ANÁLISE DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NECESSÁRIO PARA O AQUECIMENTO, REDUÇÃO E FUSÃO DE PARTÍCULAS DE RESÍDUO FINO NO REATOR VERTICAL PROPOSTO PELA PANMOL¹

Esly Ferreira da Costa Junior², Evandro Fior Godoy³, Andréa Oliveira Souza da Costa⁴

Resumo

A empresa Panmol propõe um equipamento para redução de diversos tipos de resíduos finos do processo siderúrgico. Parte deste equipamento consiste num reator vertical onde se deseja que ocorra, além da queima do combustível e geração da atmosfera redutora, o aquecimento, a redução e a fusão das partículas de resíduo. No presente trabalho, analisa-se se o tempo de residência neste reator é suficiente para que estas etapas sejam concluídas. Para a desejada análise, o problema de condução de calor na partícula é adimensionalizado e resolvido analiticamente. As considerações adotadas são: as partículas de resíduo não se aglomeram no reator; o tempo de residência destas é igual ao da mistura gasosa; a etapa limitante do processo é a condução de calor na partícula, sendo a resistência à transferência de massa desprezível; a temperatura da superfície da partícula é praticamente igual à da mistura gasosa, pois na temperatura de operação a radiação térmica é o principal mecanismo de transmissão de calor fluido-partícula. Na simulação do problema, foi utilizada a situação mais adversa. Esta consiste na partícula de óxido com o maior diâmetro e com o menor valor apresentado para a condutibilidade térmica do material na faixa de temperatura estudada. Foi utilizado um pseudo-valor para o calor sensível que engloba a energia necessária para o aquecimento, redução e fusão de cada material em questão. Os perfis adimensionais de temperatura no interior da partícula indicam que o tempo de residência no reator é suficiente para a redução e fusão dos principais óxidos em estudo.

Palavras-chave: Redução; Simulação dinâmica; Condução de calor e solução analítica.

 $^{1-60^{\}circ}$ Congresso anual da ABM, 2005 – Seminário Recuperação e Tratamento de Rejeitos. 25 a 28 de julho, Belo Horizonte.

^{2 –} Curso de Engenharia de Materiais e Curso de Mestrado em Engenharia Industrial – UnilesteMG, Doutor em Engenharia Química.

^{3 –} Sócio Gerente da Panmol, Engenheiro de Materiais.

^{4 –} Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental e Curso de Mestrado em Engenharia Industrial – UnilesteMG, Doutora em Engenharia Química.

INTRODUÇÃO

A composição química dos resíduos finos oriundos de empresas siderúrgicas é extremamente variada. Além de carbono, óxidos e sílica, os mesmos podem apresentar uma porcentagem de metal já reduzido. Este material previamente reduzido pode ser analisado como um problema já eliminado, quando um processo para a redução destes finos é considerado. Mais além, em termos cinéticos a elevada área específica (devido à baixa granulometria) pode contribuir na eficiência do processo.

Uma proposta de reciclagem destes resíduos finos está sendo analisada pela empresa Panmol. Dentro do processo estudado, há um reator vertical onde se deseja que as partículas de resíduo, alimentadas continuamente na parte superior do equipamento, sejam aquecidas, reduzidas e fundidas antes de atingirem a parte inferior do mesmo. Os combustíveis e comburentes alimentados promovem a atmosfera redutora necessária e uma temperatura extremamente elevada.

O presente trabalho tem como objetivo analisar se o tempo de residência das partículas no interior do reator vertical é suficiente para que ocorram o aquecimento, a redução e a fusão das mesmas. Nesta análise são adotadas as seguintes considerações iniciais:

- O tempo de residência das partículas no interior do equipamento é idêntico ao da mistura gasosa. Esta consideração é justificada pela baixa granulometria do resíduo e pela alta velocidade descendente da mistura gasosa.
- As partículas de resíduo não irão se aglomerar no interior do equipamento. Esta informação foi fornecida pelo corpo técnico da Panmol.
- A etapa limitante do processo é a condução de calor no interior das partículas. Conforme já apresentado, a temperatura no interior do equipamento é extremamente elevada, sendo que o principal mecanismo de transmissão de calor fluido-partícula é a radiação. Desta forma, a temperatura na superfície das partículas é considerada idêntica à temperatura do gás. Mais além, devido à elevada superfície específica e à alta temperatura, as resistências das etapas de reação e de transferência de massa foram consideradas desprezíveis se comparadas com a resistência à condução de calor.

METODOLOGIA

Como o objetivo é determinar se o tempo de residência das partículas no reator é suficiente para que os fenômenos citados anteriormente ocorram, foi considerada na análise a situação mais adversa em termos energéticos. Esta consiste de uma partícula composta apenas por óxido e com o maior diâmetro apresentado pelas partículas de resíduo. Ressalta-se que durante a redução do óxido na partícula há uma diminuição do volume da mesma, já que o metal formado apresenta, além de uma densidade superior à do óxido, uma massa menor (devido à perda do oxigênio). Desta forma, a redução do óxido favorece a condução de calor já, que há uma diminuição do raio da partícula e o metal formado apresenta condutividade térmica superior à do óxido. Mais além, a formação de outros compostos, diferentes do metal reduzido, por reações paralelas à redução (por exemplo, carbonetos de cromo no caso da análise do óxido de cromo) irá reduzir a eficiência de redução, mas não aumenta a quantidade de energia gasta no

processo. Assim, a formação de outros compostos, diferentes do metal reduzido, é desconsiderada na análise.

A simulação do processo de condução considerando-se a diminuição do volume da partícula e as variações das propriedades do material (pela reação de redução, pela mudança de fase e pelo aumento da temperatura) exigiria um procedimento numérico de discretização do domínio (a partícula), sendo que a malha gerada deveria acompanhar a redução do volume. Como o objetivo do presente estudo é analisar a situação mais adversa possível, desprezou-se a variação do volume (que conforme discutido favorece a condução de calor) e utilizou-se o menor valor de condutividade térmica do óxido em toda a faixa de temperatura utilizada.

A reação de redução é endotérmica e absorve calor da partícula enquanto se processa, sendo que o mesmo pode ser afirmado com relação à fusão. Para computar este consumo de calor devido à reação de redução e à fusão, foi utilizado um pseudovalor médio de calor específico da partícula que considera não somente o calor sensível, mas também a energia gasta na reação de redução e na fusão. Desta forma as propriedades da partícula durante o processo são tidas como constantes, o que facilita a resolução do modelo. Ressalta-se, entretanto, que como o interesse é na condição mais adversa possível, esta consideração não prejudica a análise.

A equação da condução de calor em regime transiente, num corpo de propriedades constantes e com simetria radial em coordenadas esféricas, é apresentada na Equação (1) (PERRY, 1999, p. 5-10):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c\rho} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{q}{c\rho} \tag{1}$$

onde T é a temperatura (°C), t é o tempo (s), k a condutividade térmica (W/mK), c é o calor específico (J/kgK), ρ é a densidade (kg/m³), r é a coordenada radial (m) e q´ é a taxa de geração de calor por unidade de massa (J/skg).

As condições de contorno e inicial do problema são:

$$\mathsf{T}(\mathsf{r},0) = \mathsf{T}_0 \tag{2}$$

$$T(R,t) = T_S \tag{3}$$

onde T_0 é a temperatura inicial da partícula (antes de entrar no reator), T_S é a temperatura da superfície da partícula (considerada igual à temperatura da mistura gasosa) e R é o raio da partícula (maior valor para o resíduo analisado).

Como o valor do calor específico empregado já considera os calores de reação e de fusão, o valor de q' no problema aqui enfocado é nulo. Para facilitar a construção da solução analítica e para evitar a divulgação dos dados de projeto da Panmol, a equação foi normalizada utilizando-se a seguintes relações.

$$y = \frac{r}{R} \tag{4}$$

$$U = \frac{T - T_S}{T_0 - T_S} \tag{5}$$

$$\theta = \frac{kt}{c\rho R^2} \tag{6}$$

Observa-se, na Equação (5) que a normalização empregada para a temperatura faz com que o valor mínimo de U ocorra quando a temperatura é máxima (igual à T_S). Este procedimento de normalização é utilizado por razões matemáticas (com o objetivo de facilitar a inserção da condição de contorno na solução). Claramente esta normalização não favorece a visualização dos resultados, sendo que na apresentação dos mesmos, é empregada a variável (1 - U).

Utilizando-se as coordenadas espacial e temporal normalizadas (y e θ respectivamente) e a temperatura adimensional, U, a Equação da condução de calor (1), após algumas manipulações é reduzida à equação (7):

$$\frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial \mathbf{y}^2} + \frac{2}{\mathbf{y}} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{\theta}} \tag{7}$$

Esta equação (7) pode ser resolvida analiticamente pelo método de separação de variáveis (ZILL e CULLEN, 2001, p.243), sendo sua solução apresentada na Equação (8):

$$U(y,\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n\pi} \exp\left(-n^2 \pi^2 \theta\right) \sin(n\pi y) \right]$$
 (8)

No presente trabalho são analisadas as simulações para os óxidos Cr_2O_3 e para o Fe_2O_3 . Na Tabela 1 são apresentados os valores utilizados de condutividade térmica e densidade destes óxidos.

Tabela 1. Valores de k e □ dos óxidos empregados na simulação.

Óxido	k (W/mK)	ρ (kg/m³)
Cr ₂ O ₃	9,99 a 32,94	5210
	(Shackelford e Alexander, p.50-52)	(Shackelford e Alexander, p.50-52)
Fe ₂ O ₃	12,552	5240
	(Marsh, A. e Raines, C., 2004)	(Marsh, A. e Raines, C., 2004)

Além dos valores apresentados na Tabela 1, são necessários para a simulação o valor do tempo de residência no reator e o pseudovalor do calor específico do óxido (que engloba os calores de redução e fusão). Com o intuito de não divulgar os dados de projeto da Panmol, estes dois valores serão agrupados e divulgados na coordenada temporal adimensional θ .

Conforme já discutido, a resistência à transferência de massa é considerada desprezível e desta forma o monóxido de carbono na temperatura da mistura gasosa difunde para o interior da partícula, entra em contato com o óxido e reage produzindo dióxido de carbono e o metal, que posteriormente deve ser fundido. O dióxido de carbono difunde para o exterior da partícula e considerou-se que o mesmo deixa a mesma na temperatura da mistura gasosa (igual à da superfície da partícula). Desta forma, se a partícula sofrer todas as etapas necessárias, ter-se-á as seguintes transformações globais para cada um dos óxidos:

$$Cr_2O_3(s, T_0) + 3CO(g, T_S) \rightarrow 2Cr(I, T_S) + 3CO_2(g, T_S)$$
 (9)
 $Fe_2O_3(s, T_0) + 3CO(g, T_S) \rightarrow 2Fe(I, T_S) + 3CO_2(g, T_S)$ (10)

Com base nesta transformação global, a variação de entalpia global (ΔH_{global}) em base molar de óxido é dado por:

$$\Delta H_{global} = 2H_{metal}(I, T_S) + 3H_{CO2}(g, T_S) - H_{oxido}(s, T_0) - 3H_{CO}(g, T_S)$$
(11)

A partir do valor da energia global gasta por um mol de óxido na partícula, é possível determinar o pseudovalor do calor específico do óxido, conforme explicitado na equação (12).

$$c = \frac{\Delta H_{global}}{M_{\acute{o}xido}(T_S - T_0)} \tag{12}$$

onde M_{óxido} é a massa molar do óxido analisado.

Para a determinação das entalpias do óxido, do metal e dos gases, utilizadas na Equação (11), foram empregados os dados de $\Delta H_{formação}$ do óxido, metal e gases, $\Delta H_{fusão}$ do metal e os calores específicos do metal e dos gases (NIST Chemistry WebBook, 2004).

Tendo-se o valor de todos os parâmetros, a equação (8) é resolvida neste estudo para os dois óxidos, utilizando-se diversos valores das coordenadas temporal e radial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução analítica apresentada na Equação (8) converge rapidamente, com poucos termos, devido à exponencial com o argumento negativo, cujo módulo cresce com o quadrado do índice do termo. Desta forma, são empregados vinte termos nas simulações deste trabalho. Ressalta-se que este valor é mais do que suficiente, já que o valor do último termo em todas as simulações realizadas já é inferior à precisão da máquina.

Os valores calculados do tempo de residência adimensional para a partícula de Cr_2O_3 e de Fe_2O_3 no reator, são apresentados na Tabela 2. Ressalta-se, que este tempo adimensional, engloba não somente o tempo de residência no reator, como também a temperatura de operação, já que a mesma é utilizada no cômputo de do pseudo valor do calor específico, conforme Equações (6), (11) e (12).

Tabela 2. Valores calculados do tempo de residência adimensional da partícula de óxido no reator.

Óxido	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
θ (-)	2,833	11,826

Na Figura 1 são apresentados os perfis temperatura adimensional (1-U) com o raio adimensional (y) de uma partícula de Cr_2O_3 após algumas frações do tempo de residência apresentado na Tabela 2.

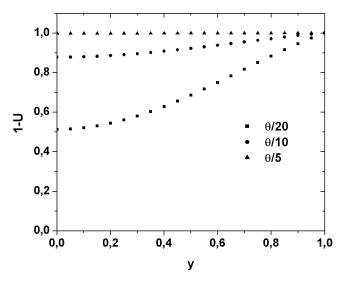


Figura 1. Perfil adimensional de temperatura no interior da partícula de Cr_2O_3 ao final de um vigésimo, de um décimo e de um quinto do valor do tempo de residência no reator (\square = 2,833).

Verifica-se nesta Figura 1 que, depois de um quinto do tempo de residência no reator, a temperatura no interior da partícula (y = 0) já é em termos práticos idêntica à temperatura da mistura gasosa. Isto significa que a quantidade de calor conduzido nesta fração do tempo de residência é suficiente para o aquecimento, redução e fusão de uma partícula de Cr_2O_3 . Os resultados para a partícula de Fe_2O_3 são apresentados na Figura 2.

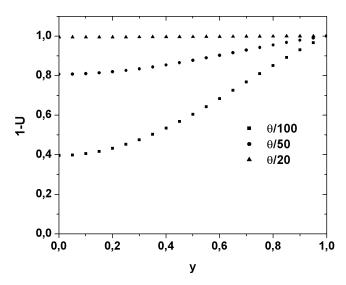


Figura 2. Perfil adimensional de temperatura no interior da partícula de Fe_2O_3 ao final de um centésimo, de um quinquagésimo e de um vigésimo do valor do tempo de residência no reator (θ = 11,826).

Observa-se, nesta Figura 2, que o tempo necessário para o aquecimento, redução e fusão da partícula de Fe_2O_3 é inferior ao da partícula de Cr_2O_3 . Depois de decorrido

apenas um vigésimo do tempo de residência da partícula no reator, esta já teria sofrido todas as etapas necessárias.

CONCLUSÕES

A metodologia proposta neste trabalho possibilitou o uso da solução analítica da equação da condução de calor, numa partícula esférica com propriedades constantes, na simulação das etapas de aquecimento, redução e fusão de uma partícula de resíduo no interior do reator vertical proposto pela Panmol, na situação mais adversa possível. A principal consideração adotada é que a condução de calor no interior da partícula é a etapa limitante na realização destas transformações.

Os resultados indicam que o tempo de residência no interior do reator é suficiente para a redução e fusão de partículas puras de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 . A mesma análise realizada com os outros óxidos de interesse presentes no resíduo forneceu resultados semelhantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro da Panmol e do UnilesteMG para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MARSH, A. e RAINES, C. Materials Properties. Disponível em http://www.squ1.com/index.php?http://www.squ1.com/materials/properties.html Acesso em 30 nov. 2004.
- 2 NIST Chemistry WebBook. Disponível em < http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html Acesso em 30 nov. 2004.
- 3 PERRY, R. H., Perry's Chemical Handbook, 7rd Ed., McGraw-Hill, 1999.
- 4 SHACKELFORD, J. F. e ALEXANDER, W. CRC Materials Science and Engineering Handbook, 3rd Ed., CRC Press, 2001.
- 5 ZILL, D. G. e CULLEN, M. R. Equações Diferenciais Volume 2. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2001.

ANALYSIS OF THE RESIDENCE TIME IN THE VERTICAL REACTOR PROPOSED BY PANMOL IN ORDER TO HEAT, TO REDUCE AND TO SMELT SMALL PARTICLES OF RESIDUAL

Esly Ferreira da Costa Junior Evandro Fior Godoy Andréa Oliveira Souza da Costa

Abstract

Panmol Company proposes equipment for the reduction of several types of fine metallurgic residues. A part of this equipment consists in a vertical reactor where must happen, besides the fuel combustion and reductional atmosphere formation, the heating, reduction and fusion of the residual particles. In the present work, it is analyzed if the residence time in this reactor is enough to accomplish these particle transformations. For this, the problem of heat conduction in the particle is normalized and analytically solved. The used considerations are: the residue particles do not agglomerate in the reactor; the residence time of these particles is the same of the gaseous mixture one; the most slow phenomenon in the process is the heat conduction in the particle, while the mass transference resistance is null; the particle surface temperature is practically equal to the gaseous mixture temperature (the thermal radiation is the main mechanism of fluid-particle heat transmission in the operation temperature). The most adverse condition is used in the simulation. This condition consists in the oxide particle with the largest diameter and with the smallest value of the thermal conductivity in the studied temperature range. A pseudo-value of the heat capacity is used. This value includes the necessary energy for the heating, reduction and fusion of each material. The normalized temperature profiles inside the particle indicate that the residence time in the reactor is enough for the reduction and fusion of the studied oxides.

Key-words: Reduction; Dynamic simulation; Conduction of heat and analytic solution.