

MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES GÁS-SÓLIDA NÃO-CATALÍTICAS: COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS DE NÚCLEO NÃO REAGIDO E DE GRÃO

Patrícia Metolina¹, Roberto Guardani¹

¹Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química,
São Paulo, Brasil (pmetolina@usp.br)

Neste estudo, os modelos de núcleo não-reagido (SCM) e de grão (GM) desenvolvidos em 2D foram avaliados. Embora os perfis de concentração temporal dos sólidos dos dois modelos são praticamente similares, os perfis de concentração espacial na pelota de sólidos e de gases durante o processo reacional são consideravelmente diferentes. Os resultados indicaram que o GM possibilita representar de forma mais realística e abrangente o processo de redução direta em pelotas porosas de minério de ferro.

Palavras-chave: Redução Direta; MIDREX; Abatimento CO₂.

INTRODUÇÃO

As reações heterogêneas gás-sólido não catalíticas são aplicadas em inúmeros processos industriais. Dentre eles, a redução direta do minério de ferro (DRI), rota alternativa ao processo convencional de produção de ferro em alto forno, é responsável pela produção de aproximadamente 100 milhões de toneladas de ferro anualmente (MIDREX, 2019). Particularmente, o processo DRI apenas com gás hidrogênio como único reagente redutor tem ganhado cada vez mais interesse, devido à emissão zero de CO₂ e às crescentes preocupações quanto ao aquecimento global. A indústria de ferro e aço é um dos maiores emissores de CO₂, representando cerca de 4 a 7% das emissões antropogênicas globais de gás carbônico (EC, 2019).

Nesse contexto, a simulação computacional desses sistemas reacionais é extremamente importante para compreender melhor os fenômenos envolvidos e tornar os processos mais eficientes. A natureza transiente das reações gás-sólido não catalíticas dificulta a modelagem do processo pelo fato de as reações não ocorrerem apenas em uma área superficial fixa do sólido e, as concentrações de sólidos consumidos e formados nas reações químicas devem ser contabilizadas ao longo do tempo, ao contrário do que ocorre nas reações catalíticas. Adicionalmente, o equacionamento das transformações da fase sólida depende de suas mudanças estruturais e da concentração de reagentes gasosos ao longo da posição no interior do sólido, caracterizando a variação de diferentes parâmetros como porosidade, morfologia e de propriedades físicas do sólido em função do tempo de reação (Park; Levenspiel, 1975;

Ramachandran e Smith (1977; Niksiar e Rahimi, 2009).

Os principais modelos adotados na literatura para descrever essas transformações durante o processo de redução do minério de ferro são o modelo de núcleo não reagido (SCM, do inglês “*Shrinking Core Model*”) e modelo de grão (GM, do inglês “*Grain Model*”). O modelo de núcleo não reagido supõe que a reação ocorre em uma interface definida que separa o núcleo não reagido com a parte sólida reagida. A região de núcleo não reagido diminui em tamanho conforme a reação progride. Consequentemente, o gás reagente difunde-se para o interior da pelota até a interface das reações, onde é consumido completamente. Por outro lado, o modelo GM considera que a pelota é composta por um grande número de grãos, envoltos por uma fase gasosa que atravessa os macroporos existentes no interior da pelota e cada grão segue as considerações do modelo SCM (Szekely e Evans, 1971). Dessa forma, o modelo GM é a aplicação do modelo SCM em uma escala reduzida, promovendo uma maior homogeneização das transformações sólidas ao longo da pelota.

O modelo SCM tem sido utilizado por diversos estudos devido à sua simplicidade matemática, possibilitando gerar equações analíticas para resolver a dependência espaço-temporal das transformações químicas. No entanto, alguns pesquisadores tem criticado o uso generalizado do SCM na redução direta de pelotas porosas de minério de ferro e reportam uma maior representatividade do modelo de grão nesses casos (Spreitzer; Schenk, 2019). Micrografias de pelotas porosas de hematita parcialmente reduzidas, como as reportadas por

Kazemi et al. (2017), tem mostrado que não há a formação da interface nítida no interior de pelotas consideravelmente porosas e, portanto, não seguem o modelo SCM.

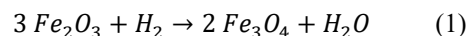
Por essas razões, o objetivo desse trabalho foi desenvolver modelagens computadorizadas em 2D do SCM e GM, aplicado à redução direta da pelota sólida de hematita a magnetita. A concentração de sólidos e gases reagentes e produtos foram avaliadas para evidenciar as principais diferenças entre esses dois modelos.

MATERIAL E MÉTODOS

A avaliação do processo de redução direta do minério de ferro foi realizada através do acoplamento de dois domínios físicos, simulando os fenômenos que ocorrem em uma pelota individual sujeita ao escoamento gasoso de hidrogênio em um reator *plug flow*. A configuração 2D axissimétrica foi implementada no *software* COMSOL Multiphysics 5.4, usando o método dos elementos finitos (FEM). As seguintes simplificações foram adotadas:

1) pelota esférica com porosidade uniforme;

2) reação de primeira ordem irreversível:



3) não há mudanças do diâmetro da pelota e da porosidade em função do tempo;

4) a temperatura e pressão total dentro e ao redor da pelota são constantes;

5) H_2 e H_2O foram considerados gases ideais.

Os fenômenos reacionais e de transporte envolvidos são: i) transferência de massa do gás H_2 do *bulk* da corrente gasosa para a superfície da pelota através de um filme; ii) difusão de H_2 gás através dos poros da pelota, empregando-se uma difusividade efetiva; iii) reação química do gás com o sólido gerando H_2O ; iv) difusão de H_2O para o filme ao redor da pelota e sua transferência consecutiva ao *bulk* da corrente gasosa. A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros utilizados tanto para o modelo de núcleo não-reagido (SCM) quanto para o modelo de grão (GM).

Tabela 1. Principais parâmetros utilizados na simulação dos modelos SCM e GM.

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referência
P	Pressão	1	atm	—
T	Temperatura	1073	K	—
r_p	Raio da pelota	0,5	cm	—
ε	Porosidade da pelota	0,25		—
k_1	Constante cinética	$29,17 \exp((-66989)/(RT))$	$m s^{-1}$	Valipour et al. (2006)
D_{ef, H_2}	Difusividade do H_2	$1,467 \times 10^{-6} T^{1,75}$	$cm^2 s^{-1}$	Parisi; Laborde (2004)
D_{ef, H_2O}	Difusividade do H_2O	$3,81 \times 10^{-11} T^{1,75}$	$cm^2 s^{-1}$	Arabi; Reafsanjani (2008)
$C_{H_2,0}$	Concentração inicial de Fe_2O_3 na pelota	$2,44 \times 10^4$	$mol m^{-3}$	Akiyama et al. (1992)
k_g	Coefficiente de transferência de massa	1,26	$m s^{-1}$	Negri et al (1995)

As principais equações utilizadas para o modelo SCM estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais equações do modelo SCM.

Balanco de Massa dos gases reagente (H_2) e produto (H_2O):

$$\frac{\partial \varepsilon C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{eff,i} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), i = H_2, H_2O \quad (2)$$

Onde, a difusividade efetiva (BIRD et al., 2007):

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i, i = H_2, H_2O \quad (3)$$

Balanco de Massa dos materiais

sólidos:

$$\text{Hematita: } \frac{dC_H}{dt} = -3 R_1 \quad (4)$$

$$\text{Magnetita: } \frac{dC_M}{dt} = 2 R_1 \quad (5)$$

$$\text{Sendo: } R_1 = \frac{3r_c^2}{r_p^3} k_n C_i \quad (6)$$

Condições de contorno:

Na interface nítida:

$r = r_c$:

$$D_{eff,H_2} \left(\frac{\partial C_{H_2}}{\partial r} \right) = k_1 C_{H_2} \quad (7)$$

Tabela 2 (Cont.). Principais equações do modelo SCM.

Na superfície da pelota:	
$r = r_p$:	
$D_{eff,i} \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = k_g (C_{i,bulk} - C_i(r_p))$	(8)
Condições iniciais:	
$t=0$	(9)
$C_i = 0$;	(10)
$C_H = C_{H,0}$	(11)
$C_M = 0$	(12)
$r = r_p$	(13)

Para o modelo de grão, as equações mostradas na Tabela 3, de acordo com o proposto por Melchiori e Canu (2014), foram usadas para descrever o sistema. Os balanços de massa são realizados localmente para cada discretização espacial da pelota e são computadas a cada período de tempo. Dessa forma a conversão geral (X) do sólido reagente é calculada através da integração ao longo do raio da pelota das conversões locais (x), de acordo com a equação 21. Além disso, para o modelo de grão, considerou-se o estado não-estacionário da fase gasosa.

Tabela 3. Principais equações do modelo GM.

Balanço de Massa dos gases reagente (H₂) e produto (H₂O):	
$\frac{\partial \epsilon C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{eff,i} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)$, $i = H_2, H_2O$	(14)
Onde, a difusividade efetiva (Bird et al., 2007):	
$D_{eff,i} = \frac{\epsilon}{\tau} D_i$, $i = H_2, H_2O$	(15)
Balanço local de gases:	
H_2 : $\frac{dC_{H_2}}{dt} = -R_1$, $i = H_2$,	(16)
H_2O : $\frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_1$, $i = H_2O$	(17)
Balanço de Massa local dos materiais sólidos:	
Hematita: $\frac{dC_H}{dt} = -3R_1$	(18)
Magnetita: $\frac{dC_M}{dt} = 2R_1$	(19)
Sendo:	
$R_1 = \frac{3}{r_g} k_1 (1-x)^{2/3} C_i$, $i = H_2, H_2O$	(20)
$X = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_p} x(r,t) r^2 dr$	(21)

Condições de contorno:

No centro da pelota, em $r = 0$:

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial r} = 0 \quad (22)$$

Condições iniciais:

$$t=0 \quad (23)$$

$$C_i = 0; \quad (24)$$

$$C_H = C_{H,0} \quad (25)$$

$$C_M = 0 \quad (26)$$

$$r = r_p \quad (27)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a capacidade preditiva dos modelos SCM e GM em descrever regimes predominantes, foi utilizado o módulo de Thiele para diferentes condições. O módulo de Thiele (ϕ^2) é um parâmetro adimensional que fornece uma razão quantitativa entre as resistências cinética e difusiva. Assim, três regimes podem ser predominantes: cinético (baixo valor de ϕ^2), difusivo (alto valor de ϕ^2) e misto (valores intermediários de ϕ^2). Na Figura 1, os modelos SCM e GM foram comparados em diferentes valores de ϕ^2 para o perfil de concentração relativa de sólido e gás reagentes ao longo do raio da pelota a uma conversão de $X = 0,5$. Para valores elevados de ϕ^2 , o modelo GM se aproxima do modelo SCM, formando uma interface mais nítida entre o sólido reagido e não reagido. Nesse caso, a difusão efetiva do gás é lenta e a reação é rápida, gerando um gradiente considerável de concentração de H_2 nos dois modelos. Por outro lado, para valores baixos de ϕ^2 , a concentração de H_2 no interior da pelota é uniforme para ambos os modelos. No entanto, o SCM ainda considera a existência da interface nítida, o que torna o modelo GM mais adequado para representar ambas as situações extremas.

A comparação dos modelos de núcleo não reagido (SCM) e de grão (GM) para uma simples reação foi aplicada para a reação de redução da hematita para magnetita, através da aplicação da equação de Arrhenius (Tabela 1). Considerando os parâmetros cinéticos propostos por Valipour et al. (2006), essa reação é considerada relativamente mais rápida dentre as três reações de redução que ocorrem consecutivamente na pelota de minério de ferro na temperatura estudada (hematita \rightarrow magnetita \rightarrow wustita \rightarrow ferro). Nesse caso específico, a velocidade de reação é consideravelmente rápida (módulo de Thiele entre ordens de grandeza 10^4 e 10^5). Dessa forma, os modelos SCM e GM apresentam proximidades de resultados.

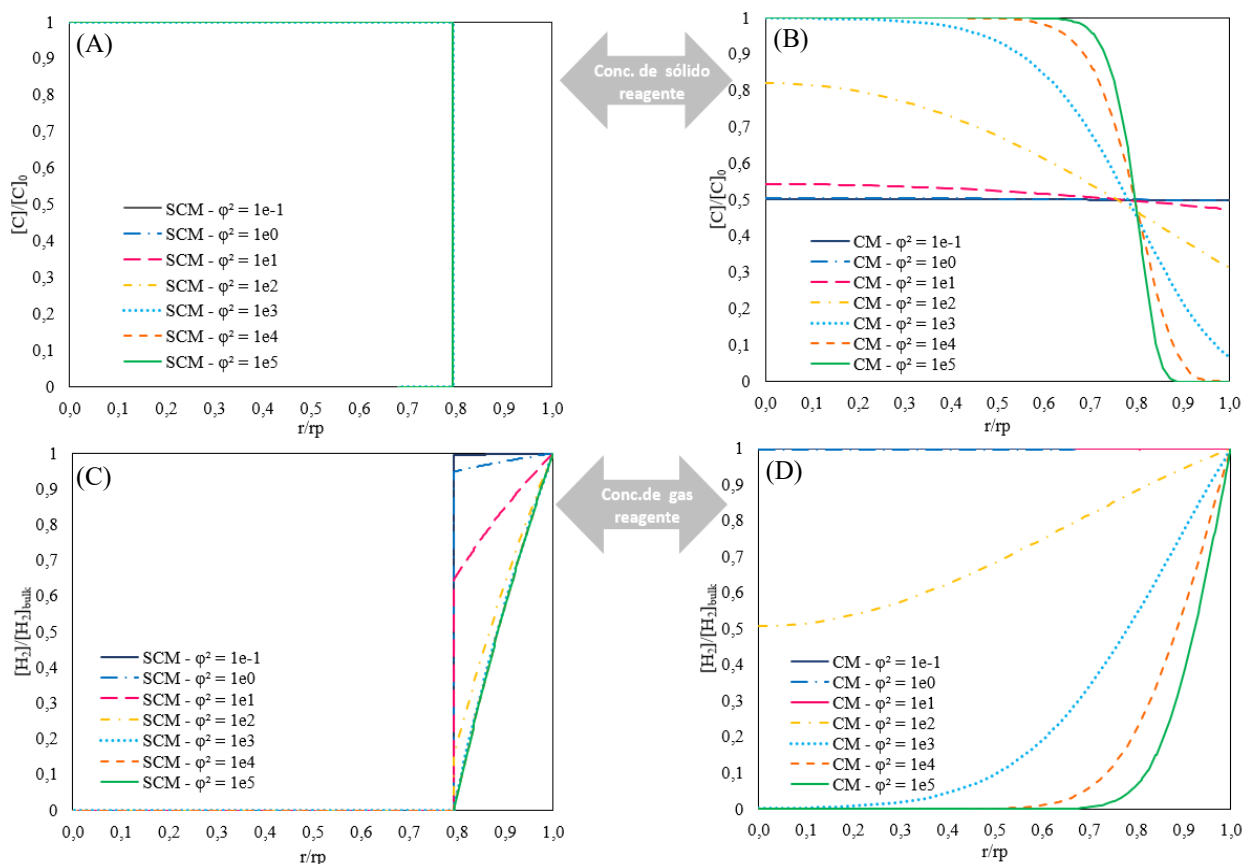


Figura 1. Concentrações radiais previstas para: (A) Sólido reagente através de SCM; (B) Sólido reagente através de GM; (C) Gás reagente através de SCM; (D) Gás reagente através de GM.

Os perfis da conversão da hematita em função do tempo de reação estão mostrados na Figura 2, os quais demonstram comportamentos bastante próximos. No entanto, conforme se avalia adiante, os modelos relatam discrepâncias quanto a representação das concentrações sólidas e gasosas ao longo da pelota.

A Figura 3 ilustra os resultados em 2D da concentração de hematita e magnetita, usando o modelo SCM. Observa-se que a interface reacional nítida definida como condição de contorno avança conforme a reação progride e, consequentemente nas duas regiões de sólidos separadas, a concentração local de hematita e magnetita é constante.

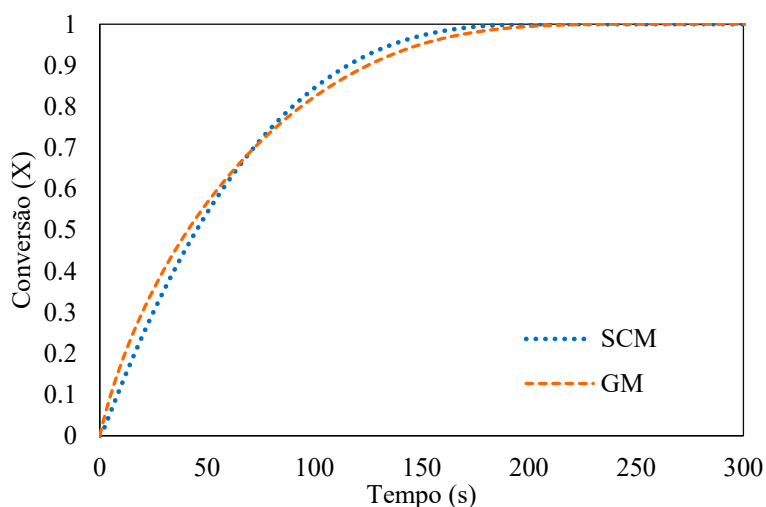


Figura 2. Perfil da conversão da hematita a magnetita em função do tempo dos modelos SCM e CM, adotando-se os parâmetros da Tabela 1.

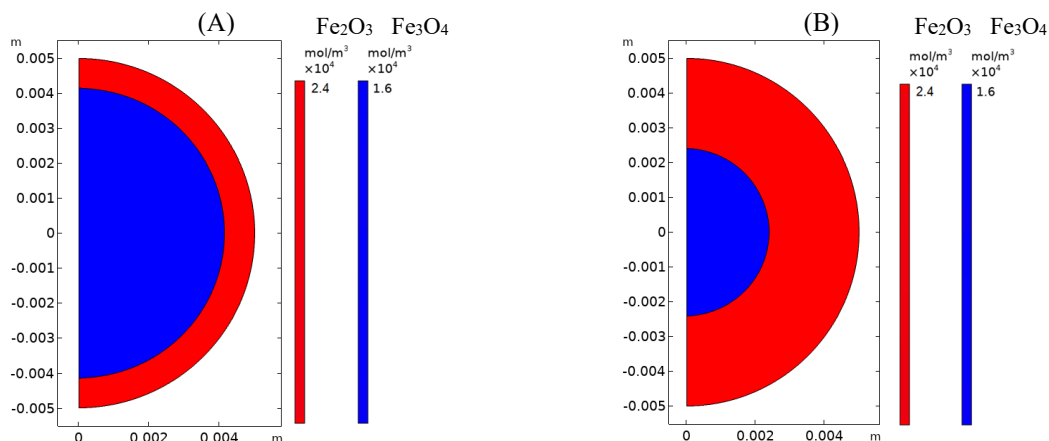


Figura 3. Modelo SCM. Perfil de concentração em mol/m³ de Fe₂O₃ (azul) e de Fe₃O₄ (vermelho) nos tempos de (A) X = 0,50 em t = 55 s; (B) X = 0,90 em t = 170 s.

Como os gases apenas se difundem na casca de sólido formado no modelo SCM, as Figuras 4A e 4B representam as concentrações de hidrogênio e água ao longo do raio até a interface do núcleo não-reagido. O

perfil do gás hidrogênio na Figura 4C indica um perfil específico para cada tempo de reação, estendendo-se até uma determinada posição radial no interior da pelota.

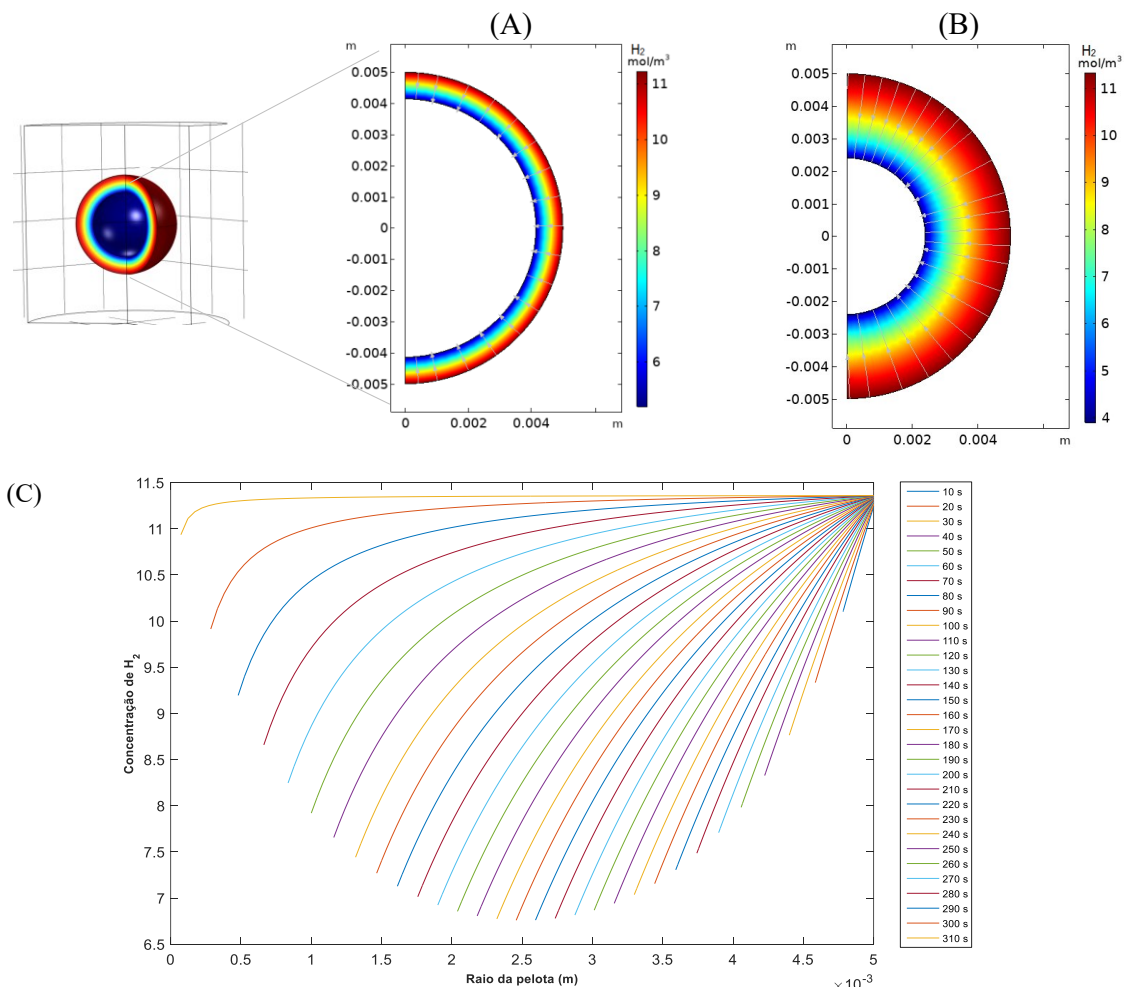


Figura 4. Modelo SCM com 1 reação. Perfil de concentração em mol/m³ de H₂ ao longo do raio da pelota em X = 0,50 em t = 55 s; (B) X = 0,90 em t = 170 s. (C) Perfil de concentração em mol/m³ de H₂ ao longo do raio da pelota de 10 em 10 s.

A Figura 5 mostra os resultados em 2D para o modelo GM. Nesse caso, o modelo possibilita prever que a pelota é porosa e, conseqüentemente um gradiente de concentração é visualizado entre o sólido reagido e não reagido ao longo da pelota. As concentrações de hematita em função do raio da pelota em diferentes tempos reacionais são caracterizadas por funções

contínuas e não em funções degrau, como no SCM. Adicionalmente, em contraste com o modelo SCM, a Figura 6 mostra o perfil de concentração de gases, os quais se difundem por toda a pelota. Uma vez considerado estado não-estacionário, a concentração radial de H_2 ao longo da pelota é transiente.

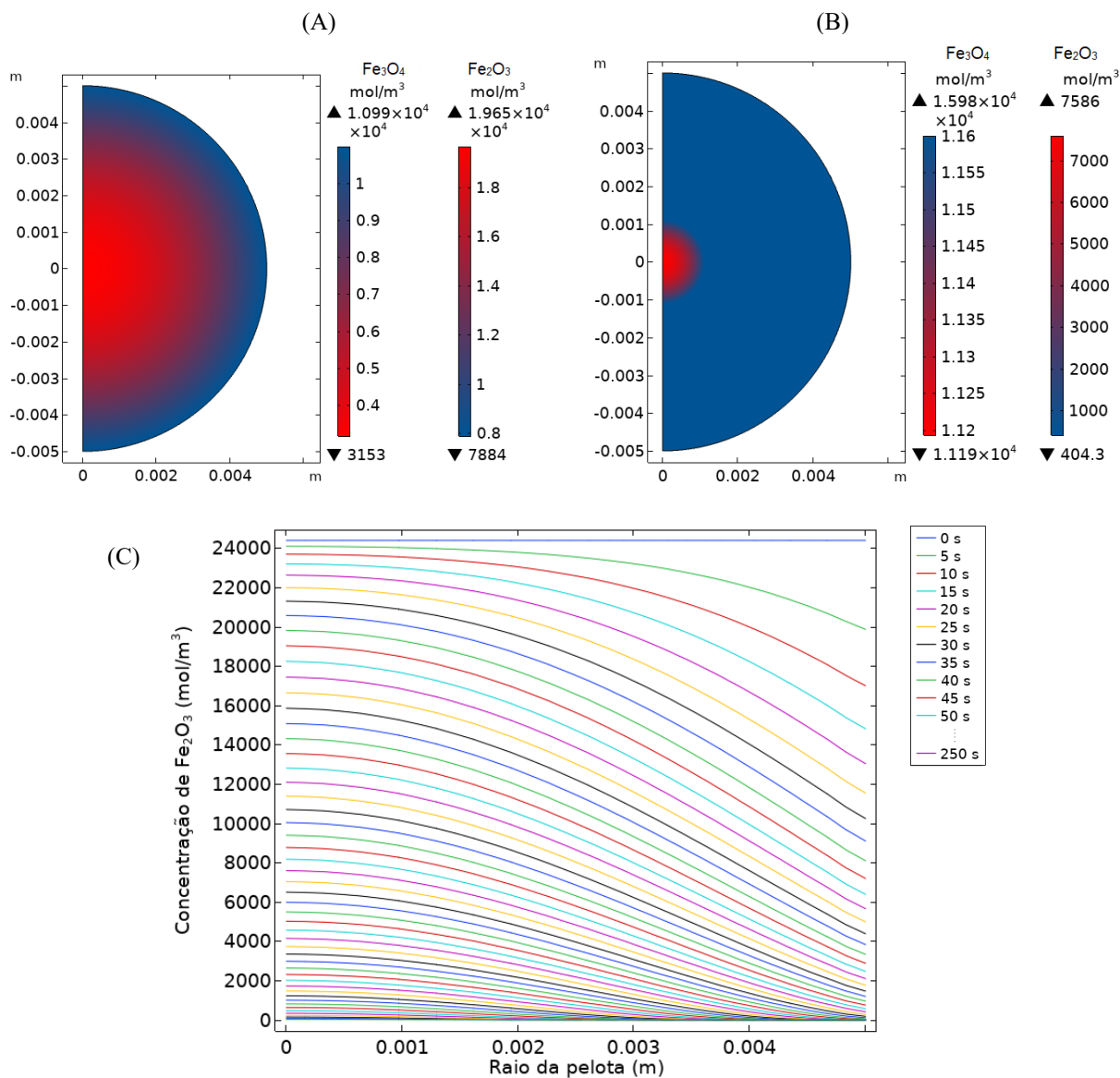


Figura 5. Modelo Contínuo. Modelo SCM. Perfil de concentração em mol/m^3 de Fe_2O_3 (azul) e de Fe_3O_4 (vermelho) nas condições de (A) $X = 0,50$ em $t = 51$ s; (B) $X = 0,90$ em $t = 125$ s. (D) Perfil de concentração de hematita de 0 a 250 s, com intervalos de 10 em 10s.

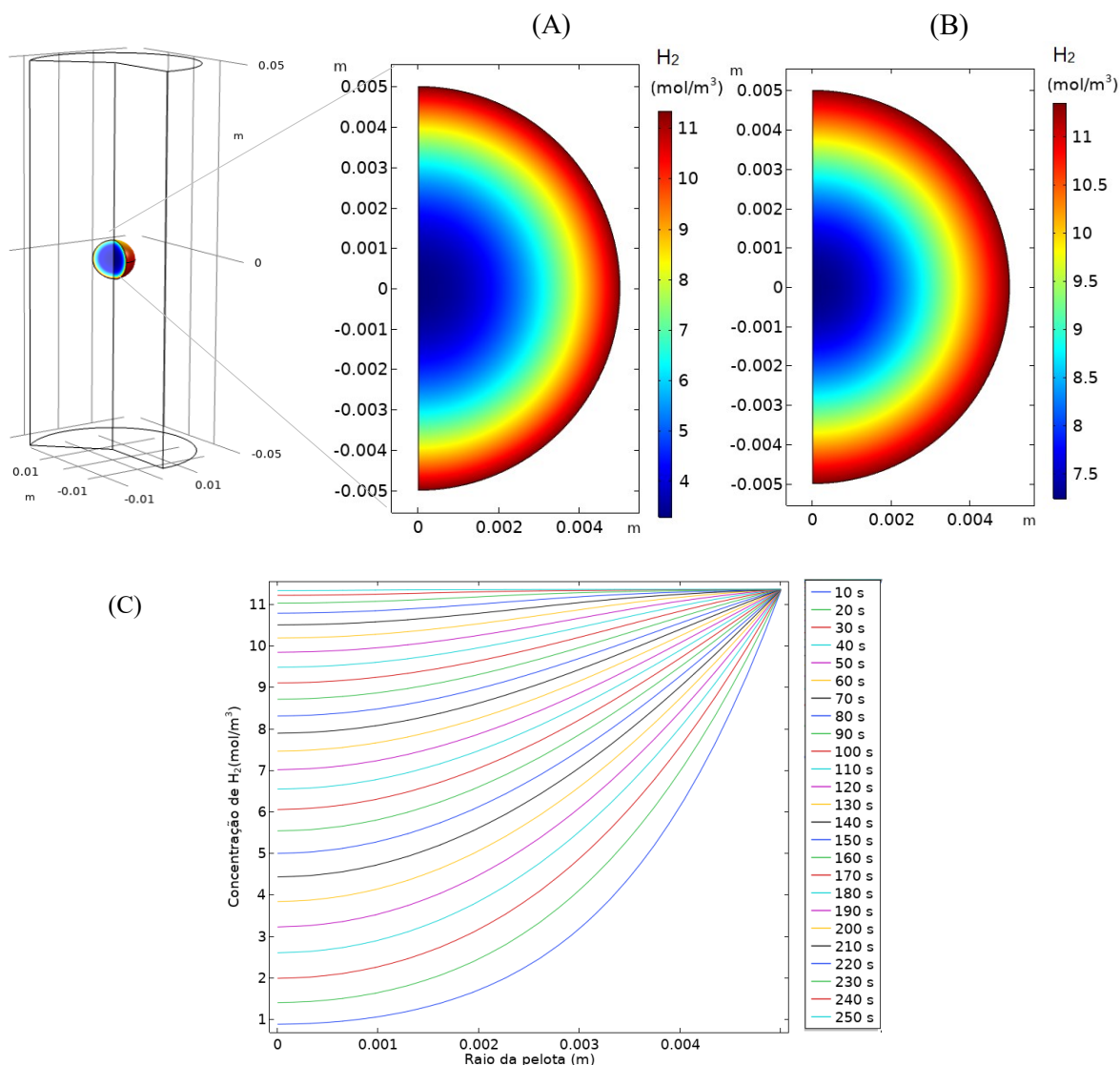


Figura 6. Modelo Contínuo. Perfil de concentração e sentido dos difusão dos gases ao longo do raio da pelota nas condições de (A) $X = 0,50$ em $t = 51$ s; (B) $X = 0,90$ em $t = 125$ s. (C) Perfil de difusão de H_2 ao longo do raio em diferentes tempos.

No modelo SCM, supõe-se que o fator limitante do processo é a difusão e o gás é totalmente consumido na interface reacional antes de alcançar o núcleo da pelota. Por outro lado, no modelo GM, o gás se difunde até o núcleo no qual a cinética da reação pode desempenhar o papel limitante. No entanto, para avaliações mais específicas das transformações estruturais sólidas no interior de pelotas porosas em função do tempo, o modelo de grão possibilita uma representação mais realística do processo, uma vez que as interfaces nítidas de reações não são observadas nesses casos (Kazemi et al., 2013; Spreitzer e Schenk, 2019).

Portanto, a aplicação do modelo GM caracteriza-se uma forma mais abrangente de representar as

mudanças espaciais que ocorrem ao longo do raio da pelota durante o processo reacional em pelotas porosas de hematita, mesmo se os resultados do perfil de concentração em função do tempo para os dois modelos sejam similares.

CONCLUSÃO

Os modelos matemáticos em 2D descritos neste estudo avaliaram e compararam a capacidade preditiva dos modelos SCM e GM, possibilitando acompanhar as transformações sólidas ao longo do raio da pelota e durante tempo de redução da hematita. O modelo de grão indica uma predição mais precisa do processo em relação às concentrações ao longo do raio da pelota, embora a solução numérica seja mais complexa. Essa

descrição mais detalhada em 2D possibilita sua posterior extensão para avaliar o efeito de múltiplas pelotas em escala de reator e prever as heterogeneidades existentes no interior da pelota.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro proporcionado pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) – Processo 2019/05840-3 e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) – Processo 167470/2018-3.

NOMENCLATURA

Notação	Descrição	Unidades
$C_{i,bulk}$	Concentração da espécie i no bulk do reator	mol m^{-3}
$C_{i,0}$	Concentração inicial do composto i	mol m^{-3}
C_i	Concentração da espécie i	mol m^{-3}
$D_{eff,i}$	Difusividade efetiva da espécie i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_i	Difusividade da espécie i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
H	Hematita	–
kg	Coefficiente de transferência de massa	m s^{-1}
k_1	Constante cinética da reação da hematita a magnetita	m s^{-1}
M	Magnetita	–
P	Pressão	Pa
r	Posição radial da pelota	m
\bar{R}	Constante universal dos gases	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
r_p	Raio da pelota	m
r_g	Posição radial do grão	m
r_c	raio da interface nítica	m
R_1	Reação da hematita a magnetita	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_p	Raio da pelota	m
t	tempo	s
T	Temperatura	K
x	Fração volumétrica local de sólido	–
X	Fração volumétrica de sólido na pelota	–
ε	Porosidade do sólido	–
ρ_p	Densidade inicial de Fe_2O_3 na pelota	kg m^{-3}
τ	Tortuosidade da pelota	–

REFERÊNCIAS

AKIYAMA, T.; OHTA, H.; TAKAHASHI, R.; WASEDA, Y.; YAGI, J. Measurement and Modeling of Thermal Conductivity for Dense Iron Oxide and Porous Iron Ore Agglomerates in Stepwise Reduction. **ISIJ International**, v. 32, n. 7, p. 829–837, 1992.

ARABI, S.; RAFSANJANI, H. H. Modeling and Simulation of Noncatalytic Gas-Solid Reaction in a Moving Bed Reactor. **Chemical Product and process Modeling**, v. 3, p. 1-29, 2008.

BIRD, R. B.; STEWART, E. W.; LIGHTFOOT, N. E. **Transport Phenomena**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

EUROPEAN COMMISSION. **Energy efficiency and CO₂ reduction in the iron and steel industry**, 2019. Disponível em: <<http://setis.ec.europa.eu/technologies/energy-intensive-industries/energy-efficiency-and-co2-reduction-iron-steel-industry>>. Acesso em: 27 jan. 2021.

KAZEMI, M.; POUR, M. S.; SICHEN, D. Experimental and Modeling Study on Reduction of Hematite Pellets by Hydrogen Gas. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 2, p. 1114–1122, 2017.

MELCHIORI, T.; CANU, P. Improving the Quantitative Description of Reacting Porous Solids: Critical Analysis of the Shrinking Core Model by Comparison to the Generalized Grain Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 22, p. 8980–8995, 2014.

MIDREX. **World DRI Production Exceeds 108M Tons in 2019**. Disponível em: <<https://www.midrex.com/insight/world-dri-production-exceeds-108m-tons-in-2019/>>. Acesso em: 27 jan. 2021.

NEGRI, E. D.; ALFANO, O. M.; CHIOVETTA, M. G. Direct reduction of hematite in a moving-bed reactor. Analysis of the water gas shift reaction effects on the reactor behavior. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 3, p. 474–482, 1991.

NIKSIAR, A.; RAHIMI, A. A study on deviation of noncatalytic gas–solid reaction models due to heat effects and changing of solid structure. **Powder Technology**, v. 193, n. 1, p. 101–109, 2009.

PARISI, D. R.; LABORDE, M. A. Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore. **Chemical Engineering Journal**, v. 104, n. 1–3, p. 35–43, 2004.

PARK, J. Y.; LEVENSPIEL, O. The crackling core model for the reaction of solid particles. **Chemical**

Engineering Science, v. 30, n. 10, p. 1207–1214, 1975.

RAMACHANDRAN, P. R.; SMITH, J. M. Effect of sintering and porosity changes on the rate of gas-solid reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 14, p. 137–146, 1977.

SPREITZER, D.; SCHENK, J. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. **steel research international**, v. 90, n. 10, p. 1900108, 2019.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II. **Chemical Engineering Science**, v. 26, n. 11, p. 1901–1913, 1971.

VALIPOUR, M. S.; MOTAMED HASHEMI, M. Y.; SABOOHI, Y. Mathematical modeling of the reaction in an iron ore pellet using a mixture of hydrogen, water vapor, carbon monoxide and carbon dioxide: an isothermal study. **Advanced Powder Technology**, v. 17, n. 3, p. 277–295, 2006.