um valor de t_{ON} bem menor.

A adição de metano na mistura gasosa foi completamente prejudicial à redução além de prejudicar a estabilidade do plasma.

A redução dos pós de hematita por plasma seguiram-se duas etapas: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe_(α) ou Fe₂O₃ → Fe₃O₄ + Fe_(α) → Fe_(α).

A redução dos pós de hematita por hidrogênio gasoso nas condições de estudo seguiram as etapas: Fe₂O₃ → Fe₂O₃ + Fe₃O₄ → Fe₂O₃ + Fe₃O₄ + Fe_(α).

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida a Tiago Bristt Gonoring.

REFERÊNCIAS

- 1 Birat J.-P, Hanrot F, Danloy G. CO₂ mitigation technologies in the steel industry: a benchmarking study based on process calculations. *Stahl und Eisen*, 2003; 123(9): 69-72.
- 2 Lampert K, Ziebig A, Stanek W. Thermoconomical analysis of CO₂ removal from the Corex export gas and its integration with the blast-furnace assembly and metallurgical combined heat and power (CHP) plant. *Energy*, 2010; 35(2): 1188-1195.
- 3 Ghosh A, Chatterjee A. Ironmaking and steelmaking: theory and practice. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008.
- 4 Hiebler H, Plaul J. Hydrogen plasma smelting reduction – An option for steelmaking in the future. *Metalurgija*, 2004; 43(3): 155-162.
- 5 Rajput P, Bhoi B, Sahoo S, Paramguru KR, Mishra BK. Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking and Steelmaking*, 2013; 40(1): 61-68.
- 6 Khina BB, Grinchuk PS. Modeling of iron scale reduction by methane conversion products in a plasma jet. I. Thermodynamic modeling. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2010; 84(2): 280-286.
- 7 Ogorodnikova OV. Comparison of hydrogen gas-, atom- and ion-metal interactions. *Journal of Nuclear Materials*, 2000; 277(2): 130-142.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



- 8 Zhang Y, Ding W, Lu X, Guo S, Xu K. Reduction of TiO₂ with hydrogen cold plasma in DC pulsed glow discharge®. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005; 15(3): 594-599.
- 9 Khina BB, Grinchuk PS. Modeling of iron scale reduction by methane conversion products in a plasma jet. I. Thermodynamic modeling. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2011, 84(2): 280-286.
- 10 Bogaerts A, Neyts E, Gijbels R, Van Der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002; 57(4): 609-658.
- 11 Chapman BN. Glow discharge processes: Sputtering and plasma etching. New York: Wiley, 1980.
- 12 Colombo U, Gazzarrini F, Lanzavecchia G. Mechanisms of iron oxides reduction at temperatures below 400°C. Materials Science and Engineering, 1967; 2(3): 125-135.
- 13 Malherbe JB, Hofmann S, Sanz JM. Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data. Applied Surface Science, 1986; 27(3): 355-365.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*