

# AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA REATIVIDADE DE REDUTORES SÓLIDOS SOBRE A CINÉTICA DE REDUÇÃO DE PELotas DE MINÉRIO DE FERRO<sup>1</sup>

*João José dos Santos Carvalho<sup>2</sup>  
Leonardo Passos Perdigão<sup>2</sup>  
Ramiro Conceição Nascimento<sup>3</sup>*

## **Resumo**

Através de ensaios de redução da pelota com diferentes redutores carbonáceos sólidos, estudou-se a influência da reatividade de redutores sólidos na cinética de redução de pelotas de minério de ferro, bem como o consumo específico de carbono durante o processo de redução. Para os ensaios foi utilizado um reator estático vertical, aquecido eletricamente e com análise contínua dos gases de exaustão. Foram utilizados como redutores sólidos coques de reatividade variada e traçadas as curvas de gaseificação dos redutores sólidos, graus de redução das pelotas e consumo específico de carbono durante o processo de redução para diferentes temperaturas e tipos de redutores sólidos. Constatou-se experimentalmente que a gaseificação do carbono do coque pelo gás CO<sub>2</sub> e o grau de redução da pelota é crescente com o aumento da temperatura e com o aumento da reatividade do coque.

**Palavras-chave:** Pelota; Reatividade; Cinética; Redução.

## **EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE SOLID REDUCERS REACTIVITY ON THE REDUCTION KINETICS OF IRON ORE PELLETS**

### **Abstract**

Through tests of pellet reduction with different solid carbonaceous reducers, were studied the influence of the solid reducers reactivity on reduction kinetics of iron ore pellets, as well as the carbon specific consumption during the reduction process. For the tests we used a static vertical reactor, heated electrically and with continuous exhaust gas analysis. Were used as solid Coke reactivity reducers varied. Were drawn curves of gasification of solid reducers, degrees of pellets reduction and carbon specific consumption during the reduction process for different temperatures and reducing solid types. It was noted experimentally that the carbon gasification of coke by CO<sub>2</sub> gas and pellet reduction increases with increasing temperature and increasing the reactivity of coke.

**Keywords:** Pellet; Reactivity; Kinetics; Reduction.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro metalúrgico. Especialista em processo de Alto Forno, Arcelormittal Tubarão, Vitória, ES, Brasil.*

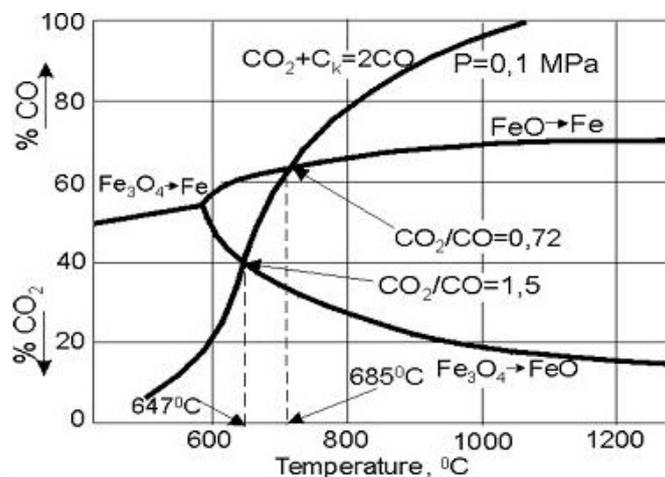
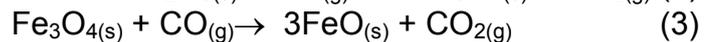
<sup>3</sup> *Engenheiro metalúrgico, Mestre em engenharia metalúrgica, PhD. professor/pesquisador do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.*

# 1 INTRODUÇÃO

O carbono é o elemento de maior utilização nos processos de redução de minério de ferro para produção de agregados metálicos e ferro gusa. Este carbono pode estar na forma sólida como o carvão vegetal, coque metalúrgico, antracito, carvão para injeção e outros. Durante o processo de redução, o carbono utilizado como combustível e agente redutor da carga metálica é transformado em gás CO e CO<sub>2</sub> após combustão, remoção do oxigênio dos minérios e reação de gaseificação do carbono. Estas reações são responsáveis pela produtividade do reator metalúrgico, bem como pelo consumo de combustível no processo de redução da carga metálica. Sabe-se que pelo equilíbrio de Boudouard (reação 1), em uma região com elevadas temperaturas e excesso de C existem condições termodinamicamente favoráveis para a regeneração do CO<sub>2</sub> em CO.<sup>(1)</sup>



Sabe-se também que em temperaturas acima de aproximadamente 650°C, conforme mostrado na Figura 1 por Babich e Senk,<sup>(2)</sup> o óxido de ferro é reduzido pelo CO em três estágios mostrados nas reações 2, 3, 4. A reação 5 representa a reação global de redução.



**Figura 1.** Diagrama de Curvas de Equilíbrio dos sistemas (Fe-C-O) e (Fe-C-H) com superposição da curva de Boudouard.<sup>(2)</sup>

A redução direta ocorrida na interface redutor/ pelota durante a etapa de aquecimento da amostra com gás inerte (nitrogênio) foi desconsiderada. As reações entre sólido/ sólido foram consideradas desprezíveis quando comparadas com as reações sólido/ gás, conforme evidenciado por Baldwin.<sup>(3)</sup>

A temperatura da zona de reserva térmica (ZRT) de um Alto Forno a coque (900 a 1000°C) é aproximadamente igual à temperatura de início da reação de gaseificação do carbono pela reação de Boudouard.<sup>(4)</sup> Sabe-se que a elevação da reatividade do coque reduz a temperatura de início de reação de gaseificação de Boudouard,<sup>(5)</sup> e que quanto mais redutível a pelota maior será a probabilidade desta, uma vez alcançada a ZRT, apresentar um maior %FeO no início da zona de amolecimento do

Alto Forno. A discussão sobre a elevação da reatividade do redutor sólido para redução da temperatura da ZRT do Alto Forno, visando redução do consumo de combustíveis, vem sendo vastamente estudada.<sup>(5)</sup>

Objetivando conhecer o comportamento da reatividade de redutores sólidos na cinética de redução de pelotas de minério de ferro, a análise da influência da reatividade dos redutores sólidos na cinética de redução de pelotas pode auxiliar no entendimento das condições operacionais e de processo dos Altos Fornos quando da variação da qualidade metalúrgica dos redutores sólidos, bem como possibilitar a elevação de produtividade de reatores metalúrgicos e a redução de consumo de combustível no processo de redução, com influências positivas na competitividade das empresas e ao meio ambiente pela menor emissão específica de gás CO<sub>2</sub>.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação dos Materiais

No experimento, dois tipos de coques foram utilizados, o coque produzido industrialmente nas Coquerias da ArcelorMittal Tubarão, nomeado como B e o coque produzido pela Coqueria Suncoke, nomeado como A. Ambas as Empresas são localizadas no complexo industrial da ArcelorMittal Tubarão, na cidade de Serra, ES. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos coques incluindo a reatividade CRI, sendo o coque A de maior reatividade em relação ao B. Foi utilizada uma mistura específica de carvões em um "Boxtest" na Suncoke visando obter um coque de maior reatividade A em relação ao coque B.

Tabela 1. Propriedades dos Coques A e B. 2013

Tipo de coque	CRI (%)	CSR (%)	DI 150/15	C (%)	CZ (%)	MV (%)
A	44,10	36,20	84,10	89,44	9,46	1,10
B	28,60	62,40	85,10	88,33	10,70	0,97

Onde:

(\*) CRI - Coke Reactivity Index

CSR - Coke Strength after Reaction

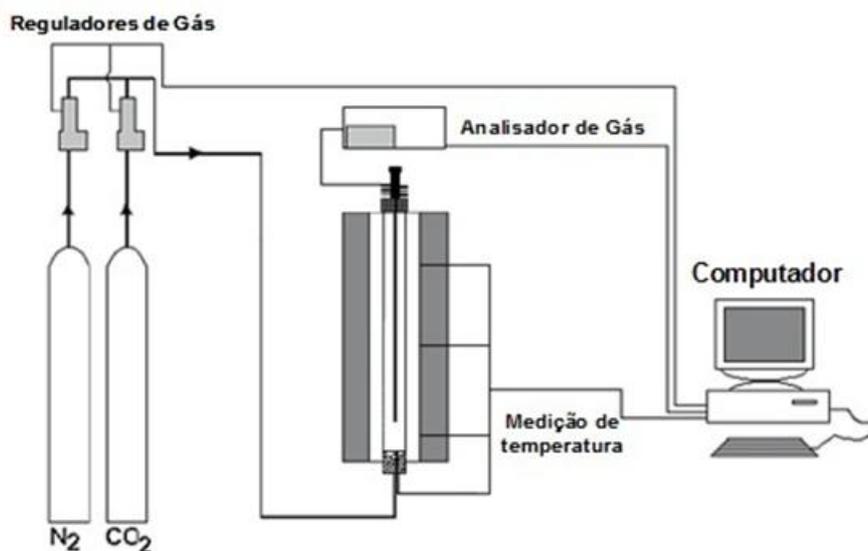
DI 150/15: Drum Index

C(%): Carbono

CZ(%): Cinza

MV (%): Matéria Volátil

Com o forno piloto de redução da marca ToyoKagaku equipado com balança analítica e analisador contínuo de gás de exaustão (Figura 2), a redutibilidade da pelota foi obtida. O gás padrão utilizado nos experimentos tinha na composição 25% CO<sub>2</sub> ± 1,0% (fração volumétrica) e 75% N<sub>2</sub> ± 1,0% (fração volumétrica). A vazão do gás padrão na entrada do forno utilizada foi de 15 L/min e referenciada na CNTP (0°C e 1 atm), medido através de rotâmetro analítico devidamente calibrado.



**Figura 2.** Forno de Redução Laboratório da Sinterização ArcelorMittal Tubarão.

Pelotas tipo AF08 fornecidas pela empresa Vale foram utilizadas no experimento com sua composição química apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Propriedades Pelota AF08, 2013

Composição Química da Pelota (% massa)								
FeT	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	P	S
65,79	0,70	2,66	0,56	2,82	0,03	0,05	0,03	0,003

Fonte: Dados da Vale do Rio Doce.

## 2.2 Métodos

No experimento, o peso das amostras de pelotas e coques foram 500g e 150g respectivamente enquanto o tamanho das amostras de pelota e coque foram de 10-12.5mm e 5-6mm respectivamente. As condições do experimento como a taxa de aquecimento e a composição do gás estão descritas na Tabela 3.

**Tabela 3.** As condições do experimento, 2013

Condições do experimento	Temperatura (k) e tempo (60')			Estabilização/ Equalização (60')	Temperatura constante (180')	Resfriamento da amostra (120')
	1173	1273	1373			
Taxa de aquecimento (k/min)	19	21	22	-	-	-
Composição do gás (%)	100% N <sub>2</sub>	100% N <sub>2</sub>	100% N <sub>2</sub>	100% N <sub>2</sub>	25% CO <sub>2</sub> + 75% N <sub>2</sub>	100% N <sub>2</sub>
Vazão de gás (L/min)	5	5	5	15	15	10

O ensaio consiste na formação de um leito em camada segregada de redutor sólido na parte inferior e da amostra metálica na parte superior (Figura 3), exemplificando o teste com a pelota.

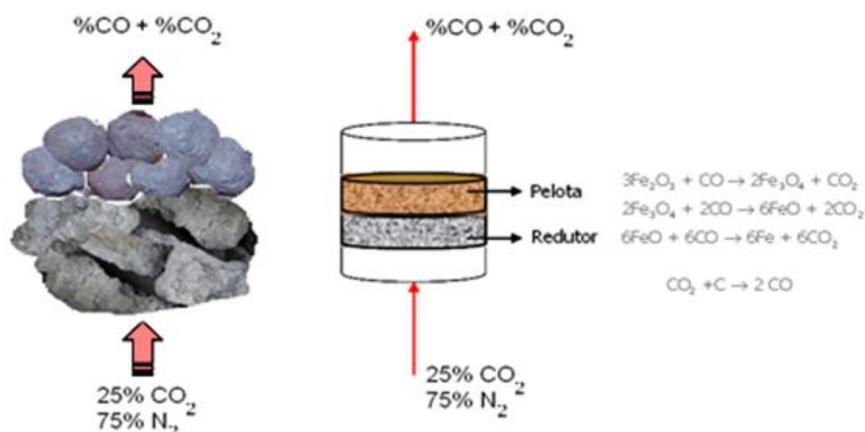


Figura 3. Esquema do ensaio de gaseificação do coque e redução da pelota.

As amostras foram secadas por 2 horas em estufa a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$ , e após esta etapa foram separadas e pesadas em uma balança analítica digital.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

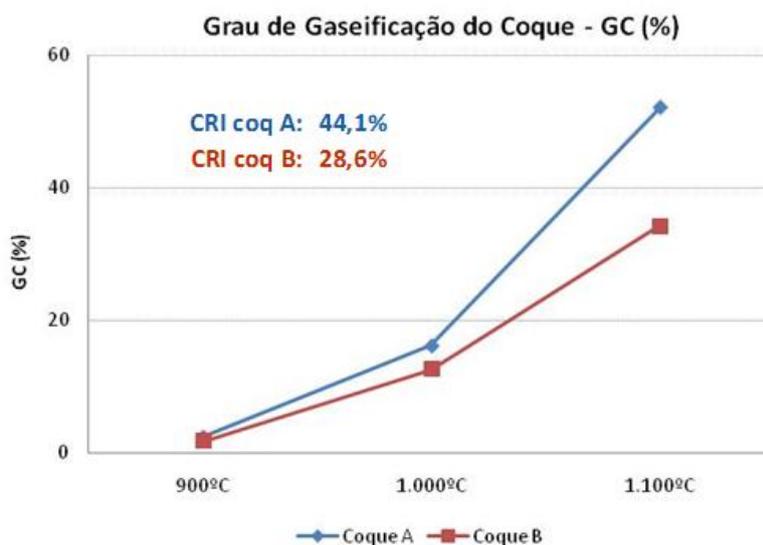
#### 3.1 Influência da Temperatura de Reação e da Reatividade do Coque na Gaseificação do Carbono do Coque

Os testes realizados neste trabalho indicaram que a gaseificação do carbono do coque pelo gás  $\text{CO}_2$  é crescente com o aumento da temperatura e com o aumento da reatividade do coque, conforme mostrado na Tabela 4, onde  $\Delta g$  indica a perda de massa de carbono ( $M_i - M_f$ , sendo massa inicial - final) e GC% indica o percentual de gaseificação do coque após a realização dos testes nas temperaturas de  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ .

Tabela 4. Resultado dos testes de gaseificação dos coques, 2013

Grau de Gaseificação do Coque - GC (%)					
Faixa granulométrica do coque: 5 a 6 mm					
Tipo de coque	CRI do Coque (%)	Redução $\Delta g$ e GC %	Temperatura do teste		
			900°C	1.000°C	1.100°C
B	28,6	$\Delta g$	2,30	16,70	45,40
A	44,1		3,10	21,60	69,97
B	28,6	GC %	1,74	12,60	34,27
A	44,1		2,31	16,10	52,15
$\Delta GC$ (Coque A em relação ao B)			34,8%	29,3%	54,1%

O gráfico da Figura 4, construído com os dados da Tabela 4, mostra a porcentagem de gaseificação do carbono dos coques em relação à massa inicial de carbono contido nos coques antes do início dos testes, indicando que o coque A, mais reativo, apresenta maior taxa de gaseificação de carbono para todas as faixas de temperaturas estudadas. No teste a  $1.100^\circ\text{C}$  parece haver uma maior cinética de gaseificação do carbono do coque, apresentando um aumento significativo de taxa de gaseificação para ambos os coques, com maior influência no coque A, mais reativo.



**Figura 4.** Influência da temperatura e da reatividade (CRI), na gaseificação dos coques A e B.

A análise do gráfico da Figura 4 parece indicar que a influência da reatividade na gaseificação do carbono do coque se mostra mais intensa para temperaturas superiores a 1.000 °C, onde a gaseificação do coque A, mais reativo, se mostrou significativamente maior em relação à gaseificação do coque B, menos reativo, e que para baixas temperaturas a reatividade exerce pouca influência na taxa de gaseificação do carbono, onde ambos os coques apresentaram taxa de gaseificação próxima em grandeza. Este fenômeno foi observado e relatado nos estudos de Kohey e Natsui.<sup>(5)</sup>

### 3.2 Influência da Temperatura de Reação e da Reatividade do Coque na Cinética de Redução da Pelota

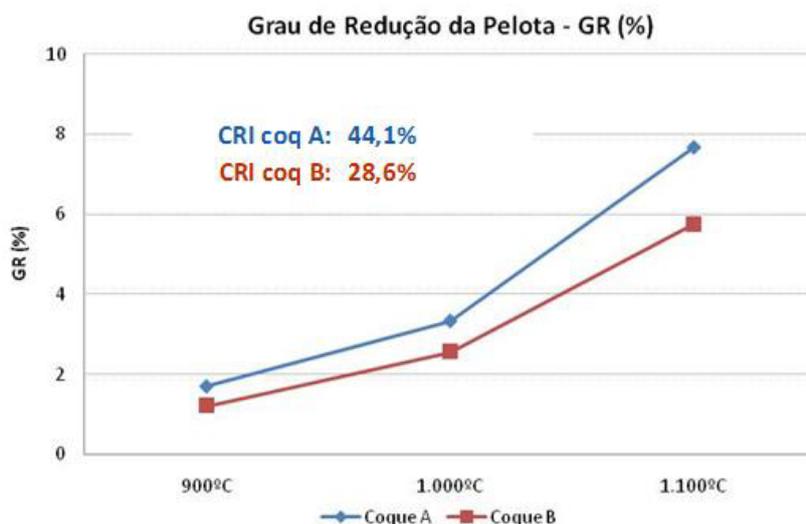
Os testes realizados neste trabalho indicaram que o grau de redução da pelota é crescente com o aumento da temperatura e com o aumento da reatividade do coque (ver tabela 5), conforme mostrado por Kohey e Natsui,<sup>(5)</sup> onde  $\Delta g$  indica a perda de massa da pelota ( $M_i - M_f$ ) e GR% indica o grau de redução da pelota após a realização dos testes nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C.

**Tabela 5.** Resultados do teste de redução da pelota, 2013

Grau de Redução da Pelota - GR (%)					
Faixa granulométrica do pelota: 10 a 12,5 mm					
Pelota X Coque tipo:	CRI do Coque (%)	Unidade de redução do Pelota	Temperatura do teste		
			900°C	1.000°C	1.100°C
B	28,6	$\Delta g$	1,70	3,60	8,10
A	44,1	$\Delta g$	2,40	4,70	10,80
B	28,6	GR %	1,21	2,56	5,75
A	44,1	GR %	1,70	3,34	7,67
$\Delta$ GR pelota (Coque A em relação ao B)			41,2%	30,6%	33,3%

O gráfico da Figura 5, construído com as informações da Tabela 5, mostra o grau de redução da pelota em relação à massa inicial de oxigênio contida na pelota antes do início dos testes, indicando que o coque A, mais reativo, possibilitou maior grau de

redução da pelota em relação ao coque B, menos reativo, para todas as faixas de temperaturas estudadas. A elevação gradativa da redutibilidade da pelota com o aumento da temperatura é evidenciada neste gráfico, em ambos os coques A e B, conforme demonstrado por Seaton e Foster.<sup>(6)</sup> Para os testes nas temperaturas superiores a 1.000°C parece haver uma maior cinética de redução da pelota, apresentando um aumento significativo no grau de redução da pelota para ambos os coques.



**Figura 5.** Influência da temperatura e da reatividade (CRI) do coque, no grau de redução da pelota.

A gaseificação do coque A é superior em até 54% ( $\Delta$  GC da Tabela 4) a gaseificação do coque B para temperatura de 1.100°C, e para esta mesma temperatura comparada aos testes a 1.000°C o grau de redução da pelota apresentou praticamente a mesma ordem de grandeza na faixa de 30 ~33% ( $\Delta$  GR pelota da Tabela 5), mostrando que não houve um aumento significativo na redução da pelota mediante a intensificação da gaseificação do coque A, o que parece sugerir que a 1.100°C pode estar ocorrendo o início de um efeito da difusão do gás CO nos poros da pelota.

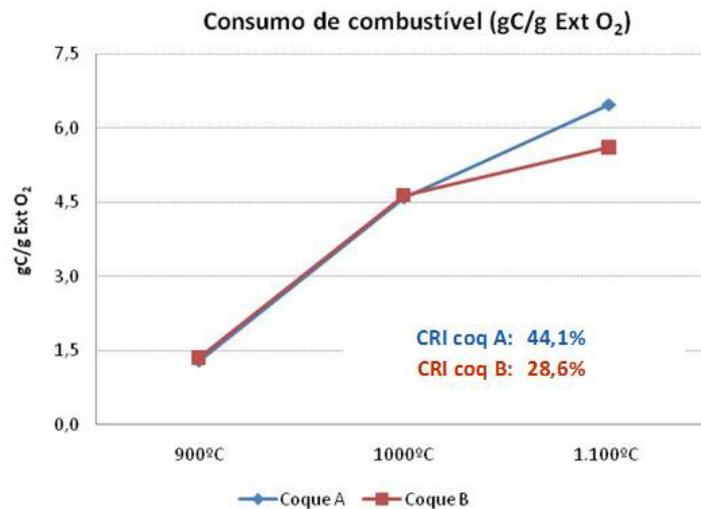
### 3.3 Influência da Temperatura de Reação e da Reatividade do Coque no Consumo de Carbono no Processo Global de Redução da Pelota

Os testes realizados neste trabalho indicaram que o consumo de carbono no processo de redução da pelota é crescente com o aumento da temperatura para ambos os coques de reatividade variada, conforme mostrado na Tabela 6, onde o consumo de combustível é calculado pela massa em gramas de carbono gaseificado/ massa em gramas de oxigênio extraído da pelota (gC/ gExt O<sub>2</sub>) após a realização dos testes, no processo global de redução da pelota.

**Tabela 6.** Taxa de combustível no processo global de redução da pelota, 2013

Consumo de combustível (gC/g Ext O <sub>2</sub> )			
Tipo de Coque	900°C	1000°C	1.100°C
B	1,35	4,64	5,60
A	1,29	4,60	6,48
$\Delta$ % (Coque A em relação a B)	-4,5	-0,9	15,6

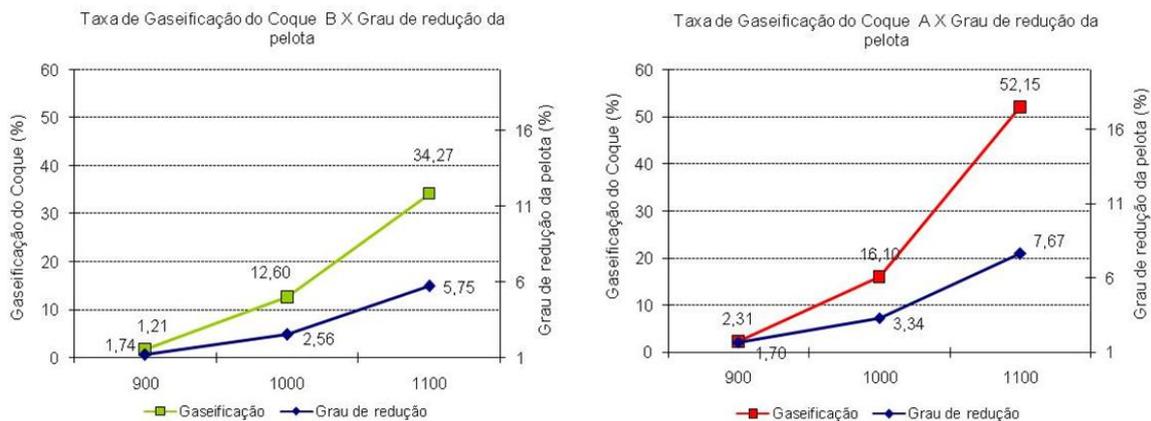
O gráfico da Figura 6, construído com os dados da Tabela 6 indica que o consumo de carbono no processo de redução da pelota apresenta tendência crescente para ambos os coques, porém com intensidades diferentes.



**Figura 6.** Gráfico de influência da temperatura e da reatividade (CRI) do coque, no consumo de carbono para a redução da pelota.

Os testes realizados nas temperaturas de 900°C e 1.000°C mostram uma diferença percentual ( $\Delta\%$ ) entre o consumo de carbono no processo global de redução da pelota mínima para ambos os coques. Por outro lado, na temperatura acima de 1.100°C houve um aumento do consumo de carbono, em torno de 15,6%, no processo global de redução para o coque A, mais reativo, em relação ao coque B menos reativo.

Os gráficos das Figuras 7a e 7b mostram a taxa de gaseificação e o grau de redução da pelota para ambos os coques. Sugere-se que o grau de redução da pelota está diretamente relacionada com a taxa de gaseificação do carbono do coque, indicando que com a elevação da temperatura há uma maior gaseificação do carbono do coque, com maior disponibilização de gás CO, e conseqüentemente maior potencial redutor para redução da pelota.



**Figura 7.** Gráficos de taxas de gaseificação e graus de redução para o coque A e B.

A análise dos gráficos das Figuras 7a e 7b indica que para a temperatura de 900°C a diferença entre as taxas de gaseificação do carbono do coque e de grau de

redução da pelota é mínima, para ambos os coques, e que para temperaturas superiores a 1.000°C essa diferença é bem mais acentuada nos resultado dos testes com o coque A do que com o B. Este fato parece indicar que para temperaturas até 1.100°C a reação de gaseificação de Boudouard exerce um controle no processo global de redução da pelota para ambos os coques.<sup>(7)</sup> A cinética da reação de Boudouard prevaleceu, pois como a reação é endotérmica, o aumento da gaseificação foi fomentado e conseqüentemente o processo global de redução. Kohey e Natsui<sup>(5)</sup> em seus estudos mostrou que a elevação da reatividade (CRI) do coque se aproxima do equilíbrio da reação de redução FeO-Fe com a redução da temperatura, e que para temperaturas superiores a 1.000°C se afasta do equilíbrio da reação de redução FeO-Fe, indicando uma piora da eficiência do gás CO, com conseqüente elevação do consumo de combustível no processo global de redução da carga metálica, indicando que para temperaturas superiores a 1.000°C o coque de baixa reatividade se mostra mais apropriado. Este fato parece explicar o teste realizado a 1.100°C onde o consumo de carbono do coque A, mais reativo, foi superior em 15,6 % ao coque B, menos reativo, no processo global de redução da pelota (Tabela 6), onde o coque A disponibilizou maior quantidade de gás CO, devido sua maior reatividade, porém não sendo este excesso de gás CO utilizado na redução. Tal fenomenologia poderia explicar o porquê coques de baixas reatividades seriam mais apropriados para temperaturas mais elevadas de zona de reserva térmica do Alto Forno, conforme mostrado por Nakano e Matsukura.<sup>(8)</sup>

#### **4 CONCLUSÃO**

A gaseificação do carbono do coque pelo gás CO<sub>2</sub> e o grau de redução da pelota são crescentes com o aumento da temperatura e com o aumento da reatividade do coque.

A gaseificação do coque A, mais reativo, é superior a gaseificação do coque B, menos reativo, para todas as faixas de temperaturas estudadas.

A redução da pelota se mostrou maior para os testes realizados com o coque A em relação ao B para todas as faixas de temperaturas estudadas.

O consumo de carbono no processo global de redução da pelota é crescente com o aumento da temperatura, sendo que para temperaturas 1.100°C, nota-se uma perda no rendimento do gás CO gerado pela reação de Boudouard sendo este excesso de gás CO não utilizado na redução, o que parece sugerir que a 1.100°C pode estar ocorrendo o início de um efeito da difusão do gás CO nos poros da pelota.

Chegou-se a conclusão que a utilização de coque mais reativo não teria muito interesse siderúrgico, pois conforme os resultados obtidos nos testes, a taxa de redução da pelota não acompanhou a evolução da taxa de gaseificação do coque A em mesma intensidade para temperaturas de 1.100°C, desta forma coques de baixas reatividades seriam mais apropriados para temperaturas mais elevadas de zona de reserva térmica do Alto Forno.

#### **Agradecimentos**

A ArcelorMittal Tubarão pela possibilidade de realizar este trabalho e ao Instituto Federal do Espírito Santo - IFES/Propemm.

## REFERÊNCIAS

- 1 BODSWORTH, C.; BELL, H. B. – **Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture** – Longman 1972.
- 2 BABICH A., SENK D – **Coke Quality for a Modern Blast Furnace**; Dept. of Ferrous Metallurgy, RWTH Aachen University, Germany, 2009.
- 3 BALDWIN, B.G. **The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke.** Journal of Iron and Steel Institute, London, p.30-36, Jan. 1995.
- 4 NAITO, MASAOKI; KAZUYOSHI YAMAGUCHI - **Improvement of Blast Furnace Reaction Efficiency by Temperature Control of Thermal Reserve Zone** - NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT No. 94 JULY 2006.
- 5 KOHEI, SUNAHARA; TAKUYA NATSUI, - **Effect of Coke Reactivity on Sinter Softening-melting Property by Simultaneous Evaluation Method of carbonaceous and Ferrous Burdens in Blast Furnace** – Sumitomo Metals - 2011.
- 6 SEATON, E.C.; FOSTER, J.S.; **Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets contain coal char.** ISIJ 1983.
- 7 FRUEHAN, R.J. **The rate of reduction of iron oxides by carbon.** Metallurgical Transaction B, Vol. 8B, pp 279-86, June 1977.
- 8 KAORU NAKANO; YOSHINORI MATSUKURA - **Subjects for Achievement of Blast Furnace Operation with low reducing agent rate** – SUMITOMO R&D Labs - JUNE 2005.