

UTILIZAÇÃO DE GÁS NATURAL EM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES DE AÇO¹

André Dias Ferraz²
Antônio Rogério Machado³
Ivan Rocha⁴
Jorge Azevedo³
Hugo K. Oshiro⁵
Ricardo Konishi⁶
Walter Piazza⁷
Willian Lehmkuhl⁸

Resumo

Tratamentos de superfícies de metais, dependem de processos sob altas temperaturas em atmosferas ricas em carbono, normalmente gerada através da oxidação parcial de um combustível como propano, butano ou metanol. Este trabalho apresenta um estudo onde se obteve a produção de atmosfera redutora, para o tratamento de superfícies de aço, originada de uma oxidação parcial de gás natural numa reação catalítica. A reação foi conduzida num reator de produção industrial de 300 mm de diâmetro e 1.500 mm de comprimento, revestido com catalisador de níquel suportado em alumínio. A qualidade do gás redutor é avaliada através do potencial de carbono (CP) da atmosfera. Este é obtido a partir das concentrações de monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio e metano. Os resultados mostraram que a concentração de CO ficou próxima do equilíbrio, enquanto que a de CO₂ aumentou e a de CH₄ diminuiu. Examinando o reator, chegou-se à conclusão de que existe uma temperatura axial gradiente, ocasionando um menor tempo de exposição na requerida temperatura de processo. Isso resulta numa menor decomposição de CH₄ e menor produção de CO₂. Um equilibrado cálculo do CP, expresso em porcentagem de carbono no ferro em função da temperatura e percentual do ar estequiométrico, foi desenvolvido para prever possíveis otimizações da composição da mistura e da temperatura de reação para certo CP dado. Conclusão: é possível gerar uma atmosfera redutora sob condições controladas, com os CP's requeridos para a cementação de superfícies de aço, em processo industrial, utilizando-se GN e misturas de ar.

Palavras-chave: Gás natural; Tratamento de superfícies de aço.

NATURAL GAS USE IN TREATMENT OF STEEL SURFACES

Abstract

The surface treatments of metals, such as carburizing, rely on processing under high temperature in carbon rich atmospheres. The atmosphere is industrially generated using the partial oxidation of a carbon rich fuel, such as propane, butane or methanol. This article reports a study of the production of a carburizing atmosphere for surface treatment of steel from the partial oxidation of natural gas in a catalytic reactor. The reactor studied was a production size reactor with 300 mm of diameter and 1500 mm of length, packed with alumina supported nickel catalyst. The quality of the carburizing gas was evaluated from its carbon potential of the carburizing gas that was calculated from the concentrations of carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), oxygen (O₂) and methane (CH₄) measured at the reactor's exit. The results indicate that CO concentration is very close to equilibrium, while CO₂ is higher and CH₄ is lower. Examining the reactor, the conclusion was that there was an axial temperature gradient, resulting in lower residence time under the required processing temperature. This resulted in smaller decomposition of CH₄ and smaller production of CO₂. An equilibrium calculation of carbon potential (CP), expressed as weight percent of carbon in iron, was developed to predict the possible optimizations of mixture composition and reactor temperature for a given required carbon potential. Conclusion: it's possible to generate a carburizing atmosphere under well controlled and repeatable conditions for the carbon potentials required for surface carburizing of steels in industrial processing using natural gas and air mixtures.

Key-words: Natural gas; Steel's surface treatment.

¹ Contribuição técnica ao 32º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 26º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 16 a 19 de agosto de 2011, Salvador, BA.

² Eng.º Civil – SCGÁS

³ Msc. Eng.º Químico – SCGÁS

⁴ Esp. Eng.º Eletricista – SCGÁS

⁵ Grad. Eng.º Mecânico

⁶ Esp. Eng.º de Produção Química – SCGÁS

⁷ Msc. Eng.º Civil – PETROBRAS

⁸ Msc. Eng.º Mecânico – SCGÁS

1 INTRODUÇÃO

O processo de cementação demanda um controle adequado da atmosfera do forno. Esta atmosfera deve ser rica em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), mantendo baixos níveis de gás carbônico (CO₂). A qualidade da atmosfera é controlada através do seu potencial de carbono, que indica o teor de carbono em equilíbrio com o ferro (Fe) para uma dada atmosfera em uma dada temperatura.

Certa empresa metalúrgica em Santa Catarina⁽¹⁾ utiliza dois processos para obtenção da atmosfera redutora, sendo eles: a) atmosfera sintética: mistura de metanol e nitrogênio, injetada diretamente no forno de cementação e b) gás endotérmico: obtido da combustão parcial de gás natural em um reator catalítico. O processo que utiliza gás natural é mais viável economicamente e é a escolha da empresa, quando a sua operação alcança os requisitos do processo.

Na geração de gás endotérmico a mistura de ar e gás natural é injetada em um reator catalítico de níquel sobre alumina, conhecido como retorta. As paredes deste reator são mantidas à temperatura de 1.020°C por meio de resistências elétricas. Este equipamento originalmente operava com propano. Em 2006, através de um projeto financiado pela Finep, esta empresa em parceria com outra empresa que fabrica fornos industriais adaptou duas retortas para a operação com gás natural. Estes foram os primeiros equipamentos deste tipo, aplicados a cementação, a operar com gás natural no Brasil, sendo, portanto, uma inovação no setor. De maneira geral o projeto foi bem sucedido, porém, dado que o reator original foi projetado para operar com propano, restaram algumas dificuldades na operação das retortas com gás natural. Os principais problemas detectados na empresa podem ser resumidos em dois itens:

- elevado teor de CO₂ do gás endotérmico produzido e conseqüente baixo potencial de carbono. Em uma análise preliminar, detectou-se que o teor de CO₂ era de 0,63% e o potencial de carbono entre 0,25% e 0,30%. A correção do potencial de carbono é feita através da injeção de gás natural diretamente no forno, o que aumenta a produção de fuligem; e
- a planta tem dois reatores para suprir gás endotérmico para nove fornos a uma vazão nominal de 8 Nm³/h por forno. Porém, quando todos os fornos estão ligados, não se consegue manter o potencial de carbono adequado. Ao regular o potencial de carbono para o valor adequado não se consegue vazão suficiente para alimentar os nove fornos. As condições atuais de operação permitem somente a operação de seis ou sete fornos. A atmosfera redutora no restante dos fornos é suprida por atmosfera sintética (mistura de metanol e nitrogênio).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Levantamento de Dados Experimentais

Uma visita técnica à empresa foi feita em 2008 com o intuito de realizar medições de composição e temperatura na operação das retortas. A Figura 1 apresenta uma vista em corte da retorta, indicando as posições de medição de temperatura. A temperatura dos gases foi obtida a partir de um termopar (T1) posicionado na parte superior do leito catalítico e a temperatura do reator em um termopar de controle (T2) posicionado ao lado das paredes do reator. A composição dos gases é medida na saída da retorta após o trocador de calor primário (não indicado no desenho). As

vazões de ar e de gás natural foram obtidas através dos rotômetros instalados na máquina.

A Tabela 1 apresenta os principais resultados das medições feitas. Foram realizados seis testes com a retorta nº 2 em operação, variando o número de fornos sendo alimentados pelo gás endotérmico. Nota-se que a concentração de CO₂ se manteve menor que 0,30% nos três primeiros testes. Este comportamento foi considerado estranho pelos operadores do equipamento. Nos dois testes subsequentes a concentração de CO₂ ficou acima de 0,50%, o que é mais representativo da condição de operação normalmente encontrada nas retortas. Uma provável causa da boa operação no início dos testes é que a retorta tinha acabado de passar pelo procedimento de regeneração (que é feito todos os fins de semana – os testes foram realizados na segunda-feira pela manhã). Assim, nas primeiras horas de operação, enquanto os elementos catalíticos estão mais ativos, a concentração de CO₂ é baixa. À medida que o leito catalítico vai reduzindo a sua atividade em função da própria operação do equipamento, a concentração de CO₂ cresce.

Nota-se também que a temperatura do gás endotérmico na saída da retorta apresentou valores em torno de 860°C. Estes valores são menores que o valor programado para a temperatura da retorta, que é de 1.020°C.

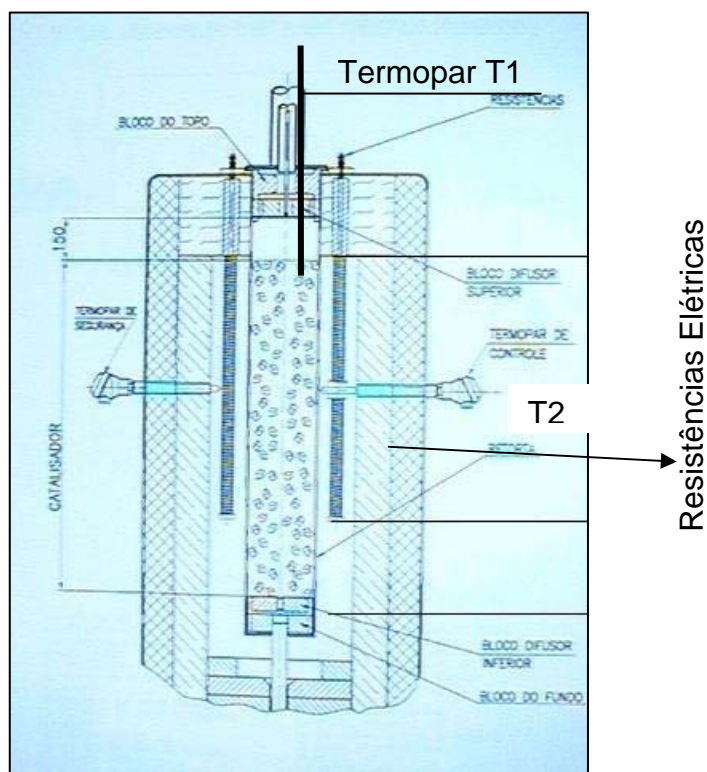


Figura 1. Representação esquemática do reator catalítico (retorta).

Adicionalmente, a Tabela 1 apresenta os valores do carbono potencial (CP), dado pela porcentagem em peso de carbono dissolvido em Fe, e os valores da porcentagem de ar estequiométrico (% ar esteq.). O carbono potencial foi calculado a partir dos dados de concentração de CO e CO₂ (ou de H₂ e CH₄), seguindo a metodologia de Yan⁽²⁾. A porcentagem de ar estequiométrico significa a porcentagem de ar que está sendo usada em relação à quantidade de ar necessário para combustão completa do combustível. Quanto maior a porcentagem do ar estequiométrico, mais ar existe na mistura de reagentes.

Nota-se que o CP esteve abaixo de 1% para a maioria dos testes. Apenas no teste número 4 o CP atingiu a marca de 1,24%, no entanto, os operadores consideraram que este teste não representa a operação normal da máquina, sendo, provavelmente, um efeito do recente procedimento de regeneração.

Tabela 1. Medições realizadas em 09/09/2008 na retorta nº 2

Nº teste	Nº fornos	Q _{ar} , Nm ³ /h	Q _{GN} , Nm ³ /h	CO, %	CO ₂ , %	CH ₄ , %	T1, °C	T2, °C	CP, %	% ar esteq.
1	0	21,0	8,0	-	-	-	938	1020	-	25,6
2	2	18,7	7,8	20,20	0,29	0,27	867	1020	0,78	23,4
3	3	18,5	7,5	20,24	0,30	0,28	864	1020	0,79	24,1
4	4	18,3	7,6	20,68	0,20	0,40	866	1020	1,24	23,5
5	4*	17,5	6,8	20,37	0,51	0,26	857	1020	0,52	25,1
6	0	20,0	8,0	19,89	0,68	0,22	856	1020	0,37	24,4

* após longo tempo de operação

2.2 Identificação do Problema e Desenvolvimento da Solução

A seguir, será apresentada uma avaliação teórica dos problemas encontrados bem como propostas de soluções para os mesmos.

A avaliação da operação das retortas e, conseqüentemente, do potencial de carbono, pode ser feita através do cálculo de equilíbrio químico dos produtos da combustão, isto é, através da determinação teórica da composição volumétrica do gás endotérmico para uma dada condição de temperatura e concentração de reagentes. Maiores detalhes sobre a formulação do equilíbrio podem ser encontrados em Turrns.⁽³⁾

Como a temperatura do reator não é constante e o tempo de permanência dos gases dentro do reator não é suficientemente longo, não se pode esperar que os gases gerados estejam em equilíbrio termodinâmico. Outro fator a ser considerado é que o efeito catalítico do reator pode acelerar determinadas reações, afastando a mistura do equilíbrio. No entanto, a avaliação baseada em equilíbrio químico permite verificar as tendências do processo e determinar limites teóricos para a composição das diversas espécies químicas de interesse.

A Tabela 2 mostra a comparação entre a medição e o cálculo de equilíbrio para as condições do teste número 5. Nota-se que a concentração de CO está próxima àquela prevista pelo equilíbrio químico enquanto que a concentração de CO₂ está acima e a de CH₄ abaixo do previsto. Estas diferenças em relação ao equilíbrio são esperadas pelos motivos já expostos acima. Diversos outros testes foram feitos para se ter representatividade e segurança nos dados. Constatou-se que estes testes podem apresentar forte influência do processo de regeneração, quando a retorta não está operando em regime permanente.

Tabela 2. Comparação entre medição e cálculo de equilíbrio para a condição do teste nº 5

Teste 5	CO, %	CO ₂ , %	CH ₄ , %
Medição	20,37	0,51	0,26
Equilíbrio	20,80	0,14	0,72

A Figura 2 mostra o resultado do cálculo de equilíbrio químico em função da temperatura do reator para a condição de operação do teste número 5. O gráfico é restrito às principais espécies químicas presentes nos gases da combustão. Oxigênio monoatômico, butano, propano e etano, também considerados nos

cálculos, apresentam concentrações abaixo de 0,01% e por isso não são mostrados no gráfico.

O gás nitrogênio, que é a espécie mais abundante, pode ser obtido pela diferença entre 100% e a soma das demais espécies. A inclusão de outras espécies químicas no cálculo de equilíbrio, sobretudo as que contém o elemento químico carbono, são importantes apenas em temperaturas acima de 1.000°C e por isso não foram consideradas.

Observa-se que à medida que a temperatura do reator cresce, as concentrações de CO₂ e CH₄ diminuem, enquanto as concentrações de CO e H₂ aumentam. Por outro lado, existe um patamar em todas as concentrações para temperaturas entre de 900°C e 1.000°C.

Novamente utilizando cálculos de equilíbrio químico, é possível determinar o carbono potencial teórico para uma dada mistura de reagentes. A Figura 3 mostra o carbono potencial (CP) em função da composição dos reagentes e temperatura do reator para a pressão de 1 atm. Nota-se que para qualquer temperatura o CP é maior à medida que a porcentagem de ar estequiométrico diminui. Em relação à temperatura da retorta, nota-se um forte aumento do CP para percentuais de ar estequiométrico acima de 24%. Abaixo deste patamar o CP tende a diminuir com a temperatura.

É importante ressaltar que os resultados da Figura 3 são qualitativos. Como já foi mencionado, o gás endotérmico produzido pela retorta não está em equilíbrio termodinâmico, assim os resultados teóricos apresentados servem como um indicativo das tendências que serão encontradas no equipamento real. Nota-se ainda que em Yan⁽²⁾ e em outras referências consultadas não são apresentados os limites de validade das constantes de equilíbrio usadas nos cálculos do carbono potencial.

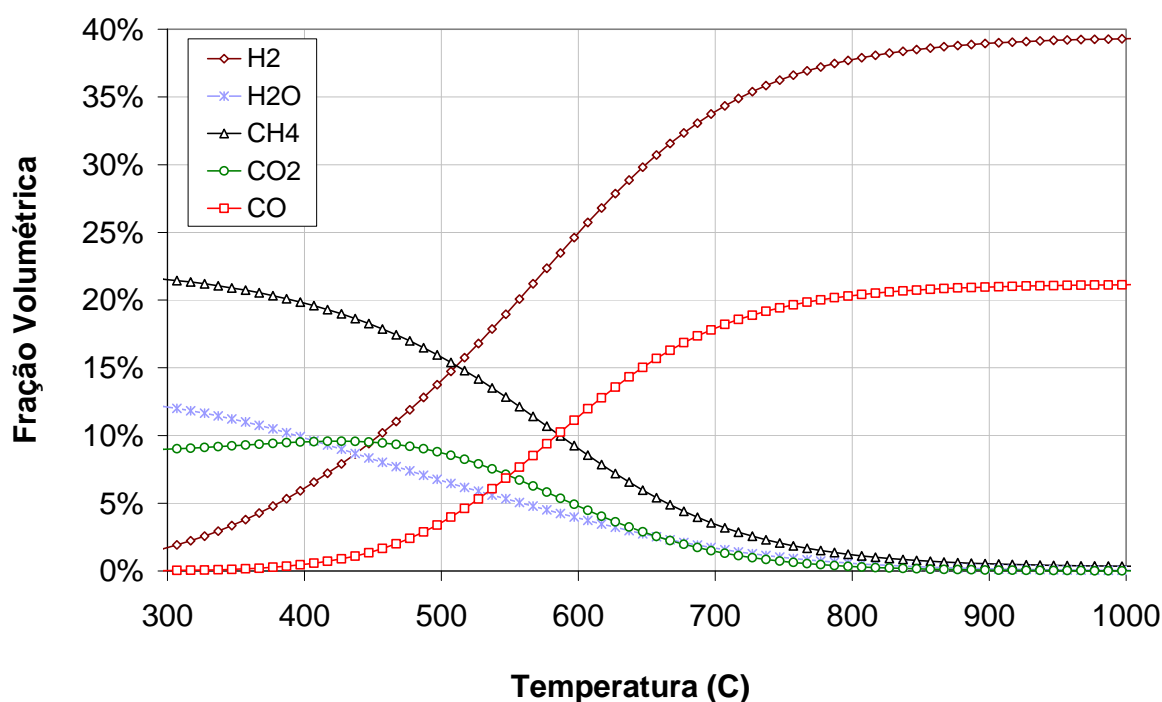


Figura 2. Composição de equilíbrio do gás endotérmico para a condição do teste nº 5 ($Q_{GN} = 6,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e $Q_{ar} = 17,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$) em função da temperatura do reator.

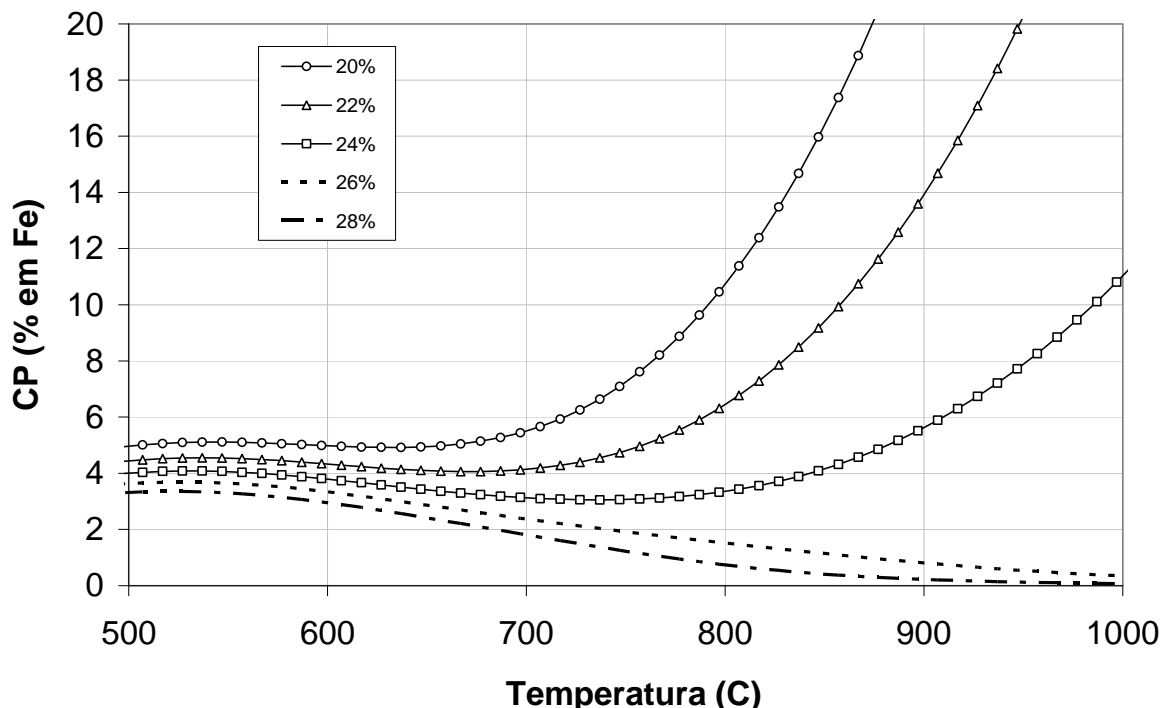


Figura 3. Carbono potencial, dado em porcentagem em peso de carbono em Fe, em função da composição dos reagentes (% ar esteq.) e temperatura do reator para pressão de 1 atm.

Com base nestes resultados qualitativos pode-se concluir que a operação das retortas deve melhorar com a diminuição da porcentagem de ar estequiométrico usado e com o aumento da temperatura da retorta. A combinação destas duas ações deve ser empregada para aumentar o carbono potencial do gás endotérmico.

3 RESULTADOS E CONCLUSÕES

A seguir, será apresentada uma avaliação teórica dos problemas encontrados bem como propostas de soluções para os mesmos.

Durante a visita técnica realizada à empresa metalúrgica foram detectados dois problemas na geração de atmosfera redutora para os fornos de cementação, sendo eles:

- o alto teor de CO_2 e conseqüente baixo potencial de carbono do gás endotérmico; e
- a baixa capacidade das retortas adaptadas de propano para gás natural em fornecer a vazão necessária de gás endotérmico e conseqüente má qualidade do gás nos fornos.

Uma análise teórica baseada em equilíbrio químico foi realizada para estudar o estado atual de produção de gás endotérmico e as causas do baixo potencial de carbono, bem como para prever possíveis ajustes no processo.

As principais conclusões deste trabalho podem ser resumidas como segue:

- com base nestes resultados da análise de equilíbrio químico pode-se concluir que a operação das retortas melhora com a diminuição da porcentagem de ar estequiométrico usado e com o aumento da temperatura da retorta. A combinação destas duas ações deve ser empregada para aumentar o carbono potencial do gás endotérmico; e

- medições preliminares feitas pela equipe da empresa indicam que a alteração no comprimento da resistência elétrica ocasionou um aumento médio da temperatura dos gases de 100°C. Segundo relato da equipe da empresa, esta alteração gerou um melhora na qualidade e na quantidade do gás endotérmico produzido a partir do gás natural, que está agora muito mais próximo da composição ideal.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Santa Catarina pela parceria em executar este trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA JUNIOR, Amir Antônio Martins de; PEREIRA, Fernando Marcelo; CATAPAN, Rafael de Camargo. **Relatório Técnico Final SCGÁS**. Matelli & Pereira Engenharia Ltda. Florianópolis, 2008.
- 2 YAN, M. F., **Study on absorption and transport of carbon in steel during gas carburizing with rare-earth addition**. Material Chemistry and Physics, v. 70, p. 242-244, 2001.
- 3 TURRNS, S. R., **An introduction to combustion – Concepts and applications**. 2ª Ed., Mcgraw-Hill, 2000.