



# ESTUDO DA CINÉTICA DE REDUÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA USANDO MISTURAS AUTORREDUTORAS DIVERSIFICADAS\*

Giselle de Mattos Araújo<sup>1</sup>

Flavia de Paula Vitoretto<sup>2</sup>

Carla Nazareth Mendes Melo<sup>3</sup>

José Adilson de Castro<sup>4</sup>

## Resumo

A autorredução é afetada por características das matérias-primas tais como granulometria, porosidade, tipo e teor da fonte carbonácea, e também por características do ciclo de processamento imposto, taxas de aquecimento, tipo de atmosfera gasosa, temperatura média de processo. No presente trabalho objetiva-se, através de testes de termogravimetria, avaliar a cinética de autorredução e também o fluxo térmico associado, durante o processamento de diversas associações de finos de minério e fonte carbonácea. Com os resultados obtidos identificam-se condições que otimizam tanto a mistura autorredutora quanto o processamento, observando-se que em uma mesma faixa granulométrica, o maior conteúdo de  $C_{fixo}$  da fonte carbonácea e materiais mais reativos otimizam a cinética, em detrimento da maior quantidade volumétrica de partículas carbonáceas observada em amostras contendo carvões mais pobres em  $C_{fixo}$ . Taxas adequadamente controladas permitem a definição de instantes distintos para as diversas etapas fenomenológicas envolvidas no processamento da autorredução.

**Palavras-chave:** Autorredução; Cinética; Fluxo térmico.

## STUDY OF KINETIC REDUCTION OF VARIOUS SELF-REDUCING MIXTURES UNDER NON-ISOTHERMAL PROCESSING

### Abstract

The self-reduction is affected by characteristics of the raw materials such as grain size, porosity, type and content of the carbonaceous source, and also by characteristics of the processing cycle like heating rates, type of gaseous atmosphere, and average temperature of process. The present work aims - through thermogravimetric tests - evaluate the self-reduction kinetics and also the associated heat flow during processing of various associations of fine ore and carbonaceous source. With the results it is possible to identify conditions that optimize both self-reducing mixture and processing cycle, noting that in the same range of particle size, the higher content of  $C_{fixed}$  and the more reactive carbonaceous source materials optimize the kinetics at the expense of higher volumetric amount of carbonaceous particles observed in samples containing coals with lower  $C_{fixed}$ . Properly controlled rates allow the definition of different moments for different phenomenological steps involved in self-reduction processing.

**Keywords:** Self-reduction; Kinetics; Heat flow.

<sup>1</sup> Eng. Metalúrgica, D.Sc., Professora, DMM, POLI, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Química, M.Sc., Aluna de doutorado, PPGEM, EEIMVR, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Metalúrgica, Aluna de graduação, DMM, POLI, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgico, Ph.D., Professor, PPGEM, EEIMVR, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

*Ironmaking and Mineral Technology*

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Temas Centrais: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.  
Main theme: Challenge for mining and steel making facing the current and future quality of the minere of iron ore and coal.



## 1 INTRODUÇÃO

A produção do aço tem se desenvolvido para acompanhar as tendências do mercado devido a sua importância econômica e tecnologia. Nas últimas décadas, novas tecnologias buscam aliar eficiência energética, melhor uso de recursos naturais, maior vida útil dos equipamentos e respeito às questões ambientais. Entre essas tecnologias estão os processos com aglomerados autorredutores, que são constituídos por uma mistura de óxido e um agente redutor, aglomerados devido à ação de um agente aglutinante.

Para esse sistema de aglomerados autorredutores, as reações que ocorrem são do tipo sólido-sólido sequenciadas por reações do tipo gás-sólido, e suas principais características são: as misturas são constituídas de finos de minério e de carvão, o que possibilita o aproveitamento de finos gerados ao longo de toda a cadeia produtiva e de aplicação das matérias-primas; estes aglomerados possuem, de modo geral, grande quantidade de poros e por consequência de superfícies para interações sólido-gás, e com isso são extremamente favoráveis à cinética da redução; os gases redutores são gerados no interior do aglomerado melhorando a redução.

Estudo histórico [1] já evidenciou há mais de 40 anos os efeitos de se variar a temperatura, o tamanho de partícula de carbono e a razão hematita/carbono na mistura. Também já foi avaliado o uso de matérias primas diversas na mistura autorredutora [2-4], proporcionando um melhor aproveitamento de materiais finos, porém afetando taxas e mecanismos da cinética de redução [5,6]. Adicionalmente, diferentes condições de atmosferas, associando diferentes gases e fluxos gasosos foram estudados, mostrando que fluxos excessivos – mesmo de gases inertes – provocam uma renovação indesejada da atmosfera interna dos poros do aglomerado, prejudicando a cinética de autorredução [7], enquanto que gases reativos tendem a contribuir positivamente para o processo, visto que atuam como um mecanismo complementar à autorredução [8].

No que diz respeito aos mecanismos de controle fenomenológico da autorredução, há pesquisas na literatura apontando que a ocorrência da reação de Boudouard, sendo fortemente endotérmica, atua como controladora da cinética até aproximadamente 1200°C, identificando o fluxo térmico como importante controlador da cinética de autorredução [6, 7], ou seja, o fornecimento de calor atua como barreira limitante do processo, sendo a condução o mecanismo predominante [9].

A autorredução em condições não-isotérmicas foi avaliada sob taxa de aquecimento constante e tipos diferenciados de carvões [10], e evidenciou o comportamento gradativo de facilitação da redução, destacando que maiores frações reduzidas foram atingidas para o caso do carvão que continha em sua composição inicial maior quantidade de voláteis, pois desta forma houve maior quantidade de gases gerados durante o processamento (CO e H<sub>2</sub>).

Ainda na área do avanço da autorredução, várias pesquisas propuseram parâmetros cinéticos e formulações matemáticas a fim de modelar e prever o progresso das reações envolvidas. Considerações acerca da energia de ativação e temperatura [7], a identificação de um parâmetro de compensação cinética [11], associação entre transferência de massa e diferentes mecanismos de trocas térmicas, além de condições variáveis de temperatura e pressão [9,12,13], são algumas das

\* *Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Temas Centrais: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos mercados de ferro e carvão.  
Main Theme: Challenge for mining and steel making facing the current and future quality of the markets of iron ore and coal.



proposições relatadas na literatura para fins de modelamento da cinética de autorredução.

Diante deste cenário, o presente trabalho tem como finalidade avaliar a cinética de redução de diferentes aglomerados autorredutores, variando tipo e granulometria do carvão. Os resultados permitem identificar misturas que potencializam o processo, além de condições que possibilitam a distinção de diferentes mecanismos através de variações no fluxo de calor medido durante as análises.

Para tais avaliações faz-se o levantamento das curvas da cinética de redução, além das constantes cinéticas e fluxos térmicos, a partir de resultados experimentais de termogravimetria. A proposição de múltiplas misturas autorredutoras com variação de tipo de carvão e granulometria possibilitam a avaliação de condições diversificadas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para as análises experimentais foram preparados quatro grupos de misturas entre pellet-feed e diferentes carvões, sendo que dentro destes grupos houve a separação em dois sub-grupos em função da granulometria do carvão. As tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, as composições das matérias-primas e as misturas que compuseram cada tipo de amostra. Cabe destacar que todas as misturas foram preparadas de modo a terem um teor de carbono padronizado em 20% em peso da massa da mistura. As matérias-primas foram dosadas, misturas, homogeneizadas manualmente e armazenadas em estufa.

**Tabela 1.** Composições químicas do pellet-feed e dos carvões utilizados

Composição do Pellet-feed							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	LOI*
93,8%	1,28%	1,53%	0,42%	0,12%	0,05%	0,072%	2,73%
Composição dos carvões							
Carvão	C <sub>fixo</sub>	Cinzas	M. Voláteis	Umid.	S		
Alta fluidez	56,90%	7,97%	35,13%	---	0,93%		
Baixa fluidez	65,84%	9,52%	23,4%	0,8%	0,44%		
Blendado**	70,28%	7,82%	21,9%	0,5%	0,8%		
Carvão vegetal	72,1%	0,78%	25,3%	1,76%	0,06%		

\*LOI: Lost of ignition; \*\*Blendado: mistura de carvões enfiada na coqueria.

**Tabela 2.** Misturas autorredutoras avaliadas

Grupo	Carvão	Nomenclatura	%C na mistura	Granulom.
A	Alta fluidez	A1	20%	Grosso*
		A2	20%	Fino**
B	Baixa fluidez	B1	20%	Grosso*
		B2	20%	Fino**
C	Blendado	C1	20%	Grosso*
		C2	20%	Fino**
D	Carvão vegetal	D1	20%	Grosso*
		D2	20%	Fino**

\*Grosso: -0,106mm ~ +0,075mm; \*\*Fino: 0,053mm.

Os ensaios de redução foram realizados no Laboratório de Termociências da UFF/VR, utilizando o dispositivo para análises termogravimétricas (TGA), sendo feito

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Tema Central: Desafios para a integração e sustentação frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.  
Main Theme: Challenge for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



o acompanhamento da perda de massa e do fluxo térmico durante o ensaio. Para todas as amostras procedeu-se o mesmo padrão de ensaio, com aquecimento da Tamb até 1250°C. O primeiro estágio do aquecimento foi feito em uma rampa rápida, com taxa de aquecimento de 200°C/min (até 900°C) e a partir daí a taxa passou para 10°C/min (de 900°C à 1250°C). O equipamento foi programado para registrar a perda de massa e o fluxo térmico. Foi usado um fluxo gasoso de 100 ml/min de N<sub>2</sub>, afim de renovar a atmosfera interna da câmara quente do equipamento.

Para conveniência das análises objetivadas, os resultados obtidos de variação de massa foram convertidos em fração reagida, e usando-se um modelo proposto na literatura [7], obteve-se a constante cinética ao longo do tempo de ensaio, em função de um perfil não isotérmico de processamento, conforme a equação (1).

$$-\ln(1-x) = k \cdot t \quad (1)$$

Onde  $x$  = fração convertida e  $t$  = tempo de reação. Com os resultados de fração reagida, fluxo térmico e variação da constante cinética, foi possível avaliar as condições que favoreceram a autorredução, bem como os diferentes mecanismos que ocorreram, envolvendo tanto as matérias primas quanto reações químicas do processo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente as amostras foram analisadas á partir dos resultados experimentais dos ensaios na TGA, de modo a avaliar os diferentes desempenhos em autorredução das misturas ensaiadas.

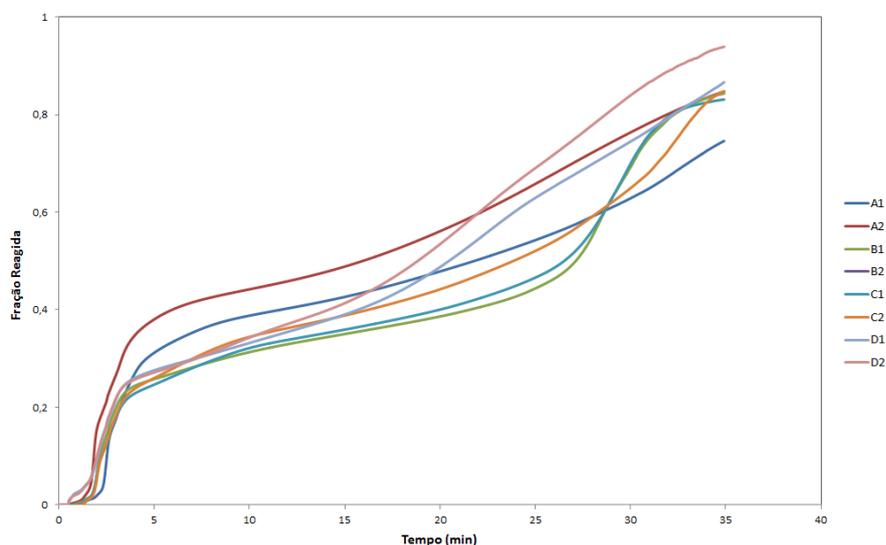


Figura 1. Gráfico comparativo das amostras A, B,C e D.

Como pode ser observado na figura 1, as misturas que continham carvões de alta fluidez e vegetal, tipos A e D respectivamente, apresentaram melhor desempenho geral no processamento frente as demais e claramente evidenciado, apesar de todas as misturas conterem o mesmo teor em massa de C. O que facilita o processo de autorredução nestes casos é o fato das partículas mais finas garantirem maior dispersão na mistura C, que ao sofrer a reação de Boudouard gera CO o que

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

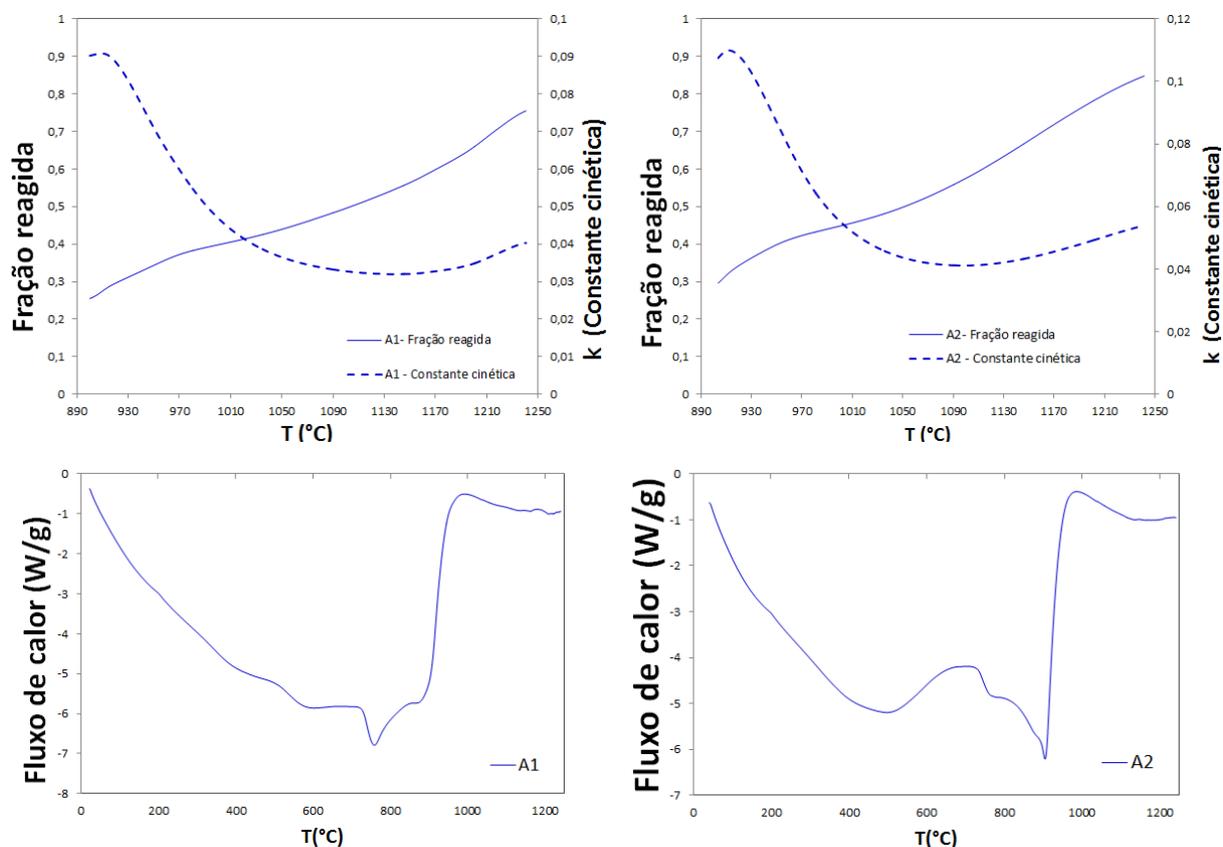


promove a redução. Tal resultado está em concordância com os resultados mostrados na literatura [1].

As amostras de carvão de alta fluidez, A1 e A2, foram aquelas avaliadas que continham maior teor de matéria volátil, e essas matérias voláteis são eliminadas no início do aquecimento, o que evidencia a maior inclinação das curvas das misturas para tempos até em torno de 5 minutos. Logo após este tempo, já com a temperatura entrando na região do perfil não isotérmico de autorredução, a perda de massa passa avançar mais lentamente e a inclinação diminui.

O melhor desempenho da mistura contendo carvão vegetal, amostras do tipo D, pode ser atribuído à sua maior reatividade, referente às características do material.

### 3.1 Amostras tipo A – Carvão de Alta Fluidez



**Figura 2.** Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras A1 e A2.

Os gráficos da Figura 2 evidenciam a presença de um alto teor de matérias voláteis na massa carbonácea. Por se tratar de um carvão de alta fluidez, o mesmo apresenta um excelente desempenho no ciclo do carvão, no que se diz respeito a fluidificar, encolher e desvolatizar. O que pode ser observado, para A1 e A2, nos gráficos de fluxo de calor (até 900°C).

Também pode ser analisado, para as duas amostras, que a constante cinética  $k$ , cai bruscamente no início, não devido à reação em si, mas pelo consumo do carvão. Na medida em que o ciclo de fenômenos físico-químicos do carvão avança, as matérias voláteis são liberadas em uma taxa decrescente, indicada pela constante cinética que igualmente diminui ao longo do aquecimento. Quando a temperatura atinge a

*\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro  
44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Theme Central: Desafios para a integração e sustentação frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.  
Main theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.

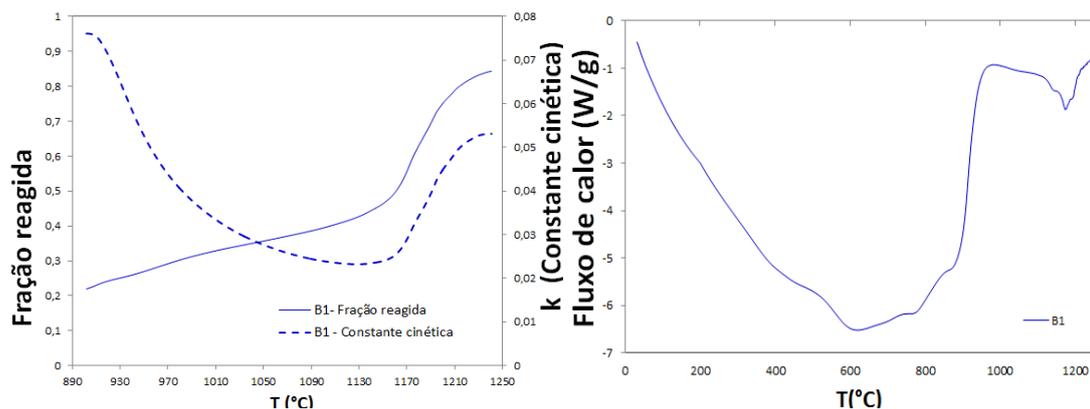


faixa de aquecimento mais lento e a redução começa a acontecer, a taxa passa a ser novamente crescente, conforme indicado pela constante cinética que aumenta a partir de em torno de 1100°C. Nesta temperatura a reação de Boudouard é mais energeticamente viável promovendo a formação de maiores quantidades de CO que favorecem a redução.

Tem-se um comportamento crescente na curva de fração reagida a partir de 900°C, e tal fenômeno pode ser explicado pela maior disponibilidade de CO formado e pela reação de Boudouard que passa a ocorrer mais rapidamente. O que também pode ser observado é que a partir desta mesma temperatura, pelo fluxo de calor consumido, há uma variação brusca do fluxo a qual é atribuída ao fim do processamento físico-químico do carvão e início da redução com mudança dos mecanismos e reações químicas envolvidas. Após a variação brusca do fluxo de calor há uma leve recuperação do caráter endotérmico, o que é compatível com o início da ocorrência da reação de Boudouard, que é uma reação fortemente endotérmica.

Pode ser observado um melhor desempenho de A2 em relação à A1, no que se diz respeito à fração reagida. Tal efeito é dado pela diferença granulométrica, sendo A2 composta de partículas mais finas que A1, sendo então mais reativa.

### 3.2. Amostras tipo B – Carvão de Baixa Fluidiez



**Figura 3.** Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para a amostra B1

Carvões de baixa fluidiez apresentam comportamento inferior no ciclo do carvão (até 900°C) e superior na etapa de redução (acima de 900°C), quando comparado as misturas do tipo A (de alta fluidiez), em análise comparativa aos gráficos anteriores. Ambos são carvões puros, mas com comportamentos diferentes, o que pode ser explicado pela diferença nas fases petrográficas previstas para cada um.

A baixa fluidiez confere menor ocorrência de fenômenos do carvão como fluidificação, encolhimento e desvolatilização, onde pode ser observado um perfil térmico mais suave até 900°C, em virtude da ausência de momentos bem definidos de ocorrência dos mecanismos físicos termicamente ativados previsto para o processamento térmico do carvão.

O bom desempenho do carvão em redução pode ser observado em torno de 1050°C, onde a curva de fração reagida aumenta rapidamente juntamente com a constante cinética.

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

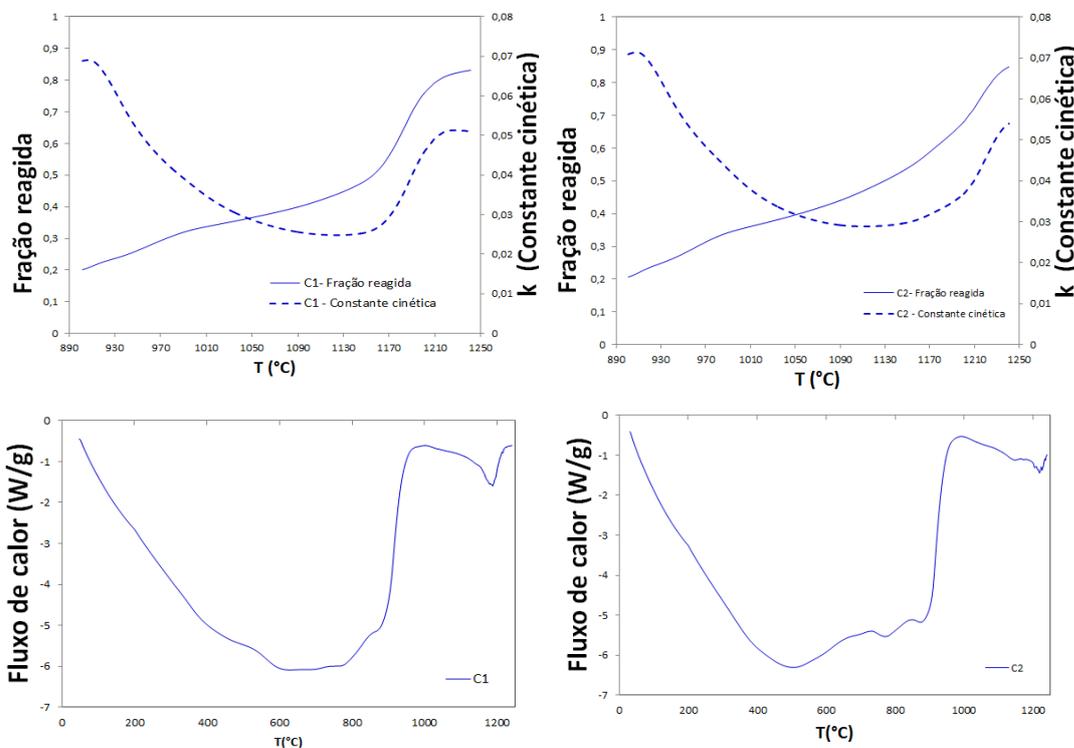
44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Thema Central: Desafios para a integração e sustentação frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.  
Main Theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



Como a cinética da reação é facilitada, pode ser observada também uma queda no perfil térmico devido a exigência de menos calor, comparativamente às outras misturas.

### 3.3. Amostras tipo C – Carvão Blendado



**Figura 4.** Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras C1 e C2.

Carvões do tipo blendado são misturas de carvões projetadas para alimentar a coqueria, ou seja, para ter excelente desempenho no processamento térmico do carvão. Em outras palavras, é uma mistura de carvões que foi projetada não para favorecer a redução exclusivamente, como também para coqueificar e ter uma propensão para reação de Boudouard.

Pelo bom desempenho no ciclo do carvão (até 900°C), apresenta perfis térmicos (Figura 4) parecidos com as amostras de alta fluidez (um misto de A1 e A2), principalmente para a amostra do tipo C2, que apresenta um vale bem definido no perfil da curva de fluxo térmico.

A amostra C1 apresenta uma elevação mais acentuada na curva de fração reagida e conseqüentemente da constante cinética, o que ocorre porque a reação é progressivamente facilitada.

A amostra C2 também apresenta tal elevação, não tão bem definida e distinta como em C1, mas pôde atingir maior fração reagida (cerca de 2% maior). Tal fenômeno pode ser explicado por C2 ser mais reativa, devido a granulometria mais fina do carvão.

Para temperaturas acima de 1000°C, quando chega a etapa de redução, o carvão blendado apresenta comportamento parecido com os carvões do tipo B (Baixa fluidez), com bom desempenho durante o processamento. Isso ocorre pois conforme

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

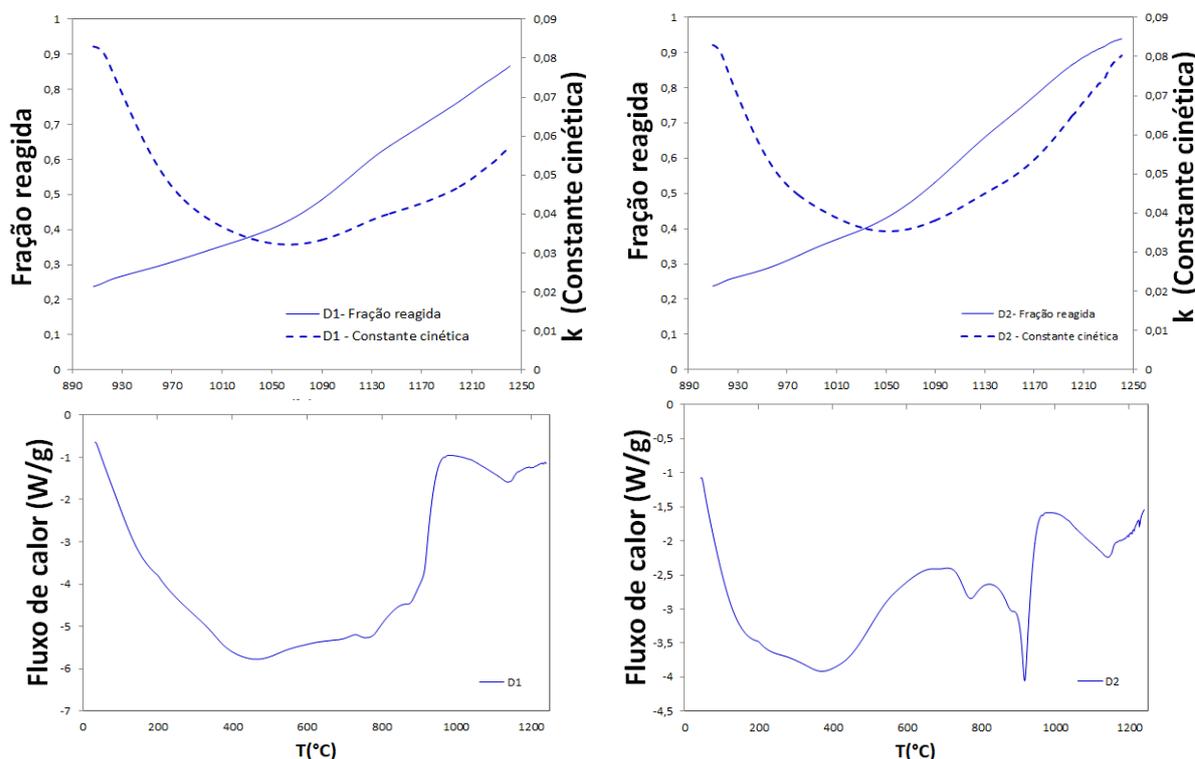
Thema Central: Desafios para a integração e sustentação frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.  
Main theme: Challenge for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



já mencionado, esta mistura de carvões é projetada, por meio de seu teor de C e fases petrográficas contidas, para otimizar também seu desempenho como fornecedor de CO para a redução (gaseificação do C), otimizando-a.

O comportamento observado para C1 e C2 pode ser considerado uma média do que foi obtido para os carvões puros, devido às suas características mistas no que diz respeito as fases petrográficas que compõem a mistura blendada. (Misturas blendadas podem ser formadas por mais de uma dezena de carvões puros, com comportamentos diferentes e complementares).

### 3.4. Amostras tipo D – Carvão Vegetal



**Figura 5.** Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras D1 e D2.

Carvões vegetais apresentam maior reatividade que os carvões minerais devido as suas características próprias, como maior teor de C e maior microporosidade. O carvão não é somente mais reativo pelo ponto de vista de redução, e sim também para a carbonização, gaseificação e maior facilidade de ocorrência da reação de Boudouard.

As amostras do tipo D1 e D2 apresentam rápida queda da constante cinética no início do processo (Figura 5), como foi observado para todos os carvões anteriores. E apresentou k com crescimento mais evidente a partir de 1000°C, sendo tais fatos atribuídos à maior reatividade do carvão.

A análise dos perfis térmicos destaca para a amostra D1 um perfil semelhante àqueles obtidos para as amostras B1 e C1, todas contendo carvão na faixa granulométrica mais grossa. O perfil térmico obtido para a amostra D2 apresenta os pontos característicos do processamento, queda variação inicial lenta do fluxo térmico, seguido por uma variação abrupta, logo após atingir 900°C, porém seu perfil

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar  
15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore  
2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Thema Central: Desafios para a integração e otimização frente à nova realidade dos recursos de minério de ferro e carvão.  
Main theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



não deve ser analisado comparativamente aos demais, pois por um problema operacional na etapa de resfriamento do ensaio, tal perfil pode não guardar paralelo direto com os demais ensaios.

Por fim, é importante mencionar que para todas as amostras analisadas nas curvas de fluxo térmico x T, na temperatura de aproximadamente 1200°C, ocorre uma variação no comportamento. Para algumas amostras esta variação foi muito suave como um ruído do equipamento, porém em outras a variação é bem definida pela formação de um vale na curva. Essa variação é atribuída à mudança de mecanismo controlador da cinética de redução, conforme mencionado na literatura [7].

Tendo sido todas as misturas preparadas com o mesmo conteúdo em massa de carbono, implica-se diretamente em um menor volume de partículas carbonáceas dispersas nas misturas contendo carvões com maior  $C_{fixo}$  específico. Sendo a misturas com carvões mais ricos em C aquelas de melhor desempenho em redução no que diz respeito ao comportamento da constante cinética, observa-se que em uma mesma faixa granulométrica e teor total de C, a maior dispersão de partículas carbonáceas (amostras A1 e A2) é menos relevante para o desempenho da cinética de redução do que o conteúdo específico de C destas partículas (amostras C1, C2, D1 e D2), nas condições avaliadas.

## 4 CONCLUSÕES

Em função dos resultados encontrados para o perfil não isotérmico deste trabalho podemos concluir que:

- O ciclo térmico exerce forte influência no processamento, visto o fato de a reação de Boudouard ter uma forte dependência do fornecimento de energia. Tal efeito fica ainda mais nítido em processamentos não-isotérmicos, em condições onde a cinética fica mais favorável e a autorredução fica de fato mais propícia quando o perfil térmico atinge temperaturas mais elevadas;
- Em condições de igualdade de conteúdo de C, a redução é favorecida no caso de carvões com teor específico mais elevado ( $C_{fixo}$  contido mais alto). Tal condição também ocorre em misturas contendo carvões mais reativos, seja por suas próprias características, caso do carvão vegetal, ou por uma imposição na dosagem de sua mistura, caso do carvão blendado;
- A maior dispersão volumétrica das partículas carbonáceas observadas nas misturas contendo carvões com menor  $C_{fixo}$  não refletiu em melhoria na cinética de autorredução, tendo sido o conteúdo específico de carbono nas partículas mais importante.
- Para perfis térmicos com aquecimento em taxas muito altas até a temperatura de redução, há pouco tempo para as transformações físico-químicas dos carvões acontecerem, e com isso as matérias voláteis não interferem diretamente na redução.

## Agradecimentos

Ao prof. Luis Marcelo Marques Tavares e à equipe do Laboratório de Tecnologia Mineral LTM/COPPE/UFRJ pelo apoio na preparação das matérias primas. À equipe do Laboratório de Termociências da UFF/VR pela colaboração na realização das análises termogravimétricas. À FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

\* *Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

## Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

### Ironmaking and Mineral Technology

44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas  
15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro  
2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44<sup>th</sup> Ironmaking and Raw Materials Seminar

15<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Iron Ore

2<sup>nd</sup> Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Tema Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.  
Main Theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



## REFERÊNCIAS

- 1 Rao YK. The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon, Metallurgical Transactions, 1971; 2: 1439-1447.
- 2 Noldin Jr JH, D'abreu JC, Marcheze ES, Costa PHC. Flexibilidade de Matérias-Primas no Processo TecnoRed, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, 2007.
- 3 Noldin Jr JH, Bentes MAG, D'abreu JC, Rossi LA, Leite AB. Recycling of CST by-products by TecnoRed ironmaking; 2<sup>nd</sup> International Meeting on Ironmaking, 12 a 15 de setembro, Vitória – ES, Brasil, 2004.
- 4 Noldin Jr. JH, Contrucci MA, D'abreu JC. TecnoRed Process – High potential in using different kinds of solid fuels; Materials Research, 2005; 8(4): 447-551
- 5 Mourão MB, Takano C, Self-reducing pellets for ironmaking: reaction rate and processing; Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 2003; 24(3-4): 183-202.
- 6 Takano C, Mourão MB. Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 2003; 24(3-4): 233-252.
- 7 Carvalho RJ, Netto PGQ, D'Abreu JC. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, 1994; 33(3): 217 – 225.
- 8 Chowdhury GM, Roy GG, Roy SK. Reduction Kinetics of Iron Ore-Graphite Composite Pellets in a Packed-Bed Reactor under Inert and Reactive Atmospheres; Metallurgical and Materials Transactions B, 2008; 39(2): 160-178.
- 9 Sun S, Lu WK. A Theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite”, ISIJ International, 1999; 39, (2): 123-129.
- 10 Sah R, Dutta SK. Kinetic Studies of Iron Ore-Coal Composite Pellet Reduction by TG–DTA; Transactions of the Indian Institute of Metals, 2011; 64(6): 583-591.
- 11 Mourão MB, Nascimento RC, Takano C. Kinetic compensation effect on the carbothermic reduction of iron oxides, Canadian Metallurgical Quarterly, 2006; 45(2): 161-166.
- 12 McElwain DLS, Donskoi E, Shi J. Modelling the reduction of an Iron ore-coal composite pellet with conduction and convection in an axisymmetric temperature field”; Mathematical and Computer Modelling, 2005; 42: 45-60.
- 13 Sun S, Lu WK. Building of a mathematical model for the reduction of iron ore in ore/coal composite, ISIJ International, 1999; 39(2): 130-138.

\* Contribuição técnica ao 44<sup>o</sup> Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2<sup>o</sup> Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.