

REFORMA DE METANO E CARBURAÇÃO DE FERRO NAS CONDIÇÕES DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO DIRETA*

Tiago Ramos Ribeiro¹
João Batista Ferreira Neto¹
João Guilherme Rocha Poço²
Cyro Takano³
Leiv Kolbeinsen⁴
Eli Ringdalen⁵

Resumo

Os processos de redução direta utilizam-se de gases redutores (CO e H₂) para redução do ferro e produção do ferro-esponja. A geração deste gás se dá através de reforma de metano que pode ser feita em um reformador, ou dentro do reator de redução com o DRI como catalizador. O último caso ocorre nos processos auto reformadores. A cinética da reforma de metano com H₂O catalisada por DRI foi estudada em temperaturas entre 875 °C e 1050 °C com gases de diferentes composições. Também foi avaliada a carburação do DRI nestas condições. O mecanismo proposto por Münster e Grabke^(5,6) explicam bem os dados de reforma de metano até conversões de 0,5. As composições de gás com atividade de carbono de equilíbrio maiores ou iguais a um resultaram na carburação do DRI. Durante a carburação, o carbono é dissolvido no ferro e forma uma microestrutura perlítica no DRI após resfriamento. Em condições de carburação excessiva, o DRI perdeu o efeito catalítico para a reforma pela deposição de carbono na forma de grafite na superfície das partículas de ferro.

Palavras-chave: Redução direta; DRI; reforma de metano; carburação.

METHANE REFORMING AND IRON CARBURIZATION IN THE CONDITIONS OF DIRECT REDUCTION PROCESSES

Abstract

Direct Reduction processes use gases (CO and H₂) for iron reduction and DRI production. The generation of this gas occurs through methane reforming, which can be done in a reformer or inside the reduction shaft with the DRI as catalyst. The latter occurs in the self-reforming processes. The kinetics of steam reforming of methane catalyzed by DRI was studied at temperatures between 875 °C and 1050 °C. DRI carburization in these conditions was also studied. The kinetic mechanism proposed by Münster and Grabke^(5,6) explain the reaction rates obtained up to 0,5 methane conversion on reforming. DRI was carburized when gas compositions with carbon equilibrium activity of one or higher were used. During carburization, carbon dissolves in iron forming a perlitic microstructure in the DRI after cooling. In conditions where carburization was intense, DRI showed no catalytic activity due to deposition of carbon in the form of graphite on the surface of iron particles.

Keywords: Direct reduction; DRI; methane reforming; carburizing.

¹ Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, São Paulo, SP, Brasil. tiagorr@ipt.br

² Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, SP.

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia - NTNU, Trondheim, Noruega.

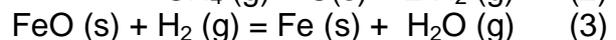
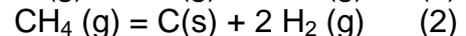
⁵ SINTEF Materiais e Química, Trondheim, Noruega.

1 INTRODUÇÃO

O uso intensivo de combustíveis fósseis na siderurgia tem colocado pressão sobre as empresas para redução da geração de CO₂. A partir deste contexto, os processos de redução direta de minério de ferro, onde o combustível é o gás natural e os gases redutores são oriundos de sua reforma, tem ganhado atenção. Nesses processos, o hidrogênio substitui parcialmente o carbono, levando a redução da geração de CO₂. A produção mundial de ferro esponja ou *DirectReduced Iron* (DRI) foi de 87,1 milhões de toneladas em 2017, representando um acréscimo de 20% em relação a 2016⁽¹⁾.

As principais tecnologias de redução direta são os processos Midrex e Energiron, que anteriormente era conhecido como processo HyL, e os processos baseados em fornos rotativos, como o processo SL-RN. No processo Midrex e no Energiron III, gás natural é reformado em um reformador, gerando um gás redutor com composição de CO + H₂ mínimo de 95%. O processo EnergironZero *Reformer* (ZR) não possui um reformador externo, fazendo com que a reação de reforma ocorra dentro do reator de redução. O ferro-esponja atua como catalisador desta reação nas fases finais de redução.

As reações de reforma do metano (reação 1), de redução do ferro a partir da wustita (reação 2) e de carburação do ferro reduzido (reação 3) podem ocorrer paralelamente dentro do reator, uma vez que o gás é composto de metano, hidrogênio, vapor de água e gás carbônico.



Para análise da termodinâmica deste sistema, o diagrama ternário da Figura 1 foi construído para as temperaturas de 1100 °C (linhas contínuas) e 875 °C (linhas tracejadas). A teoria e o equacionamento para obter este diagrama foram apresentados em trabalhos anteriores^(2,3). C, O e H₂ representam as frações molares do elemento C, do elemento O e da espécie H₂ na mistura gasosa. A fração molar de H₂, por exemplo, é computada como a soma do hidrogênio presente na forma do gás hidrogênio, do vapor de água e do metano. O mesmo vale para as frações C e O. As linhas cinzas do diagrama dividem as regiões onde os óxidos de ferro são estáveis, de forma que conforme o gás fica mais oxidado, ou seja, com composição mais próxima do vértice O, o ferro vai atingindo maiores estados de oxidação. Da mesma forma, as linhas pretas representam o conjunto de composições onde a atividade termodinâmica do carbono é unitária. Gases com composições nas linhas pretas ou acima delas, ou seja, em pontos mais próximos do vértice C, têm condições termodinâmicas para carburação do ferro reduzido.

A composição do gás do processo industrial está marcada como “HyL” no diagrama e está no campo de carburação do ferro reduzido.

O presente trabalho apresenta os resultados de testes com diferentes composições de gás em contato com ferro-esponja para avaliação da cinética da reforma de metano e a carburação do ferro nessas condições. Os testes foram planejados para simular condições similares a do processo industrial em termos de temperatura e composições dos gases.

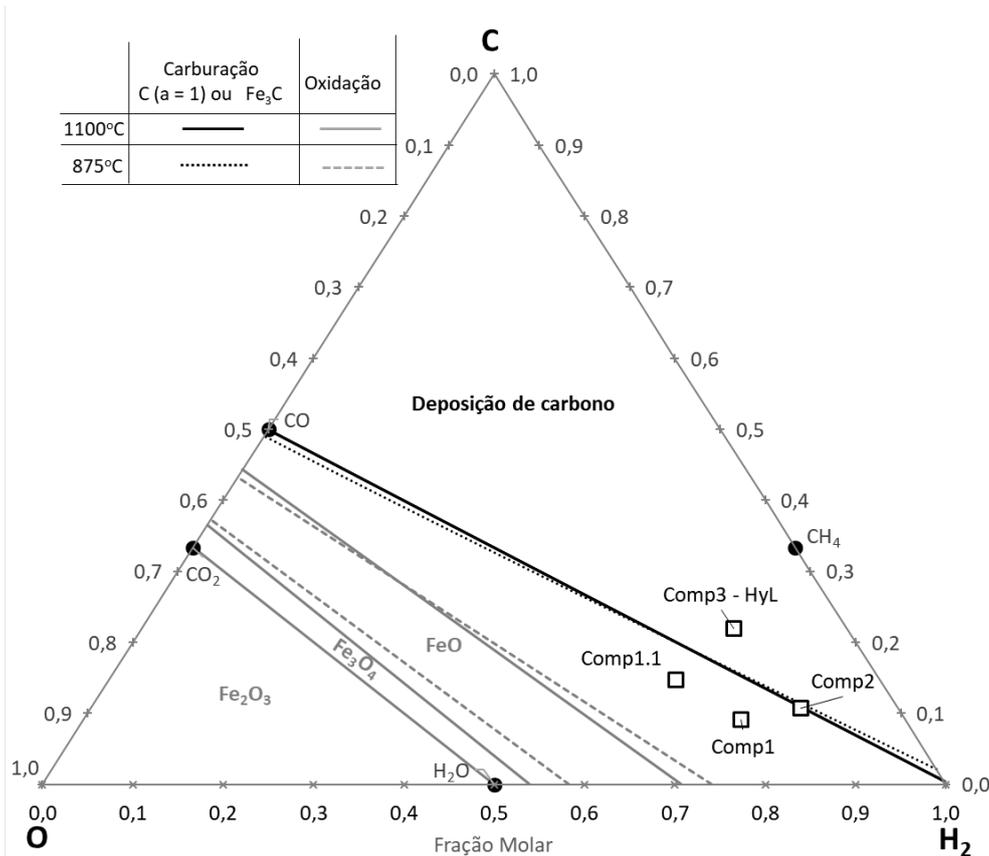


Figura 1. Diagrama C-O-H₂ mostrando as áreas de predominância das diferentes fases em equilíbrio com misturas gasosas. Pressão total de 1atm e temperaturas de 1100 °C e 875 °C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização dos experimentos foi utilizada uma pelota para redução direta produzida pela Vale, cuja composição química está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da pelota de redução direta Vale. Valores em % em massa.

Fe total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	MgO	TiO ₂	PF*	CaO/SiO ₂
66,8	1,6	0,5	0,03	0,08	1,8	0,3	0,04	0,1	1,17

O sistema experimental utilizado está mostrado esquematicamente na Figura 2a. As vazões dos gases utilizados foram controladas com controladores digitais de fluxo de massa (MFC). Os gases misturados eram injetados no reator que estava posicionado dentro de um forno de resistências e pendurado em uma balança para medida contínua da massa do sistema. O reator metálico construído em aço inoxidável para alta temperatura 253MA (Figura 2b) era uma retorta de dupla câmara, onde o gás de entrada era injetado na câmara exterior e fluía para baixo sendo aquecido pelo contato com as paredes. Ao atingir o fundo do reator o gás passava a fluir para cima atravessando a placa de distribuição onde as pelotas ou DRI estavam apoiados. Um termopar tipo S estava posicionado dentro do leito de pelotas.

Os gases de saída foram direcionados para um condensador resfriado a água e após por um leito de sílica gel para retenção de vapor d'água. Os gases secos eram analisados quanto aos teores de CO e CO₂ por um analisador infravermelho da marca ABB modelo AO2020.

* Contribuição técnica ao 48° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 6° Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.

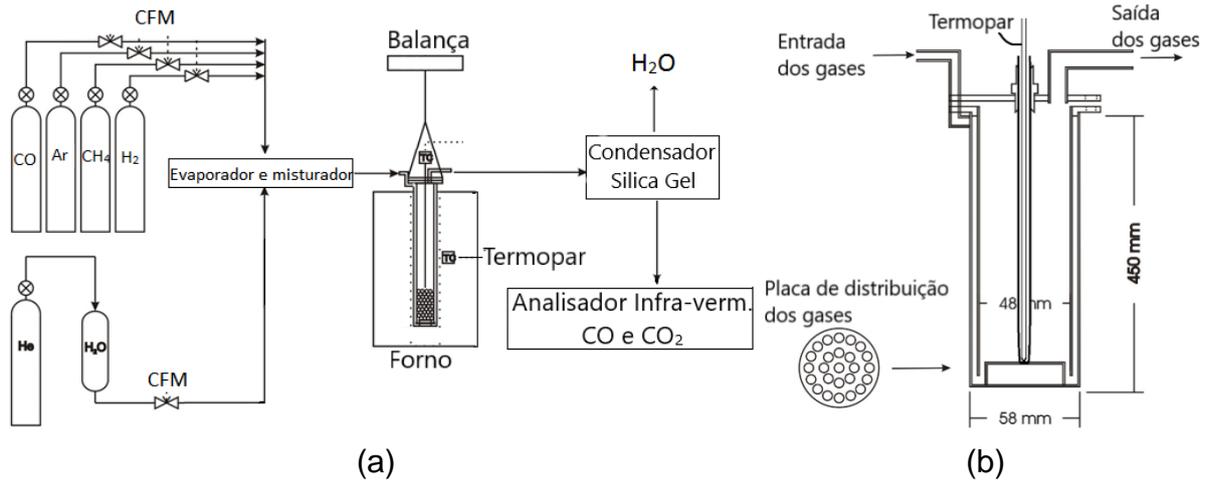


Figura 2. Desenho esquemático (a) da montagem experimental e (b) do reator utilizados nos experimentos de redução de pelota de minério de reforma de metano catalisada por DRI.

A redução das pelotas de minério de ferro foi realizada previamente, utilizando o mesmo reator. Para a redução utilizou-se 200 g de pelotas. O sistema foi aquecido até 900 °C no termopar do forno a 10 °C/min. A temperatura marcada no termopar das pelotas era de 940 °C. Nesta temperatura, iniciou-se a injeção de 5 L/min (20 °C e 1 atm)¹ de hidrogênio por 2 horas. Durante o aquecimento e resfriamento das amostras um fluxo de 1 L/min de argônio foi utilizado para manter uma atmosfera inerte. As amostras reduzidas possuíam perda de massa equivalente a 95% de fração de redução, isto é, 95% do oxigênio ligado ao ferro havia sido removido. Este DRI resultante da redução das pelotas foi utilizado como matéria-prima para os ensaios de reforma de metano.

Os parâmetros dos ensaios de reforma de metano estão mostrados na Tabela 2. As composições dos gases de entrada estão colocadas também na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 2. Parâmetros dos ensaios de reforma de metano catalisada por DRI.

Comp.	vol %					Temperatura (°C)	Massa de DRI (g)	Vazão total de entrada (L/min a 20 °C e 1 atm)
	H ₂	CH ₄	H ₂ O	Ar	CO			
1	52	13	26	10	0	875, 900, 950, 1000, 1050	25, 50, 65, 85, 100	2,5 a 8,0
2	62	14	14	10	0	875, 950, 1050	25 e 50	2,5 a 12,0
3 (HyL-ZR)	54	18	5	10	14	1050	25 e 50	8

A composição 1 não possui potencial termodinâmico para oxidação ou para carburação do DRI, uma vez que a relação $p_{CH_4}/p_{H_2O} = 0,5$ e a relação $p_{H_2}/p_{H_2O} = 2$. A composição 2 é mais redutora com $p_{CH_4}/p_{H_2O} = 1$ e $p_{H_2}/p_{H_2O} = 4,4$. Essa composição se encontra no limite termodinâmico para carburação do ferro nas temperaturas dos ensaios, como pode ser visto na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** A composição 3 é semelhante àquela utilizada no processo HyL/Energiron ZR que já tem potencial termodinâmico para carburar o ferro.

As temperaturas utilizadas variaram de 875 °C até 1050 °C, sendo esta última dentro da faixa de operação do reator industrial. A massa de DRI e vazão de gases de entrada foram alterados nos níveis indicados na **Erro! Fonte de referência não**

¹ Todas as vazões colocadas neste trabalho se referem a temperatura de 20 °C e pressão de 1 atm.

encontrada.. Nas maiores temperaturas foram utilizadas menores massas de DRI, uma vez que maiores conversões de metano eram esperadas.

O procedimento de ensaio iniciava-se com o aquecimento do sistema a 10 °C/min até a temperatura de ensaio. Então injetava-se a mistura de gases a ser reformada. A temperatura do forno era continuamente alterada para manter a temperatura do leito de DRI dentro de um intervalo de ± 5 °C a partir da temperatura desejada. Após estabilização da temperatura e das leituras de CO e CO₂ nos gases de saída, o sistema era mantido constante por pelo menos 15 minutos e até no máximo 40 minutos. Após este período, a vazão de entrada era então alterada e novamente a temperatura do leito necessitava ser ajustada. Esse ciclo era repetido até que toda a faixa de vazões mostrada na Tabela 2 fosse coberta em um experimento.

O teor de carbono das amostras de DRI após a redução e após os ensaios de reforma foram analisados por combustão em equipamento da marca LECO.

Amostras de DRI foram cortadas ao meio para observação da microestrutura. Foram selecionadas amostras com diferentes teores de carbono a fim de observar a microestrutura da liga Fe-C resultante da carburação causada pela interação do DRI com o metano da atmosfera. Essas amostras foram atacadas com Nital para revelar os microconstituintes.

A observação da microestrutura foi realizada em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura FEI-Quanta 3D equipado com análise por dispersão de energia de raios-X (EDS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o cálculo da conversão de metano nos experimentos de reforma, foi realizado um balanço de carbono entre o gás de entrada e o gás de saída, considerando que não haveria deposição de carbono no DRI. A equação 4 mostra este balanço. O fluxo de entrada de metano ($F_{CH_4_0}$) era controlado pelos MFCs, o fluxo de saída de CO (F_{CO}) e CO₂ (F_{CO_2}) calculados a partir da análise dos gases de saída e fluxo de saída de metano (F_{CH_4}) era obtido a partir da equação 4, válida na ausência de carburação.

$$C_{entrada} = C_{saída} \rightarrow F_{CH_4_0} = F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} \quad (4)$$

O reator utilizado para os ensaios de reforma de metano pode ser descrito por um reator catalítico de leito fixo preenchido com partículas de DRI. Nesse reator existe um fluxo de entrada de gases que vão reagindo ao longo do reator e as partículas sólidas no interior atuam como catalizadores desta reação. As diferentes posições ao longo do reator são referenciadas pela massa de catalisador presente entre a entrada do reator (W) e a posição em questão.

O balanço de massa deste tipo de reator resulta na equação 5, onde a derivada da conversão de metano (X) em relação à fração $W/F_{CH_4_0}$ é igual a taxa de reação ($-r_{CH_4}$)⁽⁴⁾. Está também mostrado o balanço na forma integral.

$$\frac{dX}{d(W/F_{CH_4_0})} = -r_{CH_4} \quad \text{ou} \quad \int_0^X \frac{dX}{-r_{CH_4}} = \frac{W}{F_{CH_4_0}} \quad (5)$$

Os experimentos foram planejados para variar tanto a massa de DRI (W) quanto a vazão de entrada do metano (F_{CH_4}), de forma a varrer uma faixa de valores de conversão do metano.

A Figura 3 mostra os resultados dos experimentos de reforma de metano para as composições 1e 2, a diferentes temperaturas.

Os resultados mostraram que para maiores temperaturas as conversões são maiores, conforme esperado. Além disso, a taxa de reação é maior no início e a reação se torna mais lenta com o aumento da conversão. Nas mesmas condições (temperatura, massa de DRI e vazão de entrada de metano) as conversões obtidas com a composição 2 são maiores que para a composição 1, indicando que o aumento do potencial redutor dos gases melhora a cinética das reações de reforma.

Os resultados obtidos nos experimentos com diferentes massas de DRI para uma mesma temperatura se mostraram concordantes, mantendo as tendências. Adicionalmente, pontos com diferentes massas de DRI e mesmo valores de W/F_{CH_4} resultaram em conversões de metano similares, com diferenças esperadas pelas variabilidades inerentes ao método experimental.

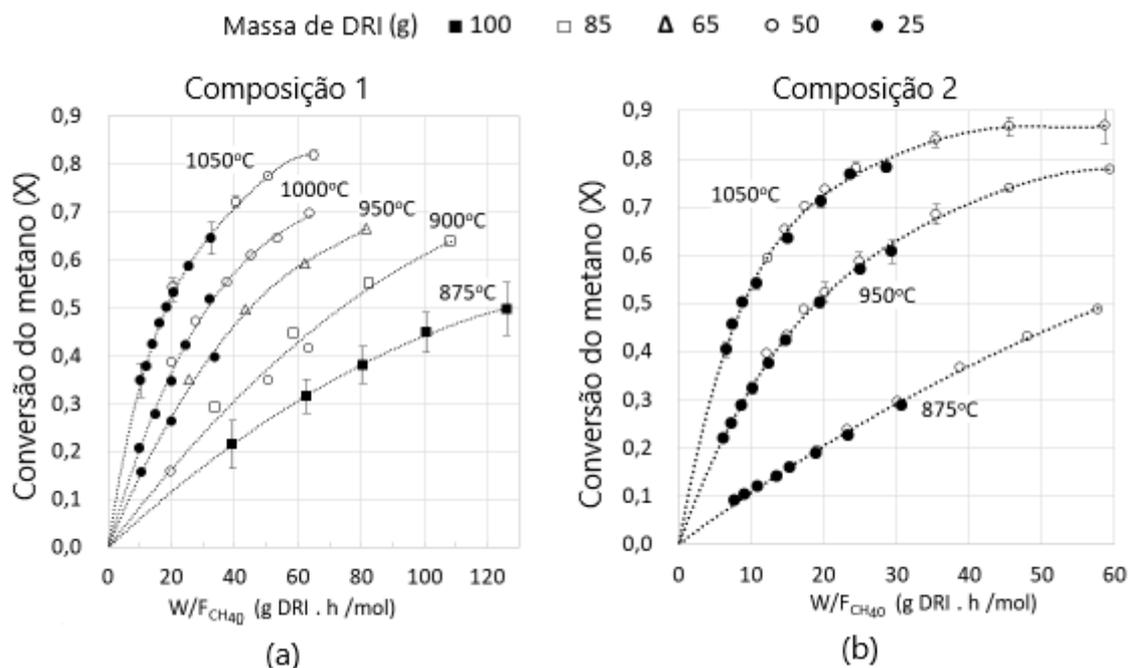


Figura 3. Resultados de conversão de metano na reação de reforma para a composição dos gases de entrada (a) 1 e (b) 2, a diferentes temperaturas indicadas em cada curva e diferentes massas de DRI indicadas pelo símbolo dos pontos. As barras de erro mostradas representam o intervalo de confiança com 95% de grau de confiança considerando uma distribuição normal.

Em trabalhos anteriores ^(2,3) os autores mostraram a aderência das curvas de reforma de metano até conversões de 50% com o modelo cinético proposto por Münster e Grabke ^(5,6). Neste modelo os autores propõem que é estabelecido uma concentração de equilíbrio de oxigênio adsorvido na superfície do ferro como resultado da decomposição de vapor de água formando hidrogênio gasoso. Desta forma, o metano adsorve somente nos sítios ativos que não estiverem ocupados pelo oxigênio. A partir disto, o metano decompõe-se em radicais CH_x ($1 < x < 4$). A etapa controladora da reação de reforma no modelo proposto por Münster e Grabke é a decomposição do radical CH_3 .

O acoplamento do modelo de Münster e Grabke^(5,6) ao balanço de massa do reator de leito fixo na forma integral mostrado na equação 5 resulta na equação 6.

$$\int_0^X \frac{dX}{k \cdot \frac{1}{1+KpH_2O/pH_2} \cdot \frac{pCH_4}{pH_2^{1/2}}} = \frac{W}{F_{CH_4_0}} \text{ ou } \int_0^X \frac{dX}{f(x)} = k \cdot \frac{W}{F_{CH_4_0}} \quad (6)$$

Onde, $f(X) = \frac{1}{1+KpH_2O/pH_2} \cdot \frac{pCH_4}{pH_2^{1/2}}$

De acordo com a equação 6, se os dados experimentais se adequarem a uma reta, a constante cinética da reação (k) será o coeficiente angular desta reta. A Figura 4 mostra a adequação do modelo de Münster e Grabke^(5,6) aos dados experimentais de reforma até conversões de metano de 50%. Acima deste limite o modelo deixa de se adequar aos dados conforme mostrado em trabalhos anteriores^(2,3).

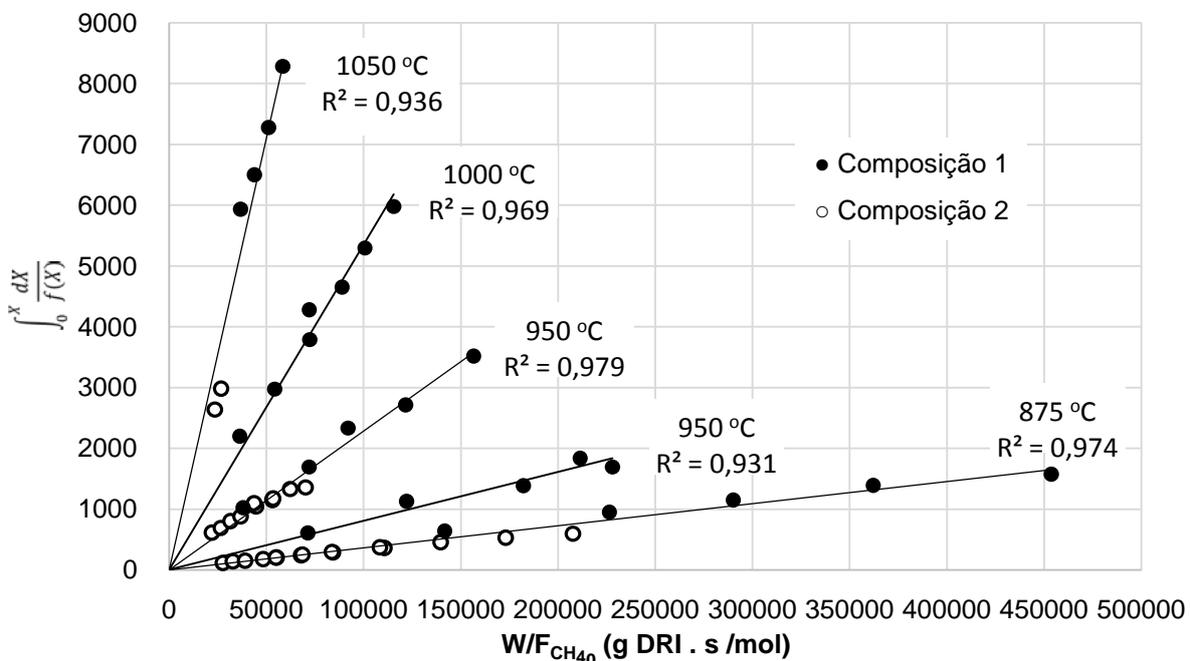


Figura 4. Aplicação do modelo cinético de Münster e Grabke (equação 3) aos dados obtidos nos experimentos de reforma de metano com conversões até 50%.

O gás dos ensaios de reforma realizados com a composição 3 tem potencial termodinâmico para carburar o ferro, como mostrado no diagrama de equilíbrio da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Neste caso os resultados obtidos foram diferentes dos obtidos para as demais composições. A conversão de metano foi aproximadamente constante, variando entre 0,08 e 0,12 independentemente dos níveis da relação $W/F_{CH_4_0}$. Esse comportamento mostra que a reação deixou de ser catalisada pelo DRI. Além disso, a massa do sistema passou a aumentar com o tempo de ensaio, indicando a deposição de material no DRI possivelmente resultante da decomposição do metano.

Para avaliar a carburação das amostras durante os ensaios de reforma, foram realizados ensaios interrompidos com as três composições. Para a composição 1 e 2 foram utilizados 2,5 L/min de gás com 25 e 50 g de DRI. Para a composição 3 foram utilizadas 5 L/min de gás na entrada com 25 e 50 g de DRI.

A Figura 5 mostra a carburação das amostras dos ensaios interrompidos com composição 1 e 2. O ponto com 0 minutos corresponde ao teor de carbono das amostras reduzidas em H₂, antes dos ensaios de reforma e carburação.

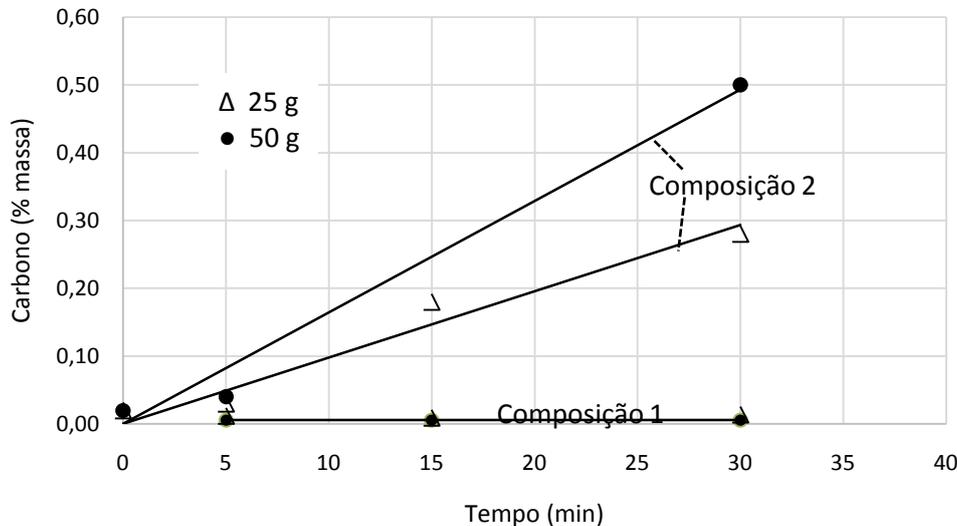


Figura 5. Variação do teor de carbono com o tempo de ensaios de reforma de metano com composições de gás de entrada 1 e 2, temperatura de 1050 °C, vazão de entrada de 2,5 L/min e massa de DRI de 25 g e 50 g.

Como se observa, a composição 1 não levou a carburação do DRI. Teores similares variando entre 0,01% e 0,02% foram obtidos pela análise do teor de carbono das amostras de DRI utilizadas nos ensaios de reforma que resultaram na Figura 3a. Este resultado se repetiu para toda a faixa de temperatura utilizada. Nesses casos o tempo de ensaio variava entre 120 e 200 minutos e não era precisamente controlado, pois o objetivo era avaliar a reforma e não a carburação. O parâmetro de maior interesse na reforma é a relação W/F_{CH_4} e não o tempo do ensaio, uma vez que o sistema é estacionário, conforme mostrado no balanço de massa das equações 5 e 6.

Nos ensaios com a composição 2, houve a carburação do DRI. A taxa de carburação observada corresponde a 2,0% do metano injetado para a amostra com 50g de DRI. Uma vez que este consumo do metano é baixo, a consideração realizada de que não havia acúmulo de carbono no sistema (equação 4) se provou válida. A taxa de carburação observada na Figura 5 para o ensaio com 50 g de DRI foi maior que com 25 g. A vazão de entrada é a mesma para ambos os casos. A diferença se refere à conversão do metano na reação de reforma, uma vez que ambas as reações ocorrem ao mesmo tempo, isto é, reforma e carburação. Conforme mostrado na Figura 3b, a conversão de metano pela reforma nas mesmas condições do ensaio interrompido (composição 2 e 1050 °C) é de 79% para 25 g ($W/F_{CH_4} = 29$ g.h/mol) e de 87% para 50 g ($W/F_{CH_4} = 58$ g.h/mol).

A mesma tendência foi observada na análise dos DRIs após os ensaios de reforma que resultaram nos pontos da Figura 3b. Para o ensaio realizado com 25 g de DRI ($W/F_{CH_4} = 7$ a 29 g.h/mol), o tempo total foi de 185 min e o teor de carbono obtido foi de 0,82%. Enquanto que o ensaio com 50 g de DRI ($W/F_{CH_4} = 12$ a 59 g.h/mol) o tempo total foi de 200 minutos e o teor final de carbono foi de 2,23%. O tempo dos ensaios é próximo e a faixa de vazões utilizadas é a mesma (2,5 a 12 L/min), no entanto a carburação com 50 g foi sensivelmente maior. Novamente, a diferença

reside no fato de que nos ensaios com maior massa, a conversão do metano na reação de reforma também é maior.

Uma vez que a taxa de carburação é equivalente a 2,0% do metano de entrada, as frações molares de C, O e H₂ do gás praticamente não se alteram com o avanço da reação de carburação e de reforma. Isso possivelmente ocorre pois o metano e o vapor de água são transformados em H₂ e CO majoritariamente e, portanto, o C, O e H₂ compõe novas espécies gasosas, mas suas frações molares não se alteram. Logo, o diagrama da Figura 1 mostra que a atividade do carbono permanece a unitária, uma vez que o ponto da composição 2 está exatamente em cima da linha que limita a região de carburação. Isso mostra que as condições termodinâmicas para a carburação são as mesmas, independente do grau de conversão do metano pela reação de reforma. Resta somente as condições cinéticas para explicar as maiores taxas de carburação em maiores conversões de metano.

O mecanismo cinético proposto por Münster e Grabke^(6,7) diz que o metano somente adsorve nos sítios onde o oxigênio proveniente da decomposição da água não está adsorvido. Em maiores conversões de metano, a concentração de vapor diminui e a concentração de H₂ aumenta, o que leva a diminuição da ocupação dos sítios ativos pelo oxigênio. Desta forma, mais sítios estarão disponíveis para serem ocupados pelo metano e os produtos de sua decomposição, isto é, os radicais CH_x, C e H.O teor de metano na atmosfera também reduz com o avanço da reforma, mas a maior disponibilidade de sítios ativos pode compensar por esta redução. Por fim, um eventual aumento da concentração do radical C adsorvido na superfície pode levar a dissolução deste carbono na matriz e conseqüente aumento do teor de carbono da amostra.

Os resultados de ensaios interrompidos realizados com a composição 3 estão mostrados na Figura 6. A taxa de carburação foi intensa com o teor de carbono do DRI atingindo quase 20% em massa com 45 minutos de reação. Este teor de carbono está acima do teor na cementita (Fe₃C), o que mostra que há necessariamente a presença de carbono livre depositado no DRI.

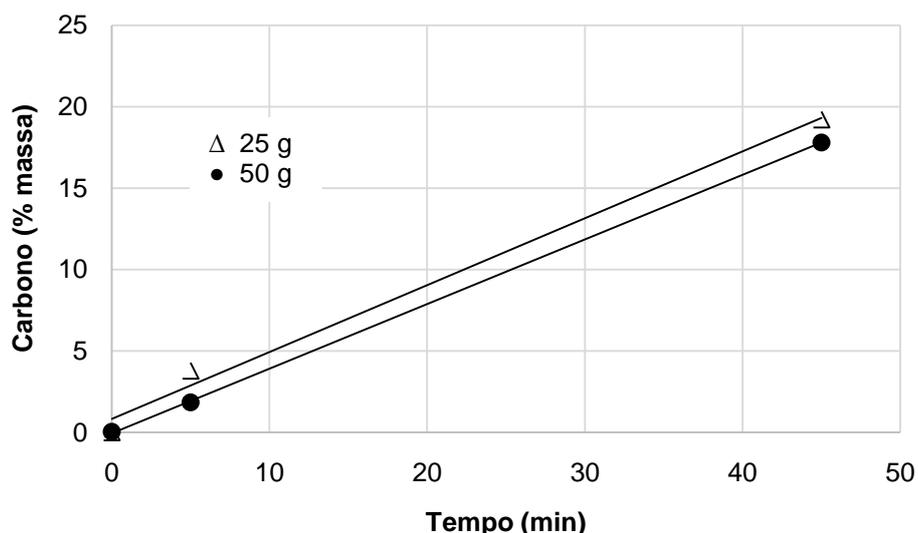
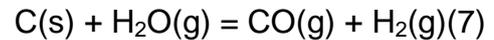


Figura 6. Variação do teor de carbono com o tempo de ensaios de reforma de metano com composição de gás de entrada 3, temperatura de 1050 °C, vazão de entrada de 5 L/min e massa de DRI de 25 g e 50 g.

A taxa de carburação observada corresponde a 30% do metano injetado no gás de entrada e influencia diretamente nas medidas das conversões via reação de reforma. A taxa de carburação para 25 g e 50 g de DRI são similares, que é um resultado diferente do obtido com a composição 2. Nestas condições, o vapor deixa de reagir com o metano e passa a reagir com o carbono sólido depositado, conforme a reação mostrada na equação 7. Logo, não há uma reação catalítica, mas uma reação gás/sólido.



DRIs com diferentes teores de carbono foram preparados para observação da microestrutura. A Figura 7 mostra estas micrografias.

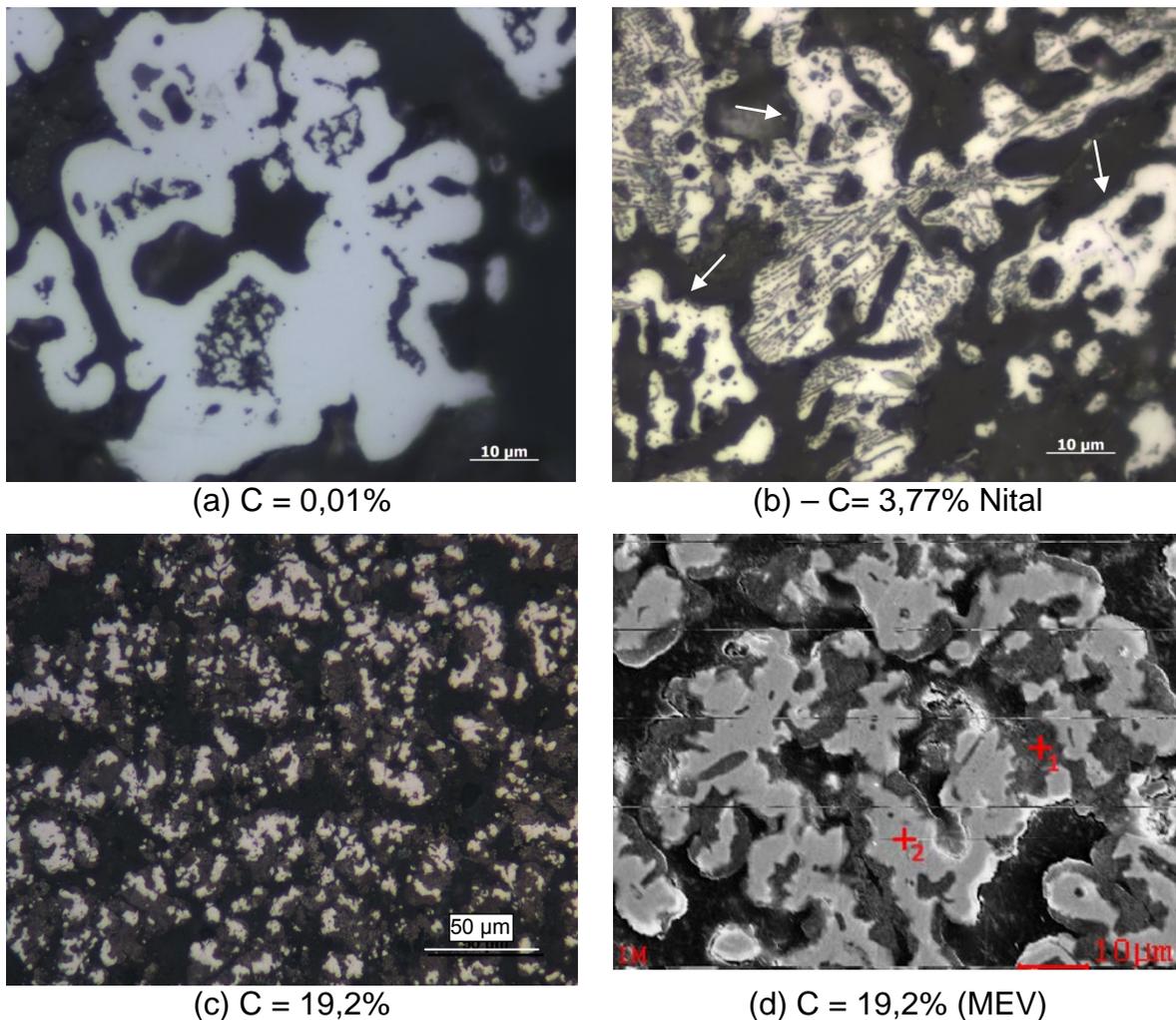


Figura 7. Micrografias das amostras de DRI após ensaio de carburação interrompido com a composição 3, 1150 °C, 25 g de DRI e 5 L/min de vazão de entrada. (a) 0 min; (b) 5 min; (c) e (d) 45 min.

A amostra com 0,01% de carbono (Figura 7a) apresenta uma microestrutura de ferro metálico com pontos escuros no meio que podem ser de óxidos de ferro não reduzidos ou dos óxidos mais estáveis componentes da ganga da pelota e que não são reduzidos nas condições dos experimentos, tais como SiO_2 e Al_2O_3 . A amostra com 19,2% de C (Figura 7c) mostra uma grande quantidade de carbono depositado na superfície das partículas de ferro metálico. A análise por EDS da região 1 da

Figura 7d mostrou a presença majoritária de carbono, enquanto que a região 2 é de ferro metálico. Por último a amostra contendo 3,77%C (Figura 7b) foi atacada com Nital para revelar a microestrutura. As partículas de ferro são constituídas de uma perlita que é a estrutura típica de ligas de composição eutetóide ou hipereutetóide do diagrama Fe-C. Há também deposições de carbono na superfície indicadas pelas flechas brancas. Este resultado indica que o carbono inicialmente se dissolve no ferro, que na temperatura de 1050 °C é uma austenita. Nessa temperatura, o limite de solubilidade do carbono é de 1,8% e a partir deste ponto a fase grafita deve ser formada. A cementita tende a se decompor neste nível de temperatura. Logo, dos 3,77% de C da amostra, 1,8% dissolveu no ferro durante o ensaio e o restante depositou na superfície das partículas de ferro. Para a amostra com 19,2% de C, a deposição continuou até a formação das camadas mostradas nas Figuras 7c e 7d. A amostra de DRI contendo 19,2% foi analisada por difração de raios-X para confirmar que o carbono depositado na superfície está livre e não na forma de carboneto. Conforme se observa na Figura 8, o carbono é encontrado na forma de grafite e, portanto, não há formação significativa de cementita além daquela presente na perlita.

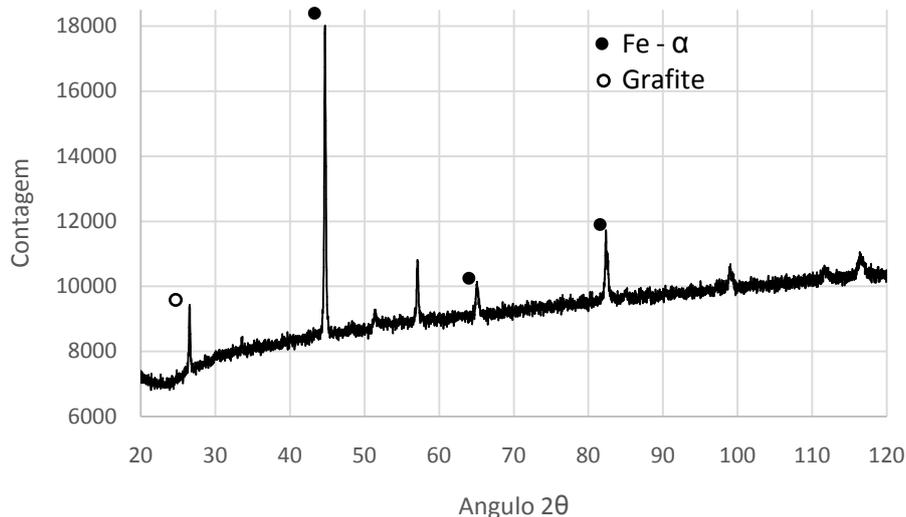


Figura 8. Padrão de difração de raios-X da amostra de DRI contendo 19,2% de carbono.

3 CONCLUSÃO

Foram realizados ensaios de reforma de metano e de carburação de ferro esponja em condições similares a dos processos de redução direta.

Na faixa de temperatura de 875 °C a 1050 °C, o mecanismo de reação proposto por Münster e Grabke(5,6) para a reação de reforma explica bem os resultados obtidos até conversões da ordem de 50%. A utilização de composição de gás de entrada com atividade de carbono unitária ($H_2O/CH_4 = 1$) gerou a carburação das amostras de ferro, com consumo de 2,0% do volume de metano injetado. Com atividade do carbono maior que a unidade ($H_2O/CH_4 = 0,25$), a carburação do ferro é intensa consumindo 30% do metano injetado e levando a teores de carbono da ordem de 20% no DRI após 45 minutos. Essa deposição compromete a atuação do DRI como catalisador da reação de reforma, uma vez que o gás passa a reagir com o carbono sólido depositado.

A caracterização microestrutural dos DRIs carburados mostrou a presença de perlita, o que indica que a reação de carburação leva a dissolução do carbono no ferro. E a partir do limite de solubilidade o carbono passa a depositar na forma de grafita.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo auxílio oferecido pelo projeto GASFERROSIL (número da concessão 224950/E30) financiado pelo Conselho de Pesquisa da Noruega e pela FIPT (Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

REFERÊNCIAS

- 1 Midrex Technology Inc. 2017 World Direct Reduction Statistics. Charlotte, NC, EUA 2018. Disponível em:
- 2 Ribeiro, T.R.; Ferreira Neto, J.B.; Poço, J.G.R.; Takano, C.; Kolbeinsen, L.; Ringdalen, E. *Methane reforming catalyzed by Direct Reduced Iron*. Anais da conferência AISTech17, AIST, Nashville, TN, EUA, 08 a 11 de maio de 2017.
- 3 Ribeiro, T.R.; Ferreira Neto, J.B.; Poço, J.G.R.; Takano, C.; Kolbeinsen, L.; Ringdalen, E. *Reforma Catalítica de Metano para Redução Direta de Ferro*. Anais da conferência ABMWeek 2017, 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, São Paulo, Brasil, 02 a 06 de outubro de 2017.
- 4 Fogler, H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3ª edição, Prentice Hall, New Jersey, EUA, 200.
- 5 Münster, P.; Grabke, H.J. *Kinetics of the Steam Reforming of Methane on Iron as a Catalyst*. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, vol 84, ed.10, out/1980, p. 1068–1071.
- 6 Münster, P.; Grabke, H.J. *Kinetics of the steam reforming of methane with iron, nickel, and iron-nickel alloys as catalysts*. *Journal of Catalysis*. vol. 72, ed. 2, dez/1981, p.279–287