

REDUÇÃO DIRETA DA HEMATITA (Fe_2O_3) POR PLASMA DE HIDROGÊNIO EM BAIXAS TEMPERATURAS¹

Iraldo de Sá Silveira²
Adonias Ribeiro Franco Júnior³
Estéfano Aparecido Vieira³
Ramiro Conceição Nascimento³

Resumo

Neste trabalho é estudada a cinética de redução de pós de hematita de alta pureza submetidos à Redução Assistida por Plasma (RAP) em baixas temperaturas. Os experimentos de RAP foram realizados em reator a plasma pulsado DC, tensão de 540V, sob fluxos de hidrogênio de 300 cm³/min, pressões de 400 Pa, tempos variando de 30 min a 120 min e temperaturas de 320°C, 340°C, 360°C e 380°C. Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO) e perda de massa de oxigênio por gravimetria. Os resultados mostram que na temperatura de 380°C após 120 min é possível a obtenção de ferro- α com fração de redução de aproximadamente 0,93. Para temperaturas entre 320°C e 380°C, a energia de ativação de redução determinada experimentalmente é de aproximadamente 9,50 kJ/mol.

Palavras-chave: Redução direta; Hematita; Plasma de hidrogênio; Energia de ativação.

DIRECT REDUCTION OF HEMATITE (Fe_2O_3) POWDERS AT LOW TEMPERATURES

Abstract

The goal of this work is to study the reduction kinetics at low temperatures of hematite powders (Fe_2O_3) using hydrogen plasma as reducing agent. Reduction experiments were carried out in a DC pulsed plasma reactor, voltage of 540V, using hydrogen flow-rates of 300 cm³/min, pressures of 400 Pa, times from 30 minutes to 120 minutes and temperatures of 320°C, 360°C and 380°C. Fe_2O_3 powders after reduction experiments were characterized by X ray diffraction (XRD), weight loss of oxygen (gravimetric analyses), light microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the use of reduction temperatures of 380°C allows obtaining α -iron with a reduction fraction of about 0.93 after 120 min. Activation energy experimentally established for reduction process is about 9.5 kJ/mol.

Key words: Direct reduction; Hematite; Hydrogen plasma; Activation energy.

¹ 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.

² Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil; iraldoss@gmail.com.

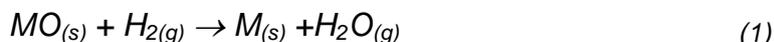
³ Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, Vitória, ES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Desde a Antiguidade, os metais vêm sendo obtidos principalmente por processos carbotérmicos que ainda em nossos dias são os mais importantes na Siderurgia e em grande parte da Metalurgia dos Não-ferrosos.⁽¹⁾ No presente trabalho é feito um estudo da obtenção de ferro metálico a partir da hematita mediante uma nova vertente dos processos de redução direta: processo denominado Redução Assistida por Plasma (*RAP*). Em comparação aos métodos tradicionais de extração de metais, a *RAP* poderá se constituir numa alternativa que apresenta grandes vantagens, em razão da baixa temperatura de trabalho, geração e emissão praticamente inexistente de resíduos sólidos e de gases do efeito estufa e possibilidade do uso direto de finos de minério evitando tratamentos prévios requeridos tais como sinterização e pelotização.^(2,3)

Na *RAP* o agente redutor é o *plasma de não equilíbrio* ou *plasma frio*. Quando se usa um gás constituído apenas por hidrogênio, além do hidrogênio molecular (H_2) entre outras espécies, o *plasma* consiste de fótons, átomos de hidrogênio altamente excitados (H^*), íons de hidrogênio (H^+), átomos neutros de hidrogênio (H^0), e elétrons que possuem alta energia cinética. A energia cinética e a temperatura desses elétrons são bem maiores que das moléculas do gás. O gás pode estar na temperatura ambiente enquanto os elétrons podem alcançar temperaturas da ordem de 10^4 a 10^5 °C de acordo com Bullard e Lynch.⁽⁴⁾

A colisão dos elétrons, altamente energéticos, com moléculas do gás pode resultar em excitação, ionização, multiplicação de elétrons, formação de átomos neutros entre outras espécies reativas. O complexo processo de redução de um óxido metálico (MO) pelo plasma de hidrogênio pode ser descrito levando-se em consideração, por exemplo, as seguintes reações:^(3,4)

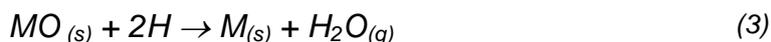


(redução com hidrogênio molecular)

A ativação do hidrogênio molecular pode ser escrita:



Substituindo (2) em (1):



A Tabela 1 mostra dados de energia para redução de três óxidos (FeO, TiO_2 e Al_2O_3) a 1.000°C pelo hidrogênio atômico (H^0) e pelo hidrogênio molecular (H_2). Admitindo-se reagentes e produtos no estado padrão, verifica-se que o hidrogênio atômico (H^0) é capaz termodinamicamente de reduzir os referidos óxidos. Por outro lado, tais reações de redução, via H_2 , no mesmo estado de referência, são impossíveis.

Tabela 1. Comparação da redução de alguns óxidos metálicos pelas espécies H^0 (hidrogênio atômico) e H_2 (hidrogênio molecular); temperatura 1.000°C⁽⁴⁾

Reação (produto e reagente sólido)	ΔG^0 , kJ/mol H_2O (agente redutor: H_2)	ΔG^0 , kJ/mol H_2O (agente redutor: H^0)
$FeO \leftrightarrow Fe$	12,38	-287,4
$1/2TiO_2 \leftrightarrow 1/2Ti$	179,0	-120,8
$1/3 Al_2O_3 \leftrightarrow 2/3 Al$	246,0	-53,73

Em reator a plasma de micro-ondas de 2,45 MHz, usando fluxos de hidrogênio de $200\text{cm}^3/\text{min}$, pressões de 5.330Pa e temperaturas de 300°C , Rajput et al.⁽²⁾ obtiveram a partir da hematita ferro metálico com frações de redução de 0,94 após experimentos de 2 horas (7.200 segundos) conforme mostra a Figura 1. Esses pesquisadores mostraram que a cinética de redução da hematita (Fe_2O_3) pelo gás de hidrogênio (H_2) é comparável à redução pelo plasma de hidrogênio somente a partir de temperaturas acima de 800°C e que a energia de ativação associada ao processo de redução sob plasma de hidrogênio ($5,06\text{ kJ/mol}$) é bem menor do que aquela associada à redução pelo gás de hidrogênio ($45,78\text{kJ/mol}$).

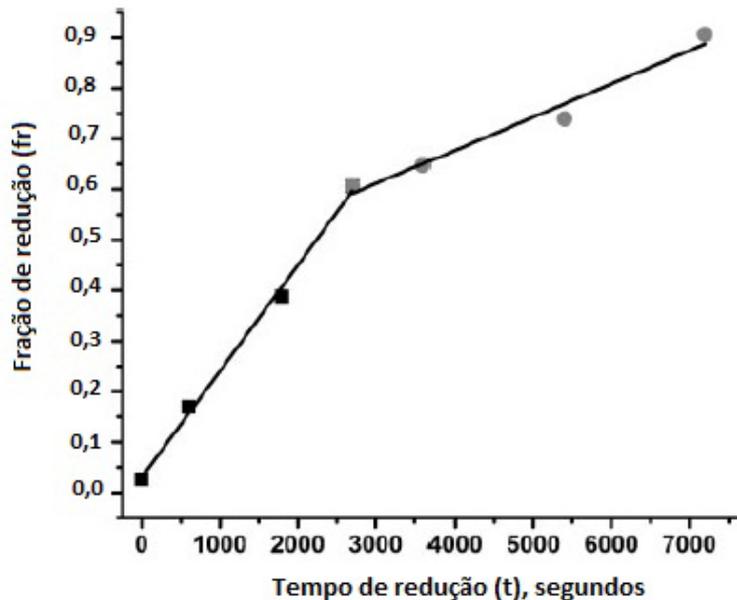


Figura 1. Variação da fração de redução com o tempo de redução da hematita em plasma de microondas; temperatura de 300°C , fluxo de hidrogênio de $200\text{cm}^3/\text{min}$, pressão de 5.330 Pa .⁽²⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Redução Assistida por Plasma

Os pós de hematita de alta pureza, adquiridos da *Sigma Aldrich*, usados no presente trabalho para os experimentos de redução assistida por plasma (*RAP*) possuem teor de 99,0% de Fe_2O_3 e granulometria menor ou igual a $5\ \mu\text{m}$. Os experimentos foram realizados em reator a plasma pulsado *DC* modelo Thor NP da marca SDS, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfície e Metalurgia do Plasma do IFES, Figura 2. O reator compõe-se de uma câmara de 50 cm de diâmetro por 75 cm de altura, fonte de tensão pulsada de tensão máxima de 650 V e frequência de 3,4 kHz, bomba mecânica com capacidade de atingir pressões abaixo de 1,0 Pa, fluxímetro com vazão máxima de H_2 de $500\text{ cm}^3/\text{min}$, medidor de pressão, termopares para monitoramento da temperatura das amostras e sistema de aquecimento externo (*catodo quente*) desenvolvido exclusivamente para aquecimento das amostras até a temperatura de trabalho, antes do acionamento do plasma. O sistema *catodo quente* permitiu eliminar o uso do plasma de nitrogênio ou argônio na etapa de aquecimento, o que minimizou a contaminação da atmosfera de redução.

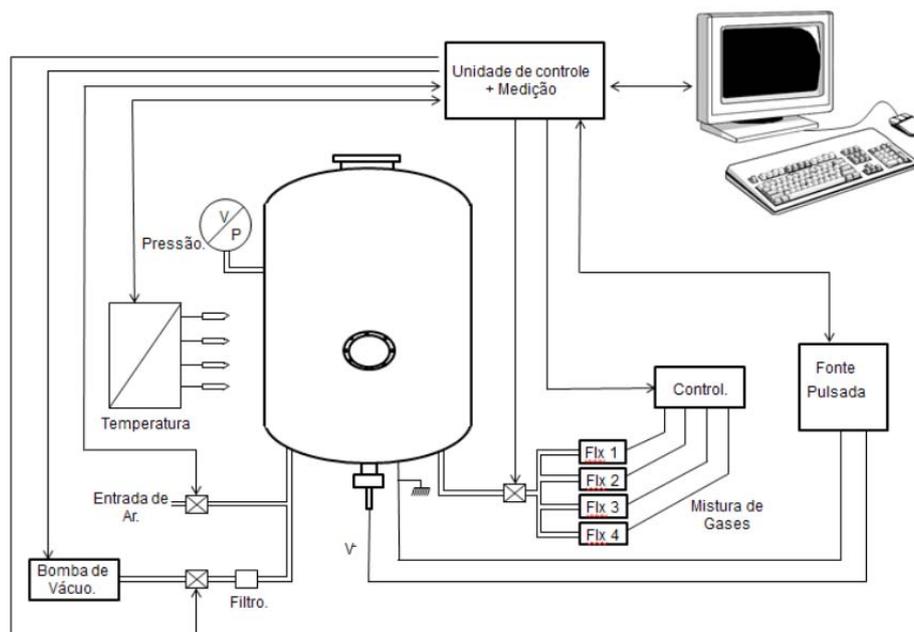


Figura 2. Representação esquemática do reator a plasma pulsado DC utilizado nos experimentos de redução a plasma.

Todos os experimentos de redução foram realizados usando os seguintes parâmetros: tensão entre eletrodos de 540 V, pressão de 400Pa, e fluxo de hidrogênio de 300 cm³/min. O gás hidrogênio utilizado, possuindo grau de pureza de 99,99%, foi fornecido pela White Martins. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 320°C, 340°C, 360°C e 380°C, por tempos variando de 30, 60, 90 e 120 min, totalizando 16 experimentos. Em cada experimento, foram usados cinco cadinhos de aço inoxidável 316L, contendo cada um cerca de 200 mg de hematita, totalizando aproximadamente 1.000 mg.

2.2 Gravimetria

Após os experimentos de redução, a fonte de geração do plasma era interrompida e as amostras resfriadas, ainda no interior da câmara sob vácuo, até a temperatura ambiente.

Os cálculos de fração de redução foram determinados por gravimetria, empregando-se uma balança da marca OHAUS modelo Explorer, com precisão de 0,1 mg.

A fração de redução, f_r , foi determinada subtraindo a massa inicial (m_i) de Fe₂O₃ da massa final (m_f) de material reduzido em cada cadinho, considerando a perda de massa correspondente à remoção de oxigênio. De posse desses resultados foi possível traçar as curvas fração de redução (f_r) X tempo de redução (isotermas de redução) e determinada a energia de ativação para o processo de redução da hematita sob plasma de hidrogênio.

2.3 Difração de Raios-X

Os produtos da redução obtidos sob as diferentes condições foram identificados, qualitativamente, através de análises de difração de raios X (DRX) das amostras de pó, as quais possuíam massa aproximada de 700-1.000mg. O equipamento de DRX, modelo D2 Phaser Bruker, utilizado para esse fim pertence ao Laboratório de

Caracterização do IFES – campus Vitória. Foi utilizado um tempo de contagem de 0,3 s e radiação Cu K- α , com 2θ varrendo 10° a 80° , com passo de $0,02^\circ$ em 2θ e velocidade de rotação de 5 rpm.

2.4 Microscopia

As amostras para observações por microscopia óptica foram preparadas através de embutimento a quente em baquelite seguido de lixamento com lixa de 1.200 # e polimento com alumina $0,3 \mu\text{m}$. As imagens foram obtidas utilizando microscópio óptico Olympus pertencente ao Laboratório Metalográfico do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), campus Vitória.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os resultados de fração de redução (f_r) em função da temperatura e do tempo de redução para a hematita submetida aos experimentos de redução a plasma (RAP) usando fluxos de hidrogênio de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, pressão de 400Pa e tensão de 540V. As diferentes condições de tempo e temperatura permitiram a obtenção de valores de f_r que variaram de 0,08 (320°C , 30 min) a 0,93 (380°C , 120 min) conforme pode-se verificar nesta Tabela.

Tabela 2. Variação da fração de redução (f_r) de hematita com o tempo e a temperatura de redução após experimentos de redução a plasma

<i>Temperatura/ tempo de redução</i>	<i>m_i, mg (massa inicial de Fe_2O_3)</i>	<i>m_f, mg (massa de pó após redução)</i>	<i>m_{O_2}, mg (massa total de oxigênio)</i>	<i>m_{O_2}, mg (massa de oxigênio removido)</i>	<i>oxigênio ainda na amostra, % em peso</i>	<i>f_r (fração de redução)</i>
320°C						
30 min	1010	985	303	25	28,2	0,08
60 min	1000	972	300	28	28,0	0,09
90 min	1043	1000	313	43	27,0	0,14
120 min	998	919	299	79	24,0	0,26
340°C						
30 min	695	666	209	29	27,0	0,14
60 min	667	630	200	37	25,9	0,18
90 min	884	769	265	115	19,5	0,43
120 min	863	691	259	172	12,6	0,66
360°C						
30 min	917	863	275	54	25,6	0,20
60 min	939	849	282	90	22,6	0,32
90 min	784	600	235	184	8,5	0,78
120 min	748	541	224	207	3,2	0,92
380°C						
30 min	1045	919	314	126	20,4	0,40
60 min	1091	931	327	160	18,0	0,49
90 min	1040	782	312	258	6,9	0,83
120 min	1053	759	316	294	2,9	0,93

Alternativamente, a Figura 3 apresenta os resultados, mostrados na Tabela 1, referentes à variação da fração de redução f_r da hematita (Fe_2O_3) com o tempo e temperatura. Analisando as quatro isotermas, curvas $f_r \times t$, verifica-se que em geral a fração de redução, f_r , tende a aumentar com o tempo de redução. Por exemplo, para

a temperatura de 380°C, com apenas 30 min, tem-se f_r igual a 0,40 e após 120 min o valor de f_r sobe para cerca de 0,93.

A Figura 3 também mostra que a cinética de redução é favorecida pelo aumento da temperatura. Para tempos de redução de 60 min, a fração de redução passa de 0,09 para 0,40 quando a temperatura é aumentada de 320°C para 380°C.

Uma fração de redução de 0,40 pode ser obtida por tempos de redução de 30 min quando se usa temperatura de redução de 380°C, ao passo que na temperatura de 320°C frações da mesma ordem são obtidas somente após 90min.

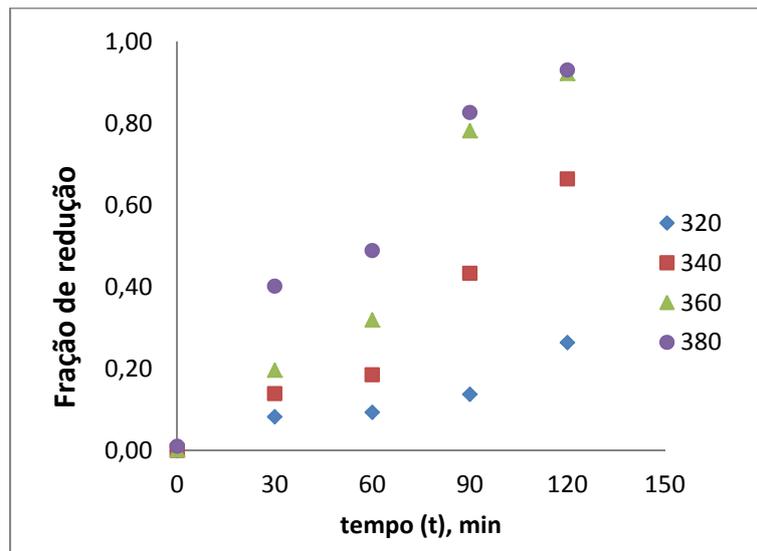


Figura 3. Variação da fração de redução da hematita em função do tempo e da temperatura de redução a plasma.

A Figura 4 apresenta o gráfico de Arrhenius, obtido neste trabalho, para o cálculo da energia de ativação de redução da hematita submetida aos experimentos de redução assistida por plasma de hidrogênio, em temperaturas de 320 a 380°C. A energia de ativação calculada é de 9,50 kJ/mol. Esse valor está um pouco acima do reportado por Rajput et al.,⁽²⁾ que determinaram um valor de energia de ativação de 5,06 kJ/mol quando a hematita é submetida a redução a plasma de hidrogênio em descarga de micro-ondas, em temperaturas entre 300°C e 800°C.

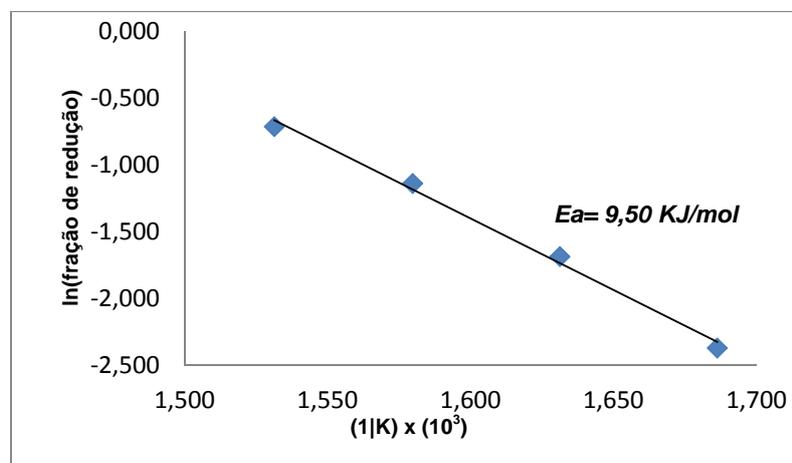


Figura 4. Energia de ativação para redução sob plasma de hidrogênio da hematita (Fe₂O₃) entre 320°C e 380°C; pressão de 400 Pa e fluxo de H₂ de 300 cm³/min.

Pelo fato da energia de ativação associada ao processo de redução a plasma ser bem menor que a da redução via gás de hidrogênio. Alguns valores reportados na literatura quando se usa o gás de hidrogênio como agente redutor são: 57–73 kJ mol⁻¹ (5) e 45,78 kJ/mol. (2) Assim, confirma-se que o processo de redução é favorecido quando se usa o plasma como agente redutor. Esse efeito pode estar associado à difusão, através da estrutura do óxido, fomentada pelas espécies H e/ou H⁺ (4,6) ou às espécies H^{*} (2,7) presentes no plasma.

As Figuras 5 e 6 apresentam as análises de difração de raios-X dos pós de hematita após experimentos de redução a plasma nas temperaturas de 320°C e 380°C.

A Figura 5b mostra que após 30 min de redução na temperatura de 320°C coexistem hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄). Após 60 min (Figura 5c), o valor de *f_r* é de 0,09, e já se verificam picos correspondentes ao Fe -α, juntamente com os da magnetita (Fe₃O₄), não sendo detectada mais a presença da hematita (Fe₂O₃). Com o aumento do tempo para 120 min (Figura 5e), nota-se que o difratograma não é muito diferente daquele dos pós submetidos a redução por 60 ou 90 min.

A Figura 6b mostra que após 30 min de redução na temperatura de 380°C já existe o Fe-α associado à magnetita (Fe₃O₄), não sendo mais detectada a presença de hematita (Fe₂O₃).

Comparando a Figura 6b com a Figura 5e verifica-se que, para o pó reduzido na temperatura de 380°C por 30 min, o pico relativo ao Fe-α (111) é bem mais nítido, apresentando intensidade maior que o mesmo pico relativo ao pó reduzido na temperatura de 320°C por 120 min. Certamente, a quantidade de fase Fe-α após redução na temperatura de 380°C em apenas 30 min é maior que a quantidade da mesma fase obtida após redução na temperatura de 320°C por 120 min, uma vez que a sua fração de redução é de 0,40, enquanto na temperatura de 320°C após 120 min o valor de *f_r* é de apenas 0,26.

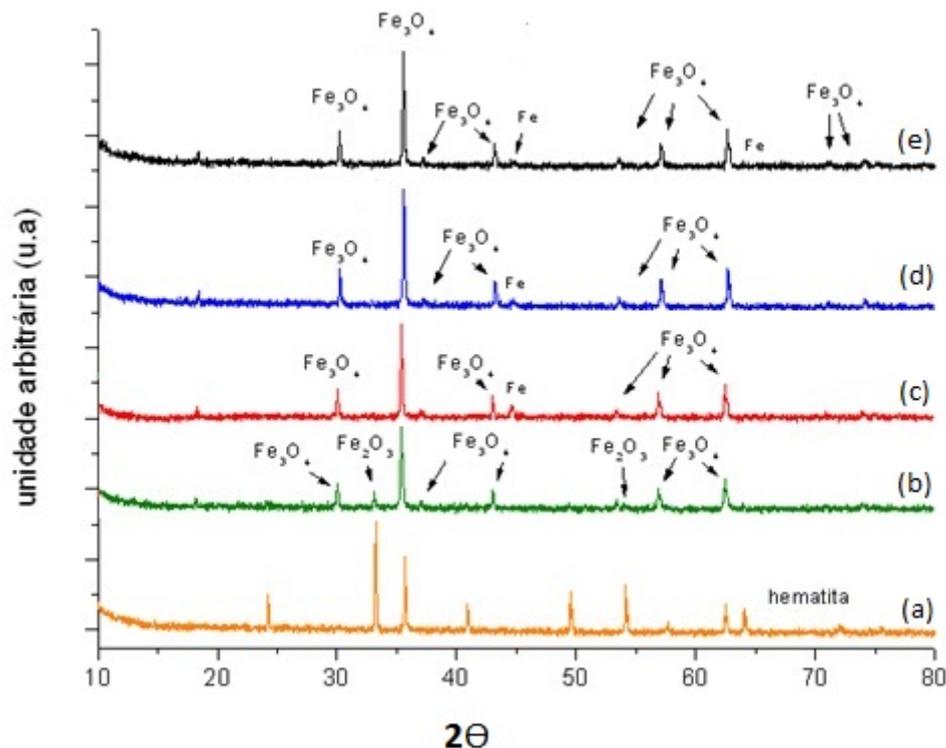


Figura 5. Evolução das fases presentes nos pós de hematita antes (a) e após redução a plasma na temperatura de 320°C por tempos de 30 min (b), 60 min (c), 90 min (d) e 120 min (e).

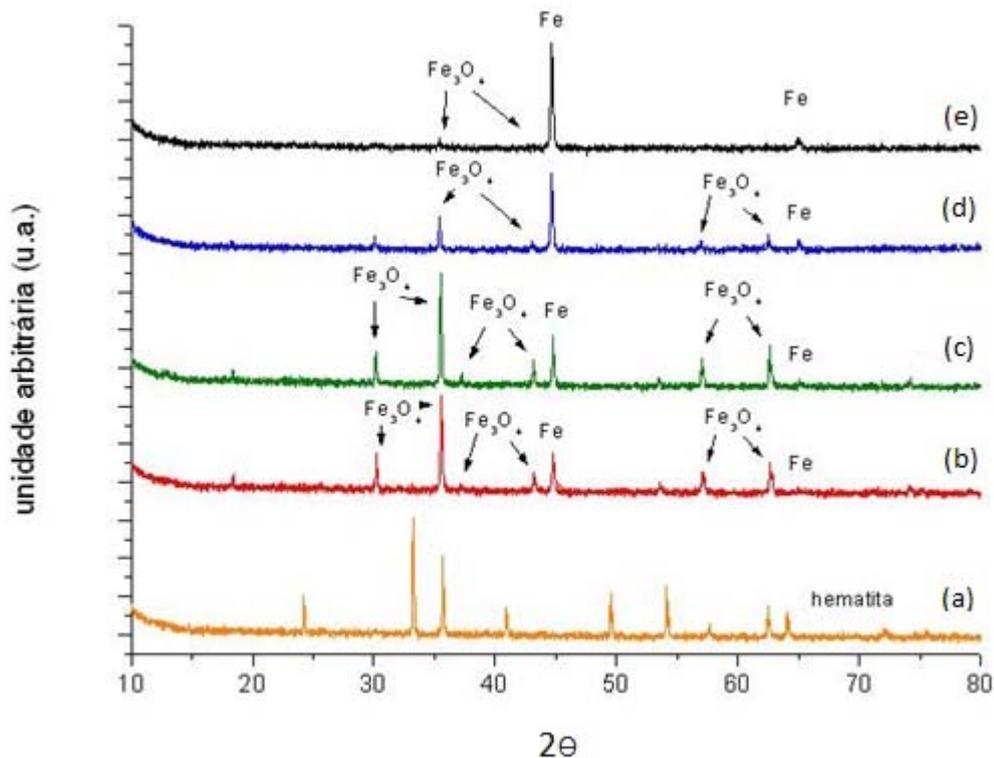


Figura 6. Evolução das fases presentes nos pós de hematita antes (a) e após redução a plasma na temperatura de 380°C por tempos de 30 min (b), 60 min (c), 90 min (d) e 120 min (e). Após 120 min, juntamente com o Fe- α evidencia-se ainda a presença de uma certa quantidade de magnetita (Fe_3O_4).

A Figura 6e mostra que ainda existe uma certa quantidade de magnetita na estrutura do pó, mesmo após 120 min de redução. Conforme mostra a Tabela 1, na amostra correspondente (submetida à redução a 380°C por 120 min) existem cerca de 22 mg de oxigênio não removido, o que corresponde a cerca de 2,9% *em peso* de oxigênio. Boa parte desse oxigênio deve estar constituindo a magnetita (Fe_3O_4).

A Figura 7 mostra os pós de hematita após experimentos de redução: a 320°C por 30 min (a), a 320°C por 90 min (b), a 380°C por 30 min (c) e 380°C por 120 min (d).

Em experimentos de redução usando como agente redutor o gás de hidrogênio, Tien e Turkdogan⁽⁸⁾ mostram que a redução ocorre primeiro a partir das camadas mais externas das partículas de hematita e, posteriormente, com o aumento do tempo ela progride de fora para o núcleo da partícula, o que provoca uma diminuição do tamanho de porções situadas no núcleo (*núcleo não reagido*) e deixa para trás ferro convertido até que toda a partícula se transforme em ferro metálico (Fe- α).

Aparentemente, o mesmo mecanismo se verifica aqui, neste trabalho, em que se fez o uso do plasma de hidrogênio como agente redutor. Nas Figuras 6a e 6b pode-se observar que com o tempo de redução ocorre uma diminuição de porções da partícula correspondentes ao *núcleo não reagido* (partes escuras) e aumento de porções situadas na periferia da mesma partícula (magnetita, partes claras).

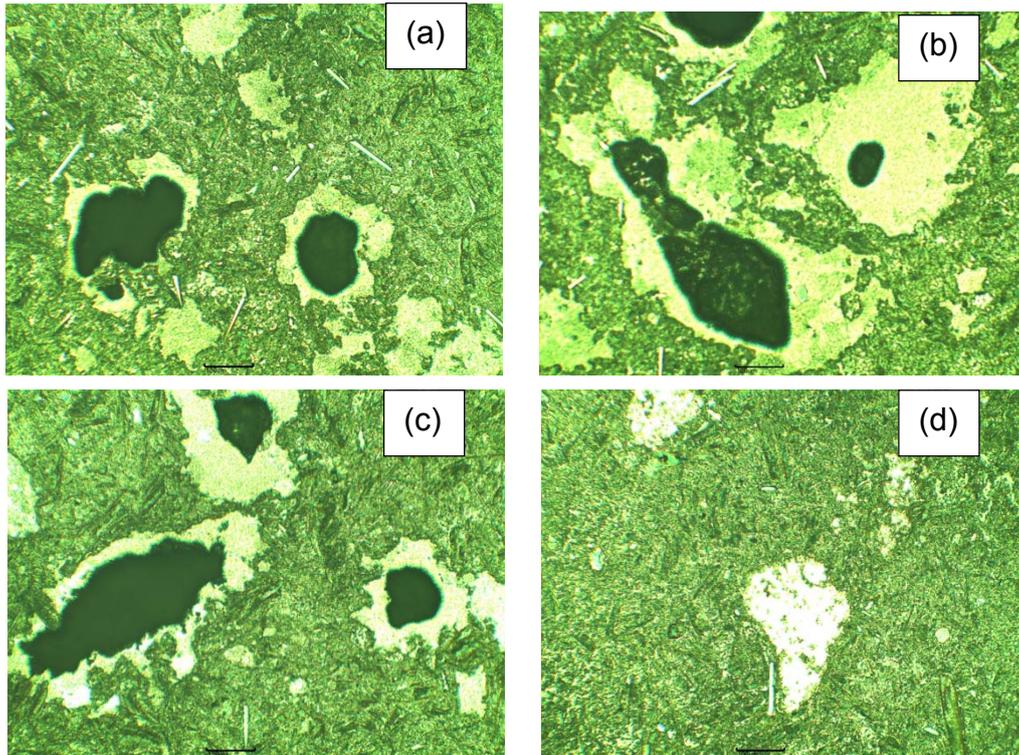


Figura 7. Partículas de hematita após redução a plasma: (a) por 30 min a 320°C, (b) por 90 min a 320°C, (c) por 30 min a 380°C, e por 120 min a 380°C.

Nas Figuras 7c e 7d verifica-se que com o aumento do tempo de redução de 30 min para 120 min ocorre uma transformação do *núcleo não reagido* (região escura) para Fe- α (parte clara) conforme DRX mostrado na Figura 6e. A região escura (Figura 7c) era constituída de magnetita (Fe₃O₄) conforme análise por DRX apresentada na Figura 6b. Nesse caso, o valor da fração de redução, f_r , passou de 0,40 para 0,93 conforme mostrado na Figura 3.

A Figura 8 mostra detalhes da morfologia da hematita submetida à redução a 380°C por 120 min (Figura 7d). Verifica-se que a superfície do pó reduzido ($f_r=0,93$) é porosa, o que caracteriza a formação de ferro esponja.

4 CONCLUSÃO

- A energia de ativação de redução da hematita (Fe₂O₃) é de aproximadamente 9,5 kJ/mol, valor bem menor que o encontrado para a redução por gás hidrogênio;
- as partículas de hematita numa primeira etapa se transformam em magnetita (Fe₃O₄) e numa segunda etapa no metal: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe; e
- a redução assistida por plasma, realizada na temperatura de 380°C por cerca de 120 min, sob pressão de 400 Pa e fluxo de hidrogênio de 300 cm³/min, permite a obtenção de ferro metálico com fração de redução de 0,93.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo, FAPES, pela bolsa de mestrado concedida ao autor Iraldo de Sá Silveira.

REFERÊNCIAS

- 1 NORGATE T.E.; JAHANSHAH S.; RANKIN W.J. - Assessing the environmental impact of metal production process. *Journal of Cleaner Production*, v.15, n 8-9, p.838-848, 2006.
- 2 RAJPUT P.; BHOI B.; SAHOO S.; PARAMGURU R.K.; MISHRA B.K. -Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking and Steelmaking*, v.40, n.1, p 61-68, 2013.
- 3 ZHANG Y.; DING W; LU X; GUO S; XU K. - Reduction of TiO_2 with hydrogen cold plasma in DC pulsed glow discharge. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.15, n.3, p. 594-599, 2005.
- 4 BULLARD D.E.; LYNCH D.C. - Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. *Metallurgical and Materials Transaction B*, v.28, n.6, p. 1069-1080, 1997.
- 5 SASTRI M. V. C.; VISWANATH R. P.; VISWANATHAN, B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 7, n.12, p. 951-955, 1982.
- 6 ROBINO C.V. - Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 27, n.1, p. 65-69, 1996.
- 7 ZHANG, Y.;DING, W.; GUO, S.; XU, K. Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, v.14, n. 2, p.317-321, 2004.
- 8 TIEN R.H.; TURKDOGAN E.T. - Gaseous reduction of iron oxides: Part IV. Mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control. *Metallurgical Transactions*, v. 3, n. 8, p.2039-2048, 1972.