

AVALIAÇÃO DA INJEÇÃO DE GÁS EM UM REATOR KANBARA - S.I.R.A.M*

Paulo Vinícius Souza da Conceição¹
Filipe de Menezes Torres²
Carlos Antonio da Silva³
Itavahn Alves da Silva⁴
Marcelo Araújo Lourenço⁵
Rodrigo Nazareth Borges⁶
Jorge Lima Siqueira⁷

Resumo

A demanda por aços com baixos teores de enxofre tem propiciado o aprimoramento das técnicas de dessulfuração de gusa. O presente trabalho tem como o objetivo mostrar, através de um modelo em água, a influência da injeção auxiliar de gás através do impeller S.I.R.A.M sobre o tempo de mistura no processo do Reator Kanbara (KR) e sobre a área de contato desse gás com o líquido. Diferentes velocidades de rotação do impeller, vazões de gás injetado e pontos de injeção foram avaliados. Os resultados obtidos foram comparados com a condição de não injeção de gás. Observou-se que a injeção de gás é capaz de reduzir o tempo total de mistura.

Palavras-chave: Dessulfuração; Reator Kanbara; Injeção de gás; Simulação.

GAS INJECTION EVALUATION IN KANBARA REACTOR – S.I.R.A.M

Abstract

The high demand for steel with low sulfur content has allowed the improvement of hot metal desulphurization techniques. This work has as objective to show through a water model the influence of gas injection through the impeller S.I.R.A.M on the mixing time in the Kanbara Reactor (KR) process and the contact area of the gas with liquid. Different impeller rotation speeds, injected gas flow rates and injection points were evaluated. The results obtained were compared with no gas injection system. It was observed that the gas injection can reduce the total mixing time.

Keywords: Desulphurization; Kanbara Reactor; Gas Injection; Simulation.

¹ Engenheiro Metalurgista, Assistente Técnico, Gerência de Assistência Técnica, Magnesita Refratários S.A., Contagem, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Mestrando, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, PhD, Professor Titular, Escola de Minas de Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalurgista, Dr., Professor Titular, Escola de Minas de Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Graduando em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

⁶ Engenheiro Mecânico, Mestre, Especialista, Assistência Técnica Global, Magnesita Refratários S.A., Contagem, Minas Gerais, Brasil.

⁷ Especialista, Gerência de Assistência Técnica, Magnesita Refratários S.A., Contagem, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por aços limpos aumenta de forma progressiva. Além do controle cada vez mais preciso da morfologia e quantidade de inclusões não metálicas, aços limpos requerem também um controle rigoroso de enxofre, nitrogênio, hidrogênio e é claro, carbono. No caso específico do enxofre, com raras exceções, esse elemento é sempre indesejável na composição química dos aços devido a uma série de detrimientos que o mesmo causa às propriedades mecânicas (Figura 1). Em aços laminados a quente, o enxofre pode combinar-se com o ferro formando FeS, que é líquido na temperatura de laminação causando assim discontinuidades e anisotropia na matriz metálica, fragilizando o material nas direções transversais à laminação [1].

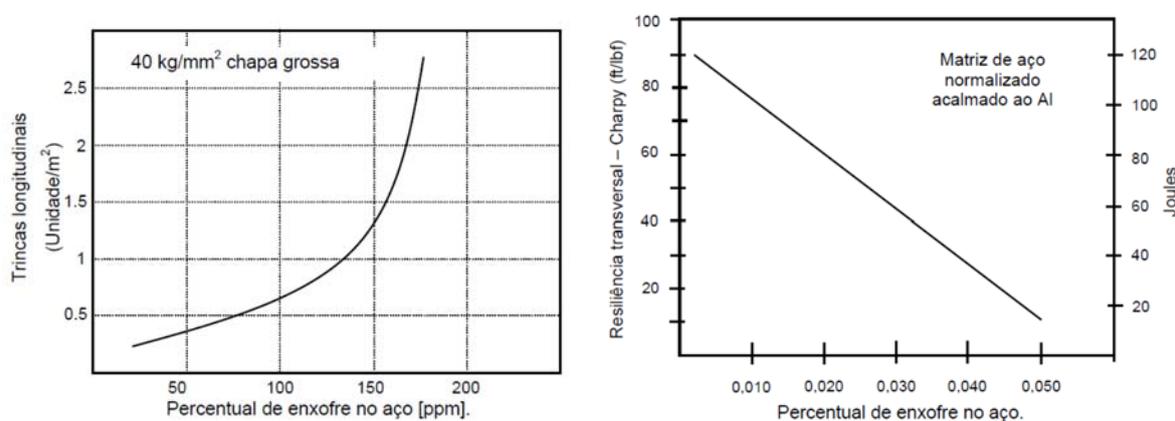


Figura 1: Esquerda: Trincas longitudinais em função do teor de enxofre no aço [ppm]. Direita: Ductilidade do aço em função do teor de enxofre (%).

O enxofre é um elemento que se dissolve no aço de forma intersticial, causando deformações assimétricas com conseqüente aumento da resistência de 10 até 100 vezes mais do que um soluto substitucional, como por exemplo, o manganês [2,3]. Para estampagens profundas, requeridas, por exemplo, na indústria automotiva, a anisotropia normal média, r_m , também conhecido como valor de Lankford, é muito importante na otimização das propriedades de chapas de aços IF. O valor de Lankford representa a razão da deformação na direção da largura e na direção da espessura, e é calculado pela (Equação 1):

$$r_m = \left(\frac{r_{DL} + r_{r45} + r_{DT}}{4} \right) \quad 1$$

Quando $r < 1$, o material tende a escoar na direção da espessura; quando $r = 1$, o material apresenta um escoamento isotrópico e quando $r > 1$, o material flui no plano da chapa. Este último caso é o desejado para estampagem profunda, pois se evita que o material sofra redução na espessura durante a conformação [4]. Aços próprios para estampagem devem possuir um $r \geq 1,8$ [5]. A (Figura 2) mostra a dependência do r_m em função dos elementos intersticiais C, N e S em um aço IF específico [6]. Podemos observar que o valor de r_m cai significativamente com o aumento do teor de S no aço.

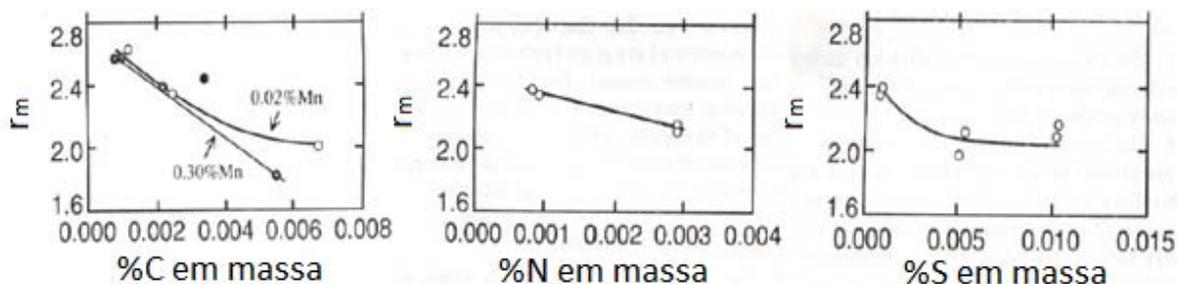


Figura 2: Efeito do carbono, nitrogênio e enxofre no valor de r_m de um aço IF [6].

Na indústria de óleo e gás, a exigência por aços com teor de enxofre abaixo de 50ppm é crucial para obter um nível de segregação que permita um aço isotrópico e dúctil (Figuras 1), além de uma boa soldabilidade.

Na siderurgia, o enxofre tem origem nas matérias primas para produção de ferro gusa, em especial carvão mineral contaminado com sulfetos e utilizado como combustível nos Altos-Fornos.

A reação de retirada do enxofre do metal líquido, conhecida como dessulfuração (De-S) pode ser definida pela (Equação 2):



$$K = \frac{f_o \cdot (\%O)(N^{S^{2-}})}{f_s \cdot (\%S)(N^{O^{2-}})} \quad 3$$

Portanto, são condições que favorecem a reação de dessulfuração:

- Temperatura elevada – K elevado;
- Alta atividade de íons O^{2-} , na escória, ou seja, alta basicidade;
- Baixo teor de [O] no metal líquido e baixo teor de FeO na escória;
- Coeficiente de atividade do enxofre (f_s) alto no metal (teores elevados de Si, C e S no metal);
- Coeficiente de atividade do oxigênio (f_o) baixo no metal, isto é, presença de componentes que apresentam parâmetros de interação negativos com o oxigênio dissolvido no metal (C, Si, Al, etc).

Na (Figura 3) [7] observa-se que, entre todos os elementos que poderiam agir como redutores do enxofre, ou seja, como formadores de sulfetos, o Cálcio e o Cério são os que possuem mais afinidade. Porém o uso do Cálcio se destaca devido a sua abundância e baixo custo.

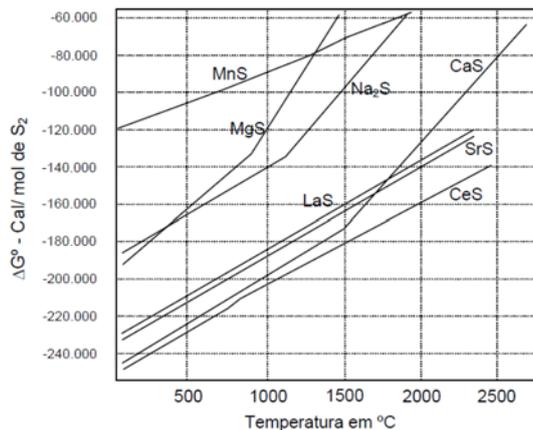


Figura 3: Energia livre de formação de sulfetos

Na (Figura 4), *Odair* [8] mostra um gráfico obtido pela NKK onde dados da partição de enxofre são comparados com a atividade do oxigênio. Nota-se que o processo de dessulfuração é mais eficiente se realizado no gusa líquido, antes do processo de refino no convertidor LD, o que corrobora com as condições termodinâmicas descritas acima.

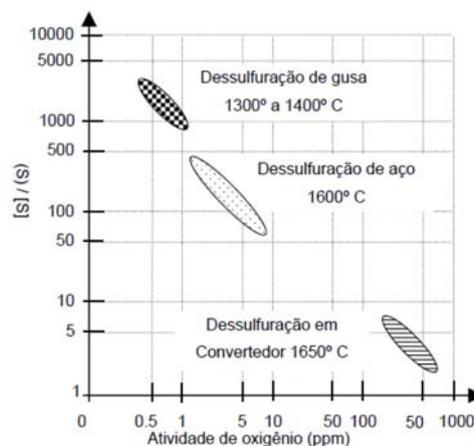


Figura 4: Partição do enxofre em função do oxigênio.

Existem basicamente 4 processos distintos de dessulfuração de gusa, sendo o último deles o que será tratado [9]:

- 1 Dessulfuração em carro torpeda via lança;
- 2 Dessulfuração em panela de gusa via lança;
- 3 Dessulfuração em panela de gusa via injeção pelo plugue;
- 4 Dessulfuração em panela de gusa via pá rotativa, conhecido com KR;

O Reator Kanbara consiste de uma panela de transferência agitada mecanicamente por uma pá rotativa (impeller) inserida em sua parte superior. A este sistema é adicionado pelo topo o agente dessulfurante, que pode ser uma mistura de cal, fluorita e até mesmo carbeto de cálcio. A maior vantagem desse método reside no fato de que a intensa agitação promovida pelo impeller permite maior fluxo de massa entre a escória e o metal do que por outros processos de mistura. Como consequência, torna-se possível a produção de aços com baixíssimas concentrações de enxofre.

Almeja-se, por meio da injeção de gás, melhorar a interação entre as fases presentes, e assim aumentar a cinética de dessulfuração. Considera-se que esse gás possa ser reativo ou não. No presente estudo, foi considerada a injeção de um gás inerte.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes foram realizados por meio de um modelo de acrílico em escala 1/7 em relação ao industrial, contendo 57 cm de nível de água, tal como mostra a (Figura). Ar ambiente foi injetado através de orifícios de 2,7mm de diâmetro situados em diferentes pontos. Variaram-se as vazões de injeção de gás e frequências de rotação do impeller, conforme mostra a (Tabela 1).

Tabela 1: Panorama das situações estudadas.

Posição do Condutímetro	Casos	Rotação (rpm)	Vazão (L/min)
A, B, C	Ausência de injeção (I)	100, 120, 140, 160	0
A, B, C	Injeção pela lateral das pás (II)	100, 120, 140, 160	10, 20, 30
A, B, C	Injeção pela base das pás (III)	100, 120, 140, 160	10, 20, 30

2.1 Avaliação do tempo de mistura

Medidores de condutividade (A, no centro do fundo da panela, B e C, na parede do modelo, a 26 cm e 51 cm do fundo, respectivamente) foram usados para se determinar o tempo necessário para a homogeneização da concentração do sistema após ser injetada certa quantidade de solução saturada de KCl.

Cada medição foi repetida no mínimo por sete vezes e considerou-se alcançada a homogeneização quando da estabilização do sinal de condutividade, com erro menor do que 5% em relação ao valor nominal.

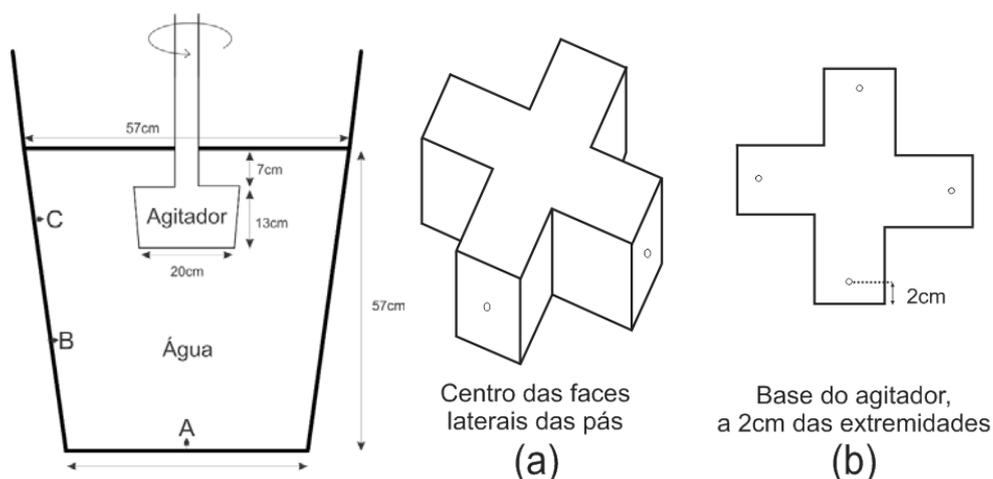


Figura 5: Na esquerda: Representação do modelo e pontos de medição de condutividade. Na direita: Agitadores usados e seus pontos de injeção de ar – (a) e (b).

2.2 Avaliação da cinética de dessorção

A maximização da superfície de contato líquido|gás é condição para o aumento da eficiência de sistemas de refino por injeção gasosa. O procedimento foi baseado no trabalho de Guo e Irons (2000) [10], o qual descreve com mais detalhes as variantes termodinâmicas do experimento.

Os testes consistem em averiguar a taxa de dessorção de CO₂ contido em uma solução levemente cáustica (0,02mol/L de Na⁺). O gás carbônico injetado previamente ao teste dá origem a outras espécies na solução, como HCO₃⁻, CO₃²⁻ e CO_{2(aq)}. O equilíbrio entre esses componentes varia de acordo com o pH e a temperatura do meio. Porém, à temperatura ambiente e em uma faixa de pH 6 a 8,5, apenas a concentração de CO_{2(aq)} varia significativamente. A reação de dessorção pode então ser representada pela (Equação 5):



Partindo do princípio de que a taxa de variação do conteúdo de CO₂ dissolvido (volume do líquido x variação de concentração de CO₂ com o tempo, $V \times dC/dt$) depende principalmente da dessorção de CO₂ pelo gás (a qual depende da área superficial das bolhas e da concentração de gás dissolvido), é possível obter a (Equação 6).

$$V \times dC/dt = -A \times k \times C \quad 6$$

ou

$$\ln C = \ln C_i - \frac{A \times k}{V} \times t \quad 7$$

O objetivo do experimento, portanto, é encontrar um parâmetro cinético que relacione a variação da concentração de CO_{2(aq)} com o tempo. Esse parâmetro é representado pela inclinação da curva dada pela (Equação 8), nesse caso:

$$\left(\frac{A \times k}{V} \right) \quad 8$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência da rotação no tempo de mistura

Pode-se observar na (Figura 6) que quanto maior a frequência de rotação, menor é o tempo de mistura do sistema sem injeção de gás (I). Percebe-se também que as regiões da panela de gusa onde a mistura se homogeneizou de maneira mais rápida foram aquelas mais próximas das pás, certamente por essa ser a região de maior agitação. A região do fundo da panela, por sua vez, apresentou o maior tempo de mistura. Esse é um indicativo de onde deve-se melhorar a cinética afim de se obter menores resultados em termos de tempo de mistura.

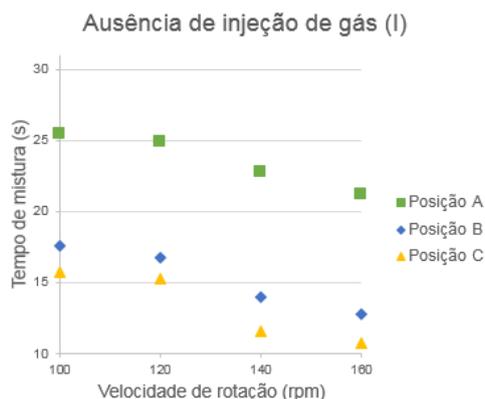


Figura 6: Tempo de mistura em função da frequência de rotação, para 3 pontos de medição de condutividade.

3.2 Influência da injeção de gás no tempo de mistura

A (Figura 7) mostra uma série de 4 gráficos que representam o comportamento do tempo de mistura em função da injeção de ar, que varia de 0L/min até 30L/min, para rotações que vão de 100-160 rpm e em três pontos distintos de posição do condutímetro, que são A, B e C, de acordo com a (Figura 6). Tudo isso para o ponto de injeção no centro das faces laterais das pás – caso (II) (Figura 5a). Pode-se observar que para os pontos de medição de condutividade (B e C), em todas as frequências de rotação, existe uma dispersão dos dados de tempo de mistura em relação à vazão, não sendo possível achar nenhuma correlação. Certamente isso se deve a proximidade que os mesmos estão do impeller, região de grande agitação. Já para o ponto de medição de condutividade (A) podemos observar claramente que existe uma redução sistemática do tempo de mistura com a introdução da injeção de ar e ainda, com o aumento da vazão do mesmo. Podemos replicar as considerações feitas quando se altera o ponto de injeção para a base do impeller (Figura 8).

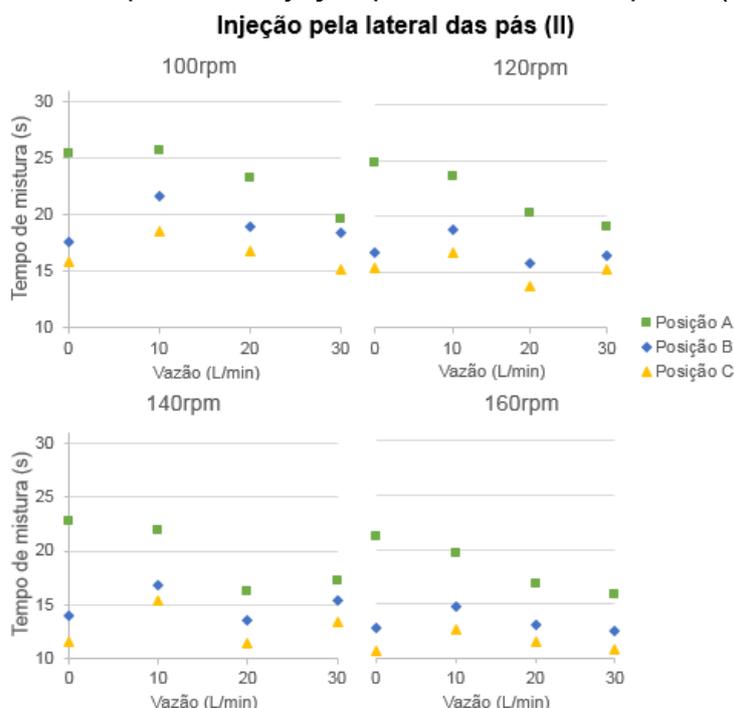


Figura 7: Tempo de mistura em função da injeção de ar, para rotações que vão de 100-160 rpm e em três pontos distintos de posição do condutímetro - ponto de injeção no centro das faces laterais das pás, caso (II).

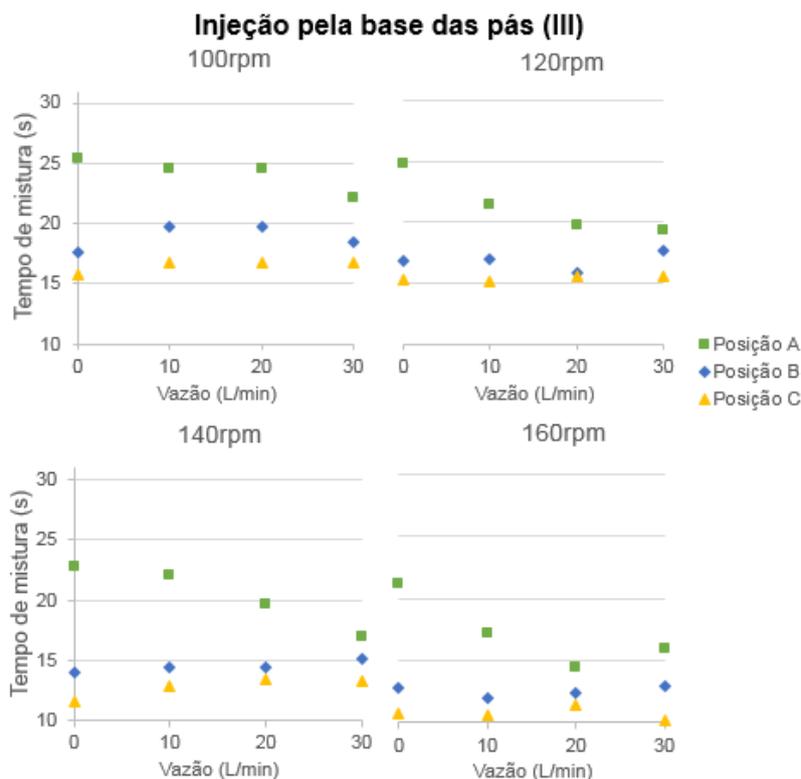


Figura 8: Tempo de mistura em função da injeção de ar, para rotações que vão de 100-160 rpm e em três pontos distintos de posição do condutivímetro - ponto de injeção na base das pás, caso (III).

A (Figura 9), à esquerda, representa uma foto do modelo físico que foi retirada no mesmo instante após a adição de um corante azul. Podemos ver que o sistema com adição de ar (esquerda) homogeneiza a solução de forma mais rápida na parte inferior da panela. A direita, no gráfico, é possível ver que essa diferença entre sistemas com injeção e sem injeção é, na média, de 24%.

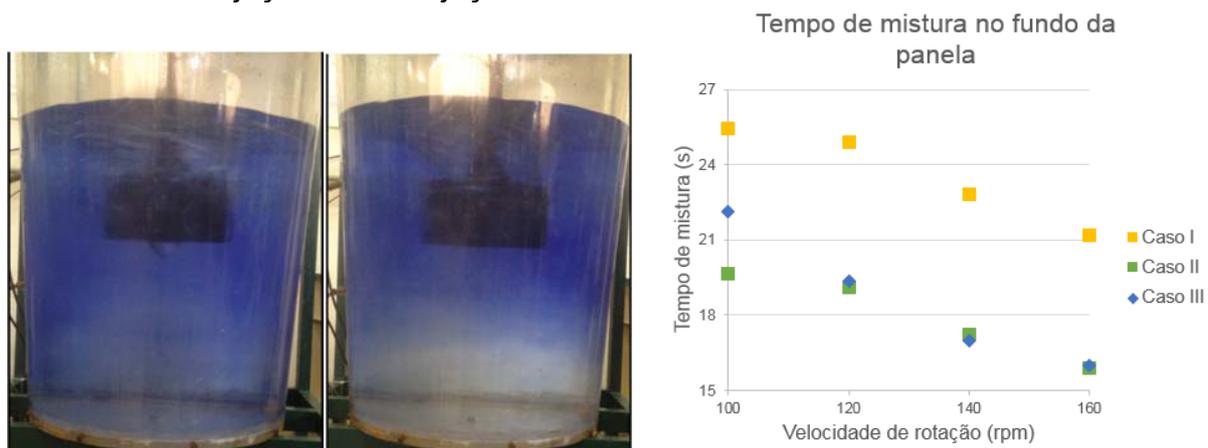


Figura 9: Na esquerda, fotos retiradas no mesmo instante da homogeneização da mistura usando-se um corante azul. Sem injeção e com injeção, respectivamente. Na direita: Comparação entre casos (I) e (II) para injeção de 30L/min.

3.3 Influência da posição da injeção de gás no tempo de mistura

Como já verificado nos gráficos anteriores, a posição da panela onde temos um maior tempo de mistura está situada na região do medidor de condutividade A. Portanto, vamos mostrar os resultados da variação do tempo de mistura para os dois diferentes pontos de injeção, nas diferentes vazões e rpm. A (Figura 10) ilustra esses resultados. É possível observar que não existe diferença significativa entre injeção pelo centro das faces das pás ou pelo fundo das mesmas.

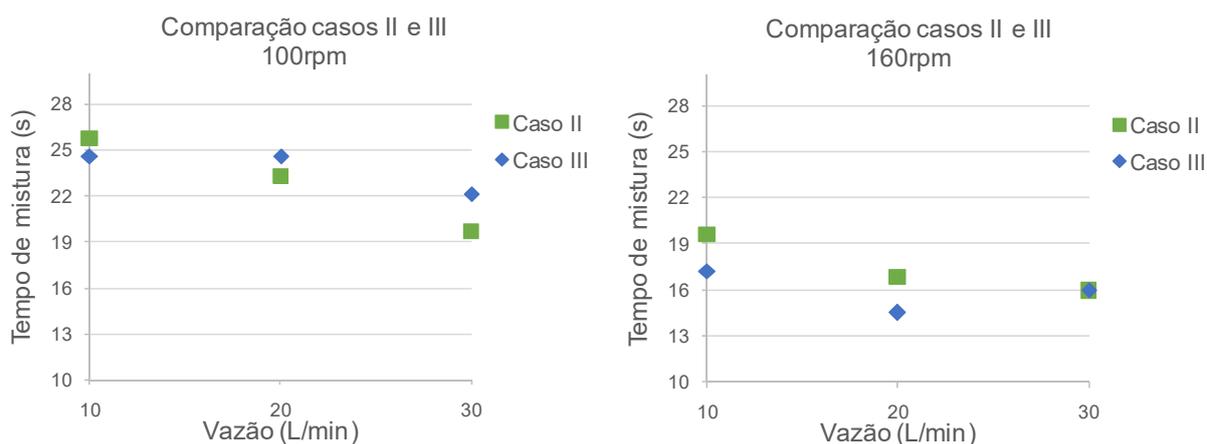


Figura 10: Variação do tempo de mistura para os dois diferentes pontos de injeção, para diferentes vazões e frequência de rotação de 100 e 160rpm.

3.4 Cinética de dessorção

A área de contato gás/líquido é fator importante quando da análise de gases reativos com o meio. Essa análise foi feita através da análise da variação do pH devido à dessorção de CO_2 dissolvido em uma solução cáustica. Observa-se (Figura 11) aumento considerável dessa área de contato com o incremento da vazão de gás. O aumento na dessorção foi de até 120% para a maior vazão (30L/min).

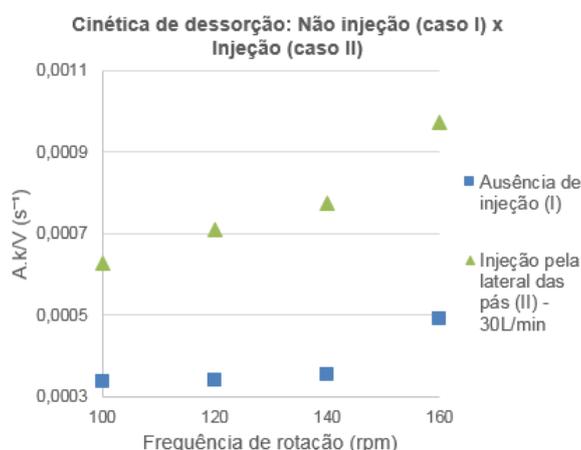


Figura 11: Comparação dos parâmetros cinéticos de dessorção para injeção e não injeção.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados discutidos, pode-se dizer que:

- A frequência de rotação do impeller influencia diretamente a cinética do processo, de modo que para maiores velocidades, menores tempos de mistura são observados;
- A injeção de gás, para todos os casos onde o ponto de medição foi o condutivímetro A (fundo da panela), reduziu o tempo de mistura, principalmente porque ela reduz o tempo de mistura do volume no fundo da panela. Houve uma redução no tempo de mistura de 24%, aumentando a superfície gás/água em 120%.
- Não houve correlação significativa entre injeção de ar e não injeção nos pontos de medição de condutividade B e C, certamente pelo fato deles estarem em uma região de grande agitação;
- Não houve diferença significativa entre as posições de injeção lateral das pás e fundo;
- Os resultados mostram grande potencial do impeller S.I.R.A.M para testes industriais.

REFERÊNCIAS

- 1 ORTON, J.P. ; The Importance of Low Sulphur on Processing and Properties of Steel, The Steel Company of Canada, Limited, Hamilton, Ontario, Canada, 1974, pg 14.
- 2 W.C. Leslie, The Physical Metallurgy of Steels: McGraw Hill, 1981.
- 3 Kelly and R. B. Nicholson, "Precipitation Hardening," Progress in Materials Science, vol. 10, no. 3, 1963.
- 4 ALMEIDA, L.O. Influência da redução a frio sobre a estampabilidade de chapas de aço inoxidável ABNT 430 laminadas a frio. Dissertação de mestrado – UFMG (1987).
- 5 A. Oudin, M.R. Barnett, P.D. Hodgson, Mater. Sci. Eng. A 367. (2004) 282–294.
- 6 R.Yoda et al.; ISIJ International, Vol.34 (1994), p.70.
- 7 WILSON, G. W.; McLean, A.; Desulphurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control, The Iron & Steel Society of AIME, Warrendale, USA, 1980, pg 1-41.
- 8 Odair, J. K. ESTUDO DO COMPORTAMENTO METALÚRGICO DO "REATOR KAMBARA" ATRAVÉS DE MODELAGEM FÍSICA. Dissertação de mestrado – UFOP (2006).
- 9 TAKANO, C., Termodinâmica de Cinética no Processo de Dessulfuração de Ferro e Aço, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 1-18.
- 10 GUO, D. e IRONS, G. A. Modeling of Gas-Liquid Reactions in Ladle Metallurgy: Part I. Physical Modeling. Metallurgical and Materials Transactions B, v31B, p.1447-1454, Dezembro de 2000