

CINÉTICA DE CARBURIZAÇÃO DO DRI EM FORNOS DE CUBA PARA REDUÇÃO DIRETA¹

Ferry Belisario Benique²

José Carlos D'Abreu³

Maurício Marcos Otaviano⁴

Helio Marques Kohler⁵

Resumo

Nos últimos anos esforços vêm sendo empreendidos no sentido de aumentar o conteúdo de carbono no ferro-esponja, com o intuito de utilizá-lo como fonte energética e como agente redutor dos óxidos residuais na operação dos Fornos Elétricos a Arco – FEA. O presente trabalho, fruto de um projeto cooperativo da Samarco Mineração SA com o Grupo de Siderurgia da PUC-Rio, apresenta os resultados dos experimentos que simularam as condições operacionais das três zonas internas de um forno de cuba para Redução Direta: Zonas de Redução, Transição e Arrefecimento, visando equacionar cineticamente o processo de carburização. Para tanto, em cada uma delas foi concebido um conjunto de experiências estatisticamente planejadas. Os experimentos, envolvendo a redução das pelotas e a carburização do DRI, utilizaram similaridades geométricas e fluidodinâmicas de escala. Adicionalmente, um método de análise química dos carbonos grafitico e cementítico foi empregado com sucesso. Como resultado principal, o presente trabalho gerou a possibilidade de ser possível, em função do tipo de pelota RD e das condições operacionais específicas do reator, prever o teor de carbono do ferro esponja em cada zona do forno. Por fim, concluiu-se que os equacionamentos cinéticos propostos permitem descrever satisfatoriamente a carburização, tanto em operações simuladas em bancada, como em operação industrial.

Palavras-chave: Redução direta; Forno de cuba; Carburização do DRI.

KINETIC OF DRI CARBURIZATION IN DIRECT REDUCTION SHAFT FURNACES

Abstract

In the last years technological efforts are being made to increase the carbon content in the sponge-iron (DRI), mainly aiming at its use as energy source and reducing agent for the residual oxides in the EAF operation. This work, result of a research cooperative program between SAMARCO and PUC-Rio University, presents the conclusions of laboratory scale tests. For these tests the shaft reactor was assumed to be divided in three zones: Reduction, Transition and Cooling. For each of these zones a set of experiments were designed in a way to permit kinetic measurements of the carburization. The experimental methodology, encompassing pellets reduction and carburization, employed gaseous mixtures similar to those present in the industrial processes obeying the scale fluid dynamic similarities. Additionally, a specific chemical analytical method was applied to distinguish between the graphitic and cementitic carbons. To conclude, the obtained kinetic equations permitted the description of the bench experiments, as well as industrial operations.

Keywords: Direct reduction; Shaft furnaces; DRI carburization.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

² Eng. Metalúrgico., Doutorando em Engenharia Metalúrgica e Materiais do DEMa /PUC-Rio.

³ Eng. Metalúrgico., DSc. Professor Associado, Coordenador Grupo Siderurgia do DEMa /PUC-Rio.

⁴ Eng. Metalúrgico, MSc., Especialista Técnico de Produto Sr – Gerência Geral de Marketing. Samarco Mineração S/A. Espírito Santo, Brasil.

⁵ Eng. Metalúrgico, PhD, Consultor do Grupo de Siderurgia do DEMa /PUC-Rio

1 INTRODUÇÃO

O alto custo da energia associada às pressões ambientais para a utilização, cada vez mais racional, dos recursos não renováveis, é o principal foco dos esforços tecnológicos que continuamente são empreendidos no sentido de otimizar o processo de produção de DRI (ferro esponja). Por esse motivo se objetiva o uso de menores quantidades de agentes redutores e combustíveis, assim como o aprimoramento dos processos com foco na obtenção de elevados níveis de produtividade e qualidade metalúrgica dos produtos.^(1,2) Em tal sentido é importante aumentar o conteúdo de carbono no ferro esponja, para que este seja usado como fonte energética e como agente redutor dos óxidos residuais nas etapas de fusão e refino no FEA.⁽³⁻⁵⁾

Com relação à este tema, alguns relevantes estudos referentes à taxa de deposição de carbono sobre superfícies de ferro metálico, usando misturas CO/CO₂, foram desenvolvidos com abordagens fenomenológicas. Entre eles destacam-se os trabalhos de Schenck e Maschlanka⁽⁶⁾ e Turkdogan e Vinters.⁽⁷⁾ Estes autores consideraram que a taxa na qual a deposição do carbono acontece é fortemente influenciada pela natureza da superfície do sólido (composição e acabamento superficial) e pelas eventuais impurezas contidas no gás.⁽⁸⁾ Por outro lado, Towhidi e Szekely,⁽⁹⁾ usando pelotas de hematita com baixa sílica em experiências usando misturas gasosas de CO, CO₂ e H₂, no intervalo de 500°C até 1.000°C, mostraram a ocorrência simultânea das reações responsáveis pela deposição de carbono e pelo processo de redução.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar experimentalmente a cinética de carburização em cada uma das tres zonas de um forno de cuba, de forma a subsidiar o futuro modelamento matemático dos processos de redução de pelotas RD ao longo do reator e a consequente carburização do ferro gerado.^(10,11)

2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas nos experimentos corresponderam a um tipo comercial de pelota RD (redução direta), com granulometria de 50% na faixa de -16,0 mm +12,5 mm e 50% na faixa de -12,5 mm + 10,0 mm.

Nos ensaios da zona de redução, 2.000 g de pelotas de minério de ferro foram carregadas dentro de uma retorta, que era posteriormente inserida num forno elétrico de resistência e acoplada à uma balança termogravimétrica. A amostra era então aquecida com nitrogênio até a temperatura desejada, quando se iniciavam as reações em condições isotérmicas (500°C e 900°C), usando misturas gasosas similares às industriais (H₂=53%; CO=32%; CO₂=6%; CH₄=4% e H₂O=5%). Finalizados os ensaios, as amostras reduzidas eram resfriadas em nitrogênio. Após cada ensaio realizava-se a análise química da amostra, pelo método da combustão e do ácido clorídrico, visando determinar o carbono total, o carbono grafitico e a cementita.

No caso da zona de redução (ZR) foram consideradas duas vazões para avaliar seu efeito sobre a carburização: 60 NL/min e 90 NL/min. Os demais parâmetros experimentais na zona de redução foram: 1,2 atm e 2,5 atm de pressão absoluta; fração carburante ($p_{CO}+p_{CH_4}$) / P_{Total} de 0,23 (gás de topo: H₂=39%; CO=19%; CO₂=15%, CH₄=4; H₂O=23%) e 0,37 (gás de sopro: H₂=53%; CO=32%; CO₂=3%, CH₄=5; H₂O=7%); e temperaturas de 500°C e 900°C.^(5,10)

Para simular a zona de transição foi feita outra série de experiências usando como amostras pelotas reduzidas que passaram inicialmente pelas condições da zona de redução. Em sequencia elas eram submetidas às condições reinantes na zona de transição: temperaturas de 300°C, 600°C, 700°C e 850°C e atmosfera de gás natural (CH₄=98,5% e CO₂=1,5%). Finalmente, as amostras eram analisadas quimicamente. A zona de arrefecimento, por sua vez, foi simulada com outra série de experiências usando como amostra pelotas reduzidas, que passaram previamente pelas condições da zona de redução e transição. Igualmente foram utilizados paramettros similares aos industriais: temperatura 600°C, 500/C e 250°C e composições gasosas daquela zona (gás misturado: H₂=10,3%; CO=1,5%; CO₂=0,8%; CH₄=78,2%; H₂O=4,1%; N₂=5,1% e gás *off-take*: H₂=11,8%; CO=1,7%; CO₂=0,8%; CH₄=71,1%; H₂O=9,2%; N₂=5,4%). Estas amostras eram, após os testes, também quimicamente analisadas.



Figura 1 – Ilustrações do desenvolvimento experimental.

3 RESULTADOS

3.1 Zona de Redução (ZR)

Os resultados dos ensaios correspondentes à zona de redução, para os tempos de 3,6 h; 2,7 h; 1,8 h; e 0,9 h, estão apresentados na Figura 2.

Visando ajustar matematicamente a carburização na zona de redução foi utilizada uma equação não linear envolvendo uma função transcendental. O modelo é semi-empírico e sua validade se baseia no ajuste com respeito aos resultados dos experimentos, e expresso pela equação (1):^(5,10)

$$(\%C) = A \left(1 - e^{-\frac{(t-t_{inc})}{\tau}} \right) \Leftrightarrow (\%C) + \tau \frac{d}{dt}(\%C) = A \quad \text{eq. (1)}$$

Onde: A : percentagem de carbono de saturação,
t_{inc} : tempo de incubação em horas
τ : fator de escala temporal, em horas
%C: percentagem de carbono no ferro esponja.

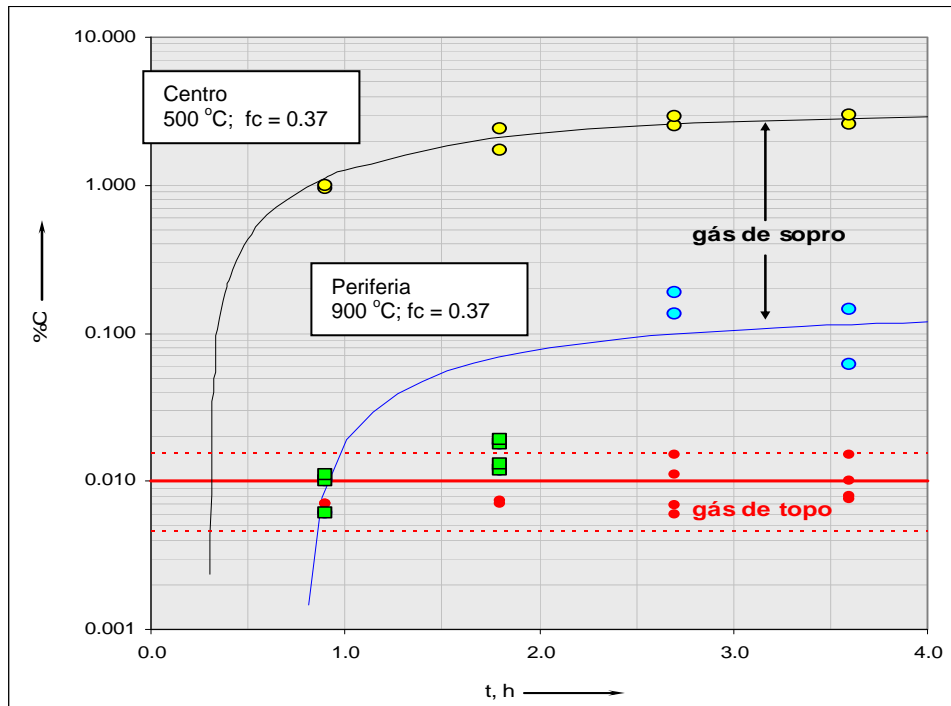


Figura 2 – Teor de carbono do DRI (%) em função do tempo (horas), para as condições dos gases de sopro e de topo da zona de redução.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos da carburização na zona de redução

τ	1,32	h
$t_{inc} (500\text{ }^{\circ}\text{C})$	0,30	
$t_{inc} (900\text{ }^{\circ}\text{C})$	0,80	
A (Q=60 NL/min, T=500 °C)	2,70	%
A (Q=90 NL/min, T=500 °C)	3,46	
A (Q=60 NL/min, T=900 °C)	0,10	
A (Q=90 NL/min, T=900 °C)	0,16	

O fator temporal τ mede uma escala de tempo dentro da qual os fenômenos de carburização transcorrem. Para 90 NL/min de vazão e temperatura de 500 °C, obteve-se o maior valor de “A”, isso significando que nessas condições o máximo teor de carbono no ferro esponja foi de 3,46%. Já a 900°C, com vazão de 60 NL/min, o fator de saturação de carbono foi 0,10 %.

3.2 Zona de Transição (ZT)

A carburização no intervalo de temperatura ensaiada de 300°C a 850°C na zona de transição ajustou-se a um comportamento exponencial de fluxo mássico, segundo a fórmula:

$$r_o = SJ(T) t^m \quad \text{eq. (2)}$$

como,

$$r_o = dC / dt \quad \text{eq. (3)}$$

então,

$$C = \int_0^t SJ(T) t^m dt \quad \text{eq. (4)}$$

onde: r_0 : taxa de carburização, em moles de C x h^{-1} .
 S : área superficial do DRI sob carburização, em m^2 .
 J : fluxo mássico das espécies carburizantes, por área, para a superfície do DRI, em moles de C x $m^{-2} \times t^{-1}$.
 C : carburização de DRI para um certo tempo t , em mol C.
 t : tempo de carburização na zona de transição, em horas, normalizado.
 Integrando a eq. (4) :

$$C = \frac{SJ(T)}{m+1} t^{m+1} \quad \text{eq. (5)}$$

Referenciando a carburização molar C como um percentual de carbono no DRI, chamando $n=m+1$ e rearranjando:

$$(\%C) = \{ P*SJ \} \times t^n \quad \text{eq. (6)}$$

onde: $\%C$: percentual de carburização no DRI para um certo tempo e temperatura.
 P^* : fator pré-exponencial dos parâmetros de carburização ou fator de proporcionalidade que converte o conteúdo molar de carbono da pelota em percentagem mássico de carbono, o qual depende do peso do DRI após carburização.

Dos dados experimentais da zona de transição, o termo P^*SJ relaciona-se com a expressão de Arrhenius, como segue:

$$P^*SJ = C_o = Z e^{-k/T} \Rightarrow (\%C) = Z e^{-k/T} t^n \quad \text{eq. (7)}$$

onde:

C_o : percentual referencial de carbono
 Z : fator de frequência, em h^{-1} .
 k : fator de sensibilidade térmica, em K.
 T : temperatura absoluta de carburização na zona de transição, em K.
 n : expoente da velocidade de carburização; $n \in [0,5 ; 1]$
 R : constante universal dos gases, em $J \times mole^{-1} \times K^{-1}$.

Os dados experimentais conduziram à obtenção dos valores: $Z = 1927$ e $k = 5,851$, com uma correlação r^2 de 0,99, como mostrados na tabela 4. Também, baseado na eq.(7) calculou-se uma energia de ativação aparente, determinada pela eq.(8), de 12,31 kJ/mol, consistente com uma cinética controlada por difusão.

$$E_a = k \times R \quad \text{eq. (8)}$$

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos obtidos para a carburização na zona de transição

$[\%C] = [C_o] \times t^n$	$Z \times 10^{-3}$	k	$E_a, \text{kJ/mol}$	r^2
$[C_o] = Z \times e^{-k/T}$	1.9272	5.851	12.31	0.989
$n \in [0,5 ; 1,0]$				

Na Figura 3 são apresentados os resultados experimentais obtidos para o teor de carbono total do DRI em função do tempo nas temperaturas ensaiadas. Verificou-se que o maior teor de carbono foi obtido para as temperaturas mais elevadas, o que está em acordo com Zhang e Ostrovski,⁽³⁾ ou seja, que o aumento da temperatura incrementa a taxa de carburização em atmosferas contendo metano.

Na Figura 4 apresenta-se a variação do coeficiente C_o do modelo em função do inverso da temperatura.

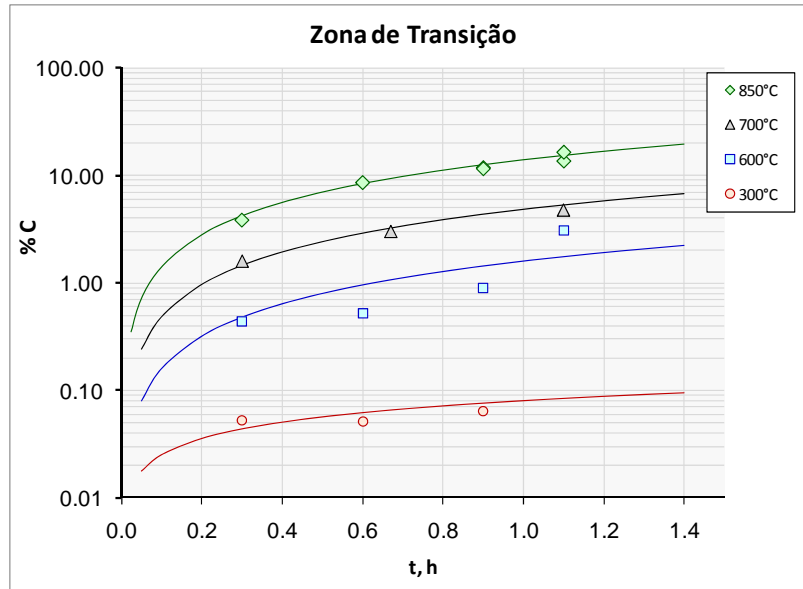


Figura 3 – Variação do carbono total no DRI em função da temperatura e do tempo para as condições experimentais na zona de transição.

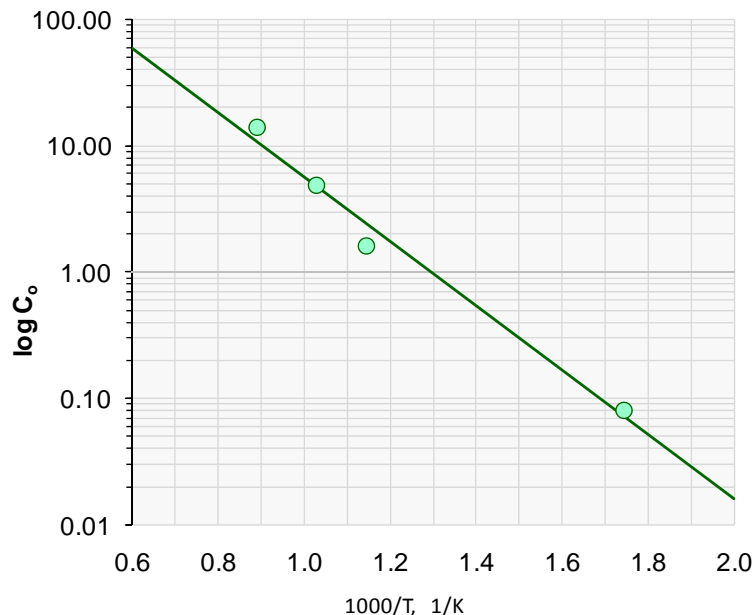


Figura 4 – Variação do coeficiente C_o com o inverso da temperatura para as condições experimentais na zona de transição.

3.3 Zona de Arrefecimento (ZA)

Na zona de arrefecimento, a carburização do DRI nas temperaturas de 250°C, 500°C e 600°C, assumiu uma taxa de reação de primeira ordem em relação ao carbono (C) no DRI, de acordo à seguinte equação cinética:

$$-dC / dt = k \Delta C \quad \text{eq. (9)}$$

Onde:

$$\Delta C = C - C_{ZT} \quad \text{eq. (10)}$$

Sendo que:

C : teor de carbono no DRI, em moles.

C_{ZT} : conteúdo de carbono no DRI vindo da zona de transição, em moles.

k : constante cinética, em h⁻¹.

Da equação (9), por transformação de variáveis, considerando que o conteúdo de carbono no DRI vindo da zona de transição (C_{ZT}), é determinado por um parâmetro (C_o), obtém-se:

$$(\%C)_t = (C_o) + I \times \exp\{-k t\} \quad \text{eq. (11)}$$

Onde: (%C)_t : carburização percentual ao tempo t na ZA,

(C_o) : carburização percentual inicial, (%).

I : constante de integração adimensional.

As figuras 5 e 6 mostram os resultados experimentais e a figura 7 a determinação da energia de ativação aparente. Na Tabela 5 estão listados os parâmetros cinéticos determinados.

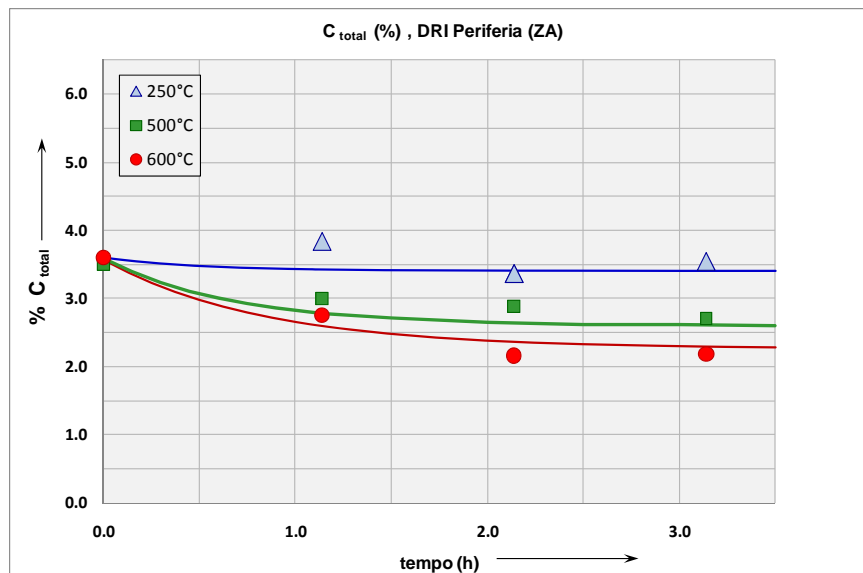


Figura 5 – Variação do teor de carbono total no DRI com o tempo para as condições de periferia da zona de arrefecimento nas temperaturas de 250°C, 500°C e 600°C.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos do teor de carbono total na carburização do DRI obtidos pelo modelo cinético na zona de arrefecimento

Coeficientes na eq. (11)	Periferia			Centro		
	250°C	500°C	600°C	250°C	500°C	600°C
C_o	3.4	2.6	2.26	3	2.8	2.5
l	0.2	1	1.3	0.05	0.2	0.5
$k, (h^{-1})$	2	1.5	1.2	2.3	1.7	1.3

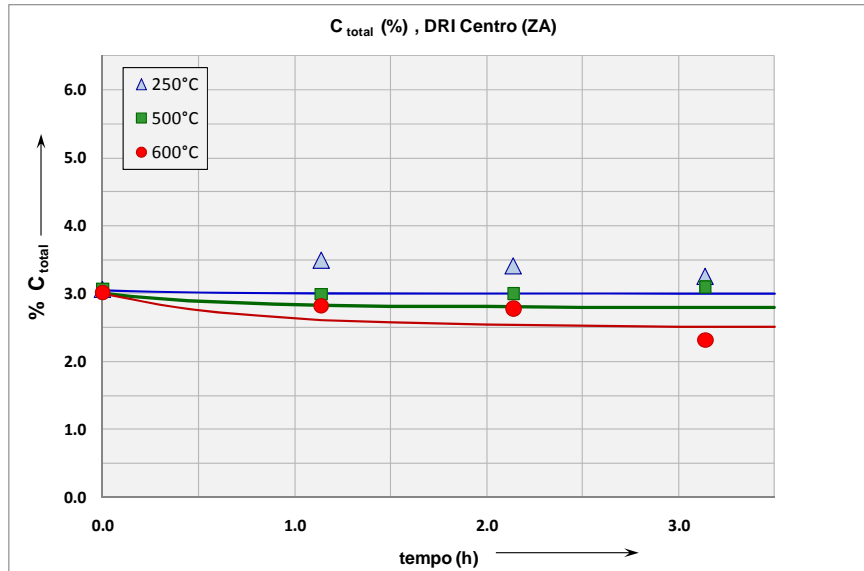


Figura 6 – Variação do teor de carbono total no DRI com o tempo para as condições de centro da zona de arrefecimento nas temperaturas de 250°C, 500°C e 600°C.

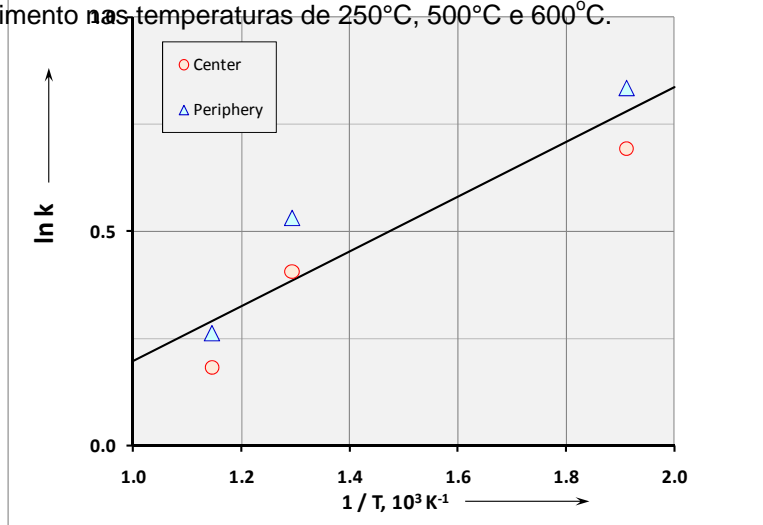


Figura 7 – Variação de k com o inverso da temperatura, na modelagem cinética do teor de carbono total no DRI, para as condições de periferia e centro na zona de arrefecimento do reator de cuba.

4 APRESENTAÇÃO DE CASO

Utilizando as equações de carburização das zonas de redução, transição e arrefecimento, as temperaturas características de cada uma destas zonas e os tempos de residência correspondentes, levantou-se o diagrama da figura 8, para valores médios de carburização nas fronteiras das zonas. Nele se observa que a carburização no final da zona de redução atinge 0,47% C, sendo de ressaltar que a

carburização iniciou numa posição intermediária da zona, correspondente ao aparecimento do ferro metálico. A alta carburização no final da zona de transição (3,24%), devido as condições favoráveis de temperatura e teor de CH_4 no gás injetado, ficou claramente evidenciada. Finalmente na zona de arrefecimento verificou-se um efeito descarburizante no DRI, conforme previsto pelos experimentos cinéticos (2,52%).

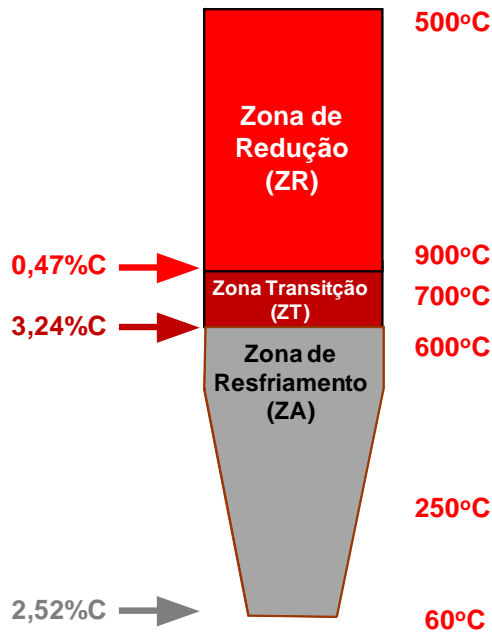


Figura 8 – Carburização calculada para as interfaces das três zonas do forno de cuba.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos foi possível concluir:

- A carburização do DRI, em condições simuladas da zona de redução de um reator de cuba é um fenômeno que ocorre em paralelo com a redução dos óxidos de ferro, tendo como variáveis mais influentes a temperatura e a composição do gás;
- Os resultados mostraram que é possível prever o conteúdo médio de carbono no DRI na zona de redução de um forno de cuba. No caso do presente trabalho este conteúdo foi de 0,47 %C;
- Na zona de transição o gás CH_4 é o principal agente da carburização do DRI. Foi possível determinar, para as condições experimentais deste trabalho, que o teor de carbono do DRI pode alcançar valores de 3,24% C no final desta Zona;
- A energia de ativação aparente determinada para o fenômeno de carburização na zona de transição foi de 12,31 kJ / mol, consistente com um mecanismo de controle difusivo;
- Na zona de arrefecimento, os dados experimentais mostraram que existe um fenômeno de competição relativamente a carburização / descarburização do DRI, essencialmente dependente da temperatura e da composição gasosa. Nas temperaturas mais altas desta zona o principal agente carburizante é o CH_4 enquanto que nas temperaturas mais baixas é o CO ;
- Nas condições experimentais deste trabalho a carburização final do DRI para a zona de arrefecimento assume valores na faixa de 2,0 a 3,0 %C;

TRABALHOS FUTUROS

O grupo de Siderurgia da PUC-Rio, associado à Samarco Mineração S.A., estão no momento, realizando pesquisas visando o modelamento matemático global do processo de redução / carburização em forno de cuba.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Samarco Mineração S.A. pelo incondicional apoio concedido na condução das pesquisas experimentais e na confecção deste trabalho. Agradecem também ao CNPq pela concessão da bolsa ao aluno de doutorado.

REFERÊNCIAS

- 1 Otaviano M. M. **Estudo Fenomenológico da Deposição de Carbono no Ferro Esponja Produzido a Partir de Pelotas de Minério de Ferro**. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Ouro Preto. 2004
- 2 Conejo, A.; Lopez, J; Martins, G.P. **Phase Stability and Kinetics of Gas-Phase Conversion of Hematite to Cementite**. ISCTI/Ironmaking Conference Proceeding, 1998. p 847-859.
- 3 Zhang J.; Ostrovski, O. **Iron Ore Reduction/Cementation: Experimental results and Kinetic Modelling**. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 29, No 1, p 15-21.
- 4 D'Abreu, J. C.; Araujo, Denilson Rodrigues de ; Kohler, Hélio Marques ; Paco, Lesly . **Modelamiento Cinético de la Reducción de Pelets de Mineral de Hierro en las Condiciones de Entrada y Salida de los Gases de un Reactor de Cuba**. In: 15 Conferencia de Acería - 5 Conferencia de Reducción, 2005, San Nicolás, Argentina. 5th Ironmaking Conference. San Nicolás : Instituto Argentino de Siderurgia, 2005. v. v 1. p. 21-30.
- 5 D'Abreu, J C.; Vera, J. Carpio ; Kohler, Hélio Marques ; Araujo, Denilson Rodrigues de . **Contribution on DRI Carburization Kinetics in the Reduction Zone of a Shaft Furnace**. In: 15 Conferencia de Acería - 5 Conferencia de Reducción, 2005, San Nicolás- Argentina. 5th Ironmaking Conference. San Nicolás : Instituto Argentino de Siderurgia, 2005. v. v 1. p. 39-46.
- 6 Schenck H.; Maschlanka W. **Arch. Eisenhüttenwes.** 1960, vol 31. p. 271-277.
- 7 Turkdogan E.T.; Vinters J.V. Metallurgical transactions. 1974. vol. 5 p 11-19
- 8 Motlagh M. **Effect of Gas Simultaneous Carburisation and Reduction of Iron Ore**. Ironmaking and steelmaking, 1994. 21v n° 4
- 9 Towhidi N.; Szekely J. **The influence of Carbon Deposition on Reduction Kinetics of Commercial Grade Hematite Pellets with CO, H₂ and N₂**. Metallurgical transactions B, 1983. 14 Bv.
- 10 D'Abreu, J. C.; Kohler, Hélio Marques ; Araujo, Denilson Rodrigues de; Vera, J. Carpio. **DRI Carburization in the Reduction Zone of a Shaft Furnace**. Samarco's III Technical Seminar: A Global Experience, 2008, Vitoria, Brazil.
- 11 Belisario, Ferry; D'Abreu, J. C.; Otaviano, Mauricio; Kohler, Hélio M. **Carburização do DRI nas zonas de Transição e Arrefecimento de reatores Tipo Midrex**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa, PUC-Rio, 2011.