

## METALIZAÇÃO E CARBURIZAÇÃO SIMULTANEAS EM FORNOS DE REDUÇÃO DIRETA: MODELO METCARB\*

*Edelink Efrain Tinoco Falero<sup>1</sup>  
José Carlos D'Abreu<sup>2</sup>  
Maurício Marcos Otaviano<sup>3</sup>*

### Resumo

Na atualidade a produção e a utilização de DRI estão aumentando nos países desenvolvidos, principalmente devido à redução do preço do gás natural e do sucesso da nova tecnologia de extração de gás de xisto. Os custos operacionais e os problemas ambientais são, efetivamente, os fatores tecnológicos importantes a serem considerados na otimização da produção de DRI. Portanto, o teor de carbono do DRI tornou-se essencial em virtude da capacidade de gerar energia química no banho de aço, complementando assim a eletricidade em FEA, e as contribuições exotérmicas da oxidação de Si e C nos conversores LD. Este trabalho faz parte de um programa completo de cooperação entre a companhia de mineração Samarco e o Grupo de Siderurgia da PUC-Rio, lidando com as equações cinéticas da metalização e carburização simultânea em fornos de redução direta. Para este efeito, o reator foi dividido em três zonas internas: Redução, Transição e zona de resfriamento. Além disso, também foram consideradas três regiões concêntricas: periférica, média e centro. A partir desses resultados, para um tipo de pelotas RD específico, mistura de gases utilizados nas instalações industriais e similar fluidodinâmica do processo, as equações cinéticas de metalização e carburização foram estabelecidas para cada zona. Um programa computacional METCARB, totalmente baseado nessas equações cinéticas, foi então concebido. Finalmente, uma validação adicional procedeu-se tendo em conta duas corridas operacionais industriais.

**Palavras-chave:** Redução direta; Metalização; Carburização de DRI; Modelamento matemático; Cinética; Fornos de cuba RD; Pelotas.

### SIMULTANEUS METALLIZATION AND CARBURIZATION IN RD SHAFT FURNACES: METCARB MODEL

#### Abstract

Nowadays the production and use of DRI are increasing in developed countries, mainly due to the reduced price of natural gas and the success of the new shale gas extraction technology. Operating costs and environmental problems are actually important technological factors to be considered in optimization of DRI production. Therefore, the carbon content of DRI has to be controlled, due to the ability to generate chemical energy in steel bath, thus complementing the electricity in EAFs, and the exothermic reactions of Si and C oxidation in the LD. This work is part of whole cooperation program between Samarco Mining Company and the iron & Steelmaking Research Group of the Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, dealing with the kinetic equations for the simultaneous metallization and carburization in DR shaft furnaces. For this purpose the reactor was divided in three regions: Reduction, Transition and Cooling zone. Additionally, were also considered three concentric regions: peripheral, media and center. Using the results for a specific RD pellet, gas mixtures used in the industrial plants and fluidynamic similarities of the process, the metallization and carburization kinetic equations were established for each zone. A computational program-METCARB, fully based in those kinetic equations, was then conceived. Finally, the further validation was proceeded taking into account two industrial operational results.

**Keywords:** Direct reduction; Metallization; DRI carburization; Mathematical modeling; Kinetics; DR shaft furnace; Pellets.

<sup>1</sup> Eng. Metalúrgico, D.Sc, Pesquisador, DEQM, PUC-RIO, Rio de Janeiro Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Metalúrgico, D.Sc, Professor Emérito, DEQM, PUC-RIO, Rio de Janeiro Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Metalúrgico, D.Sc, Especialista de produto sênior, Marketing, SAMARCO, Espirito Santo Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Na atualidade, as tecnologias mais importantes baseadas em gás para produzir DRI em forno de cuba, tais como os processos MIDREX e HyL, estão contribuindo com mais de 79% da produção mundial DRI (74,6 milhões de toneladas em 2014).

Em geral, a produtividade da fabricação de ferro depende fortemente do controle dos parâmetros operacionais e da redutibilidade do minério de ferro. Embora a cinética de redução dos óxidos de ferro com C, CO e H<sub>2</sub> já tenham sido extensivamente estudadas, há falta de dados que compreendem as misturas gasosas CO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–CH<sub>4</sub> gerada pela reforma do gás natural, ainda permanece [1,2,3,4]. Isto acontece particularmente em condições que simulam o gás de sopro que é injetado através das ventaneiras do forno RD. Além disso, é conhecido o papel fundamental desempenhado pelo teor de carbono no banho de aço líquido como uma fonte de energia química [5,6] a fim de diminuir a energia elétrica usada no FEA e o custo do aço. Esta abordagem levou a algumas práticas operacionais importantes, tais como o carregamento do reator com DRI com alto teor de carbono e DRI quente (HDRI) diretamente do forno.

O presente trabalho está direcionado para obter um conjunto de equações cinéticas experimentais, abrangendo a metalização de pelotas, geração de fuligem e carburização de DRI [10, 11], considerando as três principais regiões internas de um reator de cuba RD: Redução (ZR), Transição (ZT), e zona de Resfriamento (ZA). Além disso, os testes em laboratório foram conduzidos utilizando pelotas RD típicos e parâmetros operacionais industriais, planejada com base em uma análise estatística fatorial. Finalmente, a fim de simular uma produção DRI real no forno de cuba, um programa computacional foi concebido e aplicado a dois casos de estudos (A e B) [12].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na tabela 1 apresenta-se a caracterização das pelotas RD. Para os testes foram amostradas 2 kg de pelotas e carregadas na retorta metálica cilíndrica (125x810mm), acoplado a uma termo-balança. Os parâmetros do teste estão listados na tabela 2 e o conjunto do equipamento experimental ilustrado na figura 1, assim como o esquema do forno de redução direta.

**Tabela 1.** Composição e características das pelotas RD

Principais constituintes	Composição (%)	Características	
Fe <sub>tot</sub>	68.01	Basicidade binária	0.56
FeO	0.10	Porosidade	0.316
SiO <sub>2</sub>	1.17	Granulometria	50% 10 -12.5 mm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41		50% 12.5 -16 mm
CaO	0.66	Voláteis	0.04
MgO	0.24		
P	0.04		
S	0.002		

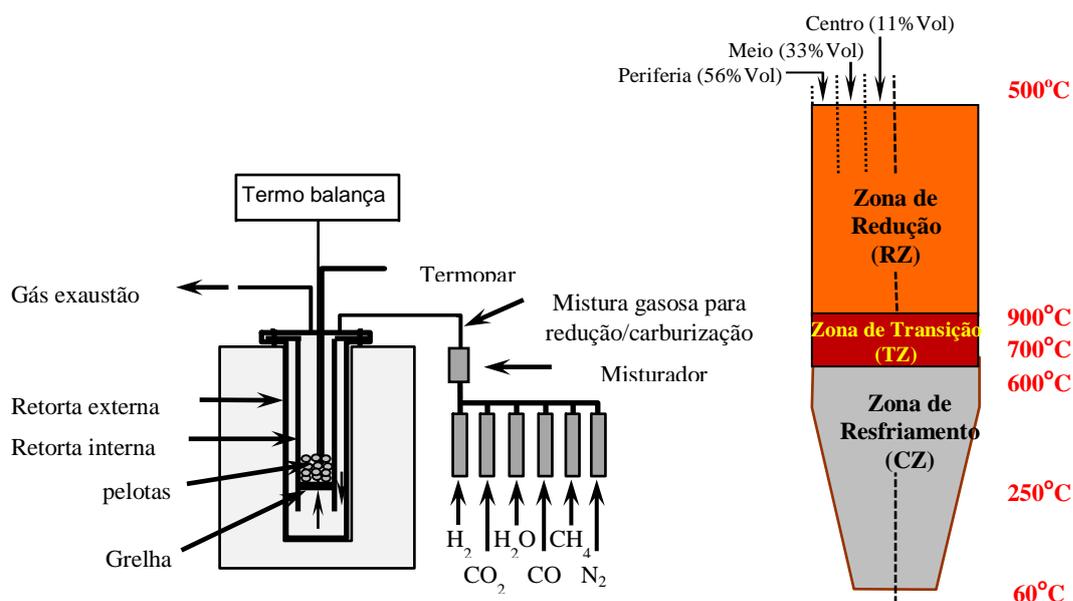
De modo a estabelecer uma base estatística para as experiências que envolvem a formulação cinética na zona ZR do reator, uma análise fatorial foi realizada, escolhendo os seguintes parâmetros:

- Temperatura ( $T_{\min}=500$ ,  $T_{\max}= 900^{\circ}\text{C}$ )
- Pressão ( $p_{\min} = 1,2$   $p_{\max}=2,5\text{atm}$ )

- Vazão ( $Q_{\min}=60$ ,  $Q_{\max}=90$  NL/min)
- Composição de gás (gás de topo, gás de sopro)

**Tabela 2.** Parâmetros operacionais

ZONA DE REDUÇÃO				
Variáveis	Gás de topo (região sup. )		Gás de sopro (região inf. )	
Temperatura, °C	500		900	
Pressão, atm	1.2		2.5	
Vazão, NL/min	60 – 90		60 – 90	
Composição do gás	CO	19%	CO	32%
	CO <sub>2</sub>	15%	CO <sub>2</sub>	3%
	H <sub>2</sub>	39%	H <sub>2</sub>	53%
	H <sub>2</sub> O	23%	H <sub>2</sub> O	7%
	CH <sub>4</sub>	4%	CH <sub>4</sub>	5%
ZONA DETRANSIÇÃO				
Variáveis	Gás natural (NG) (periferia )		Gas off-Take (OTG) ( centro )	
Temperatura, °C	700		600	
Pressão, atm	2.5		2.5	
Vazão, NL/min	50		50	
Composição do gás	CO	0.0%	CO	1.7%
	CO <sub>2</sub>	0.9%	CO <sub>2</sub>	0.8%
	H <sub>2</sub>	0.0%	H <sub>2</sub>	11.8%
	H <sub>2</sub> O	0.0%	H <sub>2</sub> O	9.20%
	CH <sub>4</sub>	96.9%	CH <sub>4</sub>	71.1%
ZONA DE RESFRIAMENTO				
Variáveis	Gas off-Take (OTG) (região sup. )		Gas mixed (MxG) (regiões meio/baixa )	
Temperatura, °C	600		500 – 250	
Pressão, atm	1.2		1.2	
Vazão, NL/min	50		50	
Composição do gás	CO	1.7%	CO	1.5%
	CO <sub>2</sub>	0.8%	CO <sub>2</sub>	0.8%
	H <sub>2</sub>	11.8%	H <sub>2</sub>	10.3%
	H <sub>2</sub> O	9.20%	H <sub>2</sub> O	4.1%
	CH <sub>4</sub>	71.1%	CH <sub>4</sub>	78.2%



**Figura 1.** Equipamento experimental e o esquema do forno RD

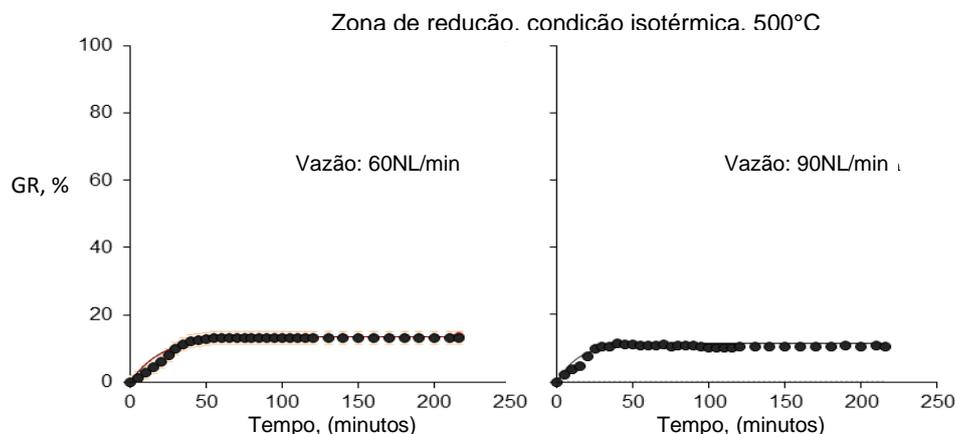
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As experiências na ZR conduziram a geração das curvas mostradas na Figura 2, 3, 4 e 5, sendo GR o "grau de reação global", expressa por:

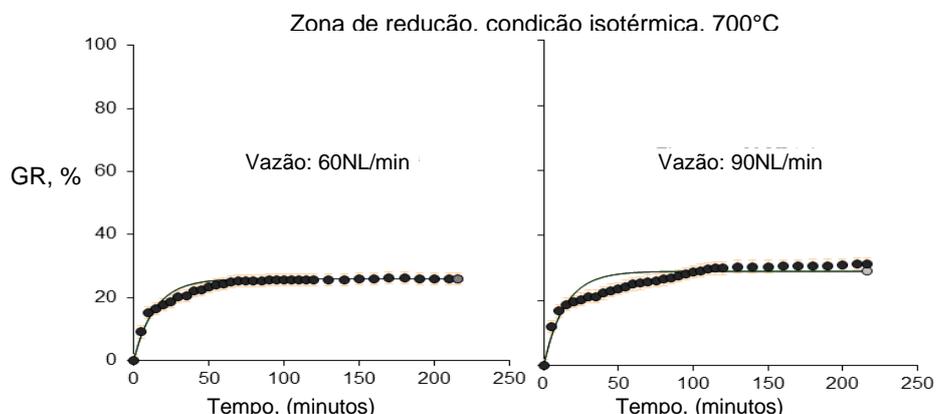
$$GR = \frac{M_i - M_f}{M_i \times (0.429Fe_{tot} - 0.112FeO)} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $M_i$  : peso da pelota inicial;  
 $M_f$  : Peso Final;  
 $FeO$  : wustita %;  
 $Fe_{tot}$  : Ferro total %;  
 0.429 e 0.112: coeficientes (oxigênio removível / ferro)

Em relação às Figuras 2, 3 e 4, devido às condições termodinâmicas desfavoráveis, não foi observada a precipitação de carbono. No entanto, a experiência relativa à Figura 5 evidenciou uma precipitação de carbono significativa, configurando um processo simultâneo com a redução. Além disso, uma característica importante foi esclarecida no mecanismo de precipitação de carbono: um tempo de incubação que corresponde a um grau de redução crítica, relacionada com a geração de ferro metálico. Por outro lado, dependendo do tipo alotrópico do ferro metálico formado, um efeito catalítico forte ou fraco na reação inversa de Boudouard pode ser observado. Finalmente, na Figura 5, os pontos pretos redondos definem a variação líquida da redução (medidos experimentalmente), enquanto que a curva em tracejado representa a formação de fuligem catalisada pelos núcleos de ferro metálico e a curva em (ponto-tracejado) a o progresso da redução da pelota.



**Figura 2.** Grau de Reação Global versus tempo (gás de topo; centro; 500°C; 1.2 atm)



**Figura 3.** Grau de Reação Global versus tempo (gás de topo; periferia; 700°C; 1.2 atm)

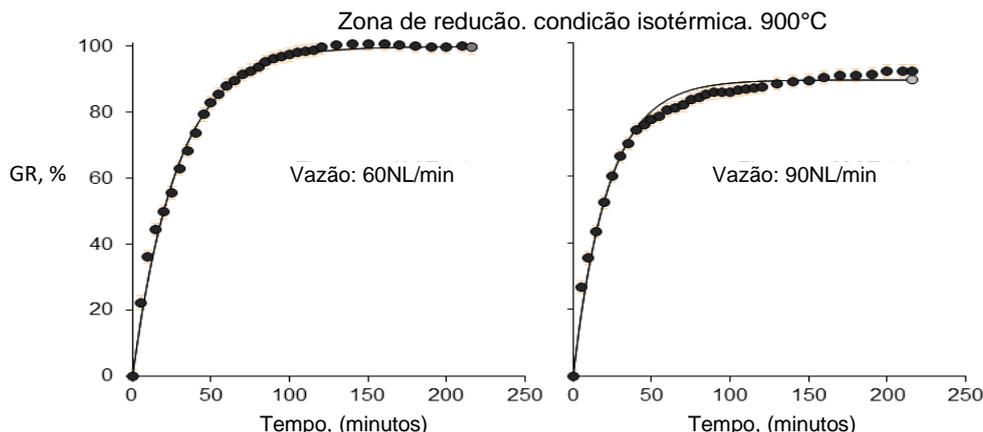


Figura 4. Grau de Reação Global versus tempo (gás de sopro; periferia; 900°C; 2,5 atm)

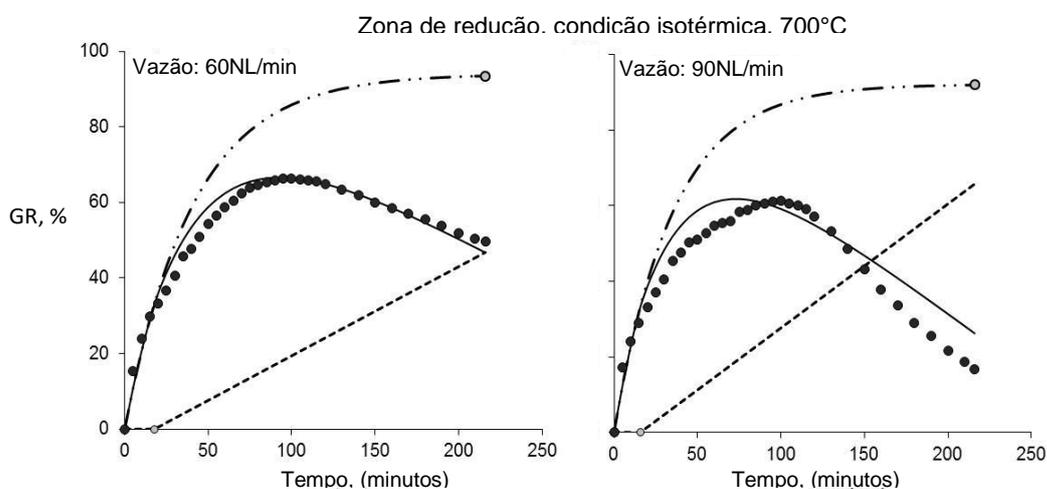


Figura 5. Grau de Reação Global versus tempo (gás de sopro; periferia; 700°C; 2,5 atm)

A Figura 6 apresenta os resultados experimentais da carburização do DRI na ZR, mostrando o efeito catalítico da fase alotrópica do ferro, a influência da temperatura e a composição do gás. Para ambos os tipos de gases, gás de topo e gás de sopro, foi definido um fator de carburação,  $f_c$ , expresso por  $(p_{CO} + p_{CH_4}) / P_{total}$ .

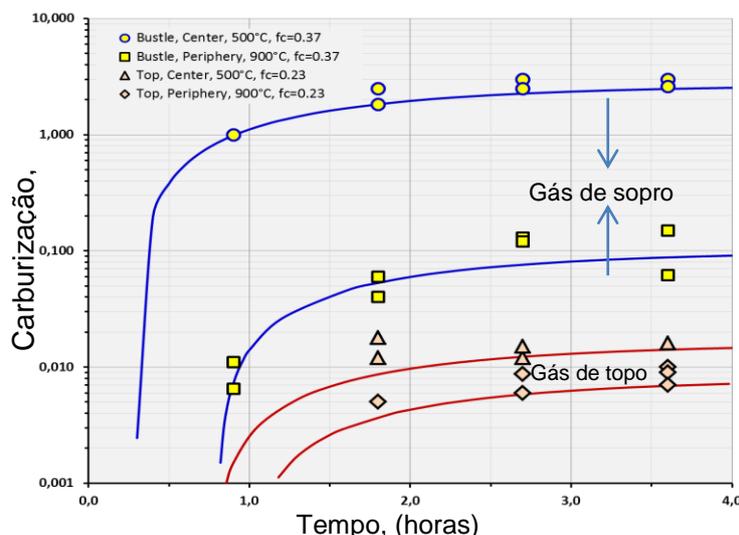


Figura 6. Carburização do DRI para a Zona de Redução-ZR

A Figura 7-(a) representa os resultados da carburização na região da periferia da zona de Transição ZT, mostrando a influência da temperatura quando o gás natural atua como reagente. A Figura 7-(b) representa a posição do centro da zona de transição que mostra o efeito da temperatura para o caso do gás off-take (OTG).

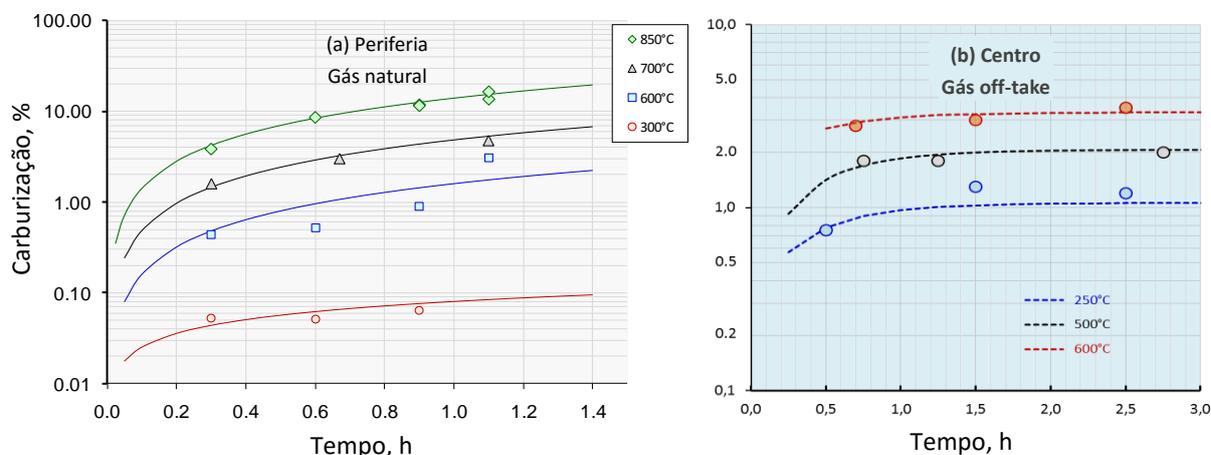


Figura 7. Carburização do DRI na Zona de Transição – ZT

A Figura 8 ilustra a carburização na zona de resfriamento-ZA, para as duas situações sequenciais características desta zona: de início o efeito do gás off-take (OTG), na parte mais alta da ZA e, posteriormente, do gás mixed (MxG), nas partes mais baixas da zona.

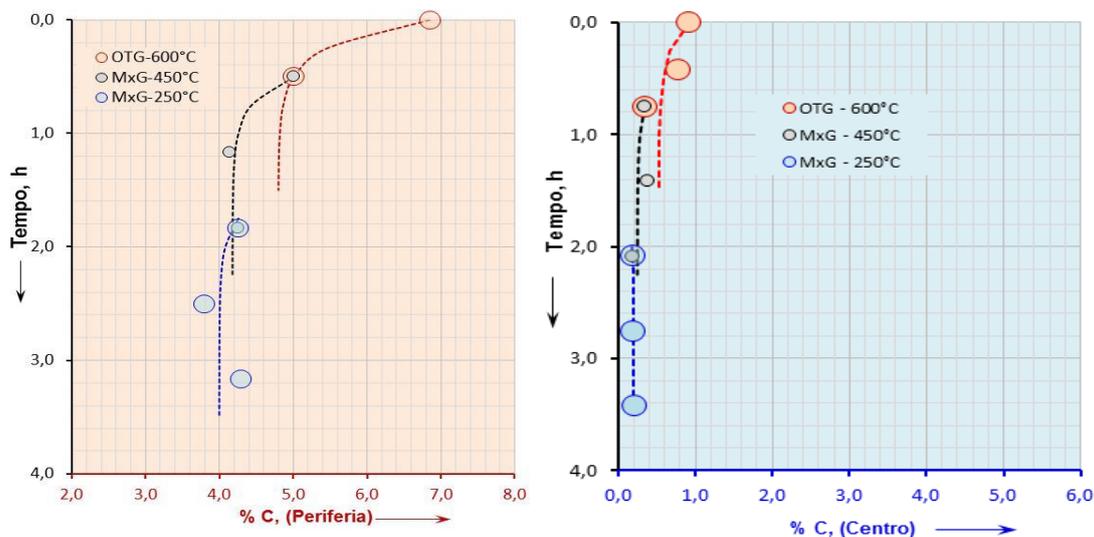


Figura 8. Carburização do DRI na Zona de Resfriamento – ZA.

### 3.1 Equações da Zona de Redução – ZR

Com base nas experimentações foram concebidos os seguintes equacionamentos:

#### 3.1.1 Redução das pelotas

$$R_{red} = B (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

Onde:  $R_{red}$  : fração de redução  
B : coeficiente de saturação  
 $\tau$  : parâmetro da escala temporal.  
**t : tempo.**

### 3.1.2 Precipitação de carbono

$$R_{ppC} = k_g (t - t_{inc}) \quad (3)$$

Onde:  $R_{ppC}$  : fração de precipitação de carbono  
 $t_{inc}$  : tempo de incubação  
 $k_g$  : coeficiente de transferência de massa.

Abaixo estão listados os valores calculados para os parâmetros das equações (2) e (3), obtidos do banco de dados experimentais da ZR:

$$B = 94 \quad \tau = 40.82 \text{ min}$$

$$k_g = 0.2362 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1} \quad t_{inc} = 17,89 \text{ min}$$

### 3.1.3 Carburização do DRI na ZR

$$(\%C)_t = A \times [1 - e^{-(t-t_{inc})/\tau}] \quad (4)$$

$$\text{Onde: } A = \exp\{(\alpha_\alpha \times f_c + \beta_\alpha) \times 10^3/T + \beta\} \quad (5)$$

$$t_{inc} = \{(m \times 10^3/T) + n\}/f_c \quad (T \text{ em K}) \quad (6)$$

Do banco de dados da carburização do DRI na zona ZR, os seguintes valores foram obtidos das experiências:

$$\tau = 1.32 \text{ h}$$

$$t_{inc(500^\circ\text{C})} = 0.30 \text{ h} \quad t_{inc(900^\circ\text{C})} = 0.80 \text{ h}$$

$$A_{(Q=60 \text{ NL/min}, T=500^\circ\text{C})} = 0.16 \quad A_{(Q=90 \text{ NL/min}, T=500^\circ\text{C})} = 3.46$$

$$A_{(Q=60 \text{ NL/min}, T=900^\circ\text{C})} = 0.10 \quad A_{(Q=90 \text{ NL/min}, T=500^\circ\text{C})} = 2.70$$

## 3.2 Equações da Zona de Transição - ZT

Para expressar a carburização do DRI pelo gás natural na periferia da ZT, a seguinte equação foi concebida:

$$(\%C)_t = (C_o) + Z \times t^n \times e^{-\kappa / (f_c^{1/2} T)} \quad (7)$$

Sendo:  $C_o$  : conteúdo de carbono na fronteira ZR - ZT  
Z : coeficiente pré-exponencial.  
n : expoente característico.  
t : tempo.  
 $\kappa$  : parâmetro de escala de temperatura, K.  
 $f_c$  : fator da carburização.  
T : temperatura absoluta, K

Da série de experiências foram obtidos, em seguida, os valores abaixo:

$$Z = 1903$$

$$\kappa = 5727 \text{ K}$$

$$n = 0.75 + 0.25 \tanh\{(T - 863) / 61\}$$

Quanto a carburização do DRI pelo gás off-take (OTG), no centro da zona ZT:

$$(\%C)_t = (C_o) + \alpha \times (1 - e^{-\delta t}) \quad (8)$$

$$\ln(\alpha) = \frac{10^3}{T} \times \left(\frac{\Delta E}{R}\right) + \alpha_g \quad (9)$$

Sendo  $C_o$  : conteúdo de carbono na fronteira ZR - ZT

$\alpha$  : f(T)

T : temperatura, °C

t : tempo, h

$\delta, \alpha_g, \Delta E/P$  : 4.03, 23.2, -3.7 respectivamente.

### 3.3 Equações da Zona de resfriamento - ZA

A equação obtida para a carburização do DRI, tanto para a periferia como centro, para o gás OTG inicialmente e MxG posteriormente, é mostrada abaixo:

$$(\%C)_t = (C_o) + \alpha \times (1 - e^{-\delta t}) \quad (10)$$

$$\ln(\alpha) = \frac{10^3}{T} \times \left(\frac{\Delta E}{R}\right) + \alpha_g \quad (11)$$

Sendo  $C_o$  : conteúdo de carbono na fronteira ZR - ZT

$\alpha$  : f(T)

T : temperatura, °C

t : tempo, h

$\delta, \alpha_g, \Delta E/P$  : dependem da posição do forno (periferia, Centro), como indicado na tabela 3.

**Tabela 3** coeficientes da carburização na ZA

Parâmetros	Centro-ZA	Periferia-ZA
$-\Delta E/R$	-3.740	-2.16
$\alpha_g$	23.184	20.89
$\delta$	4.028	4.61

### 3.4 Estudos de Casos:

Com base nas equações anteriormente descritas, foi desenvolvido um programa computacional “METCARB”, o qual, utilizando dados industriais reais fornecidos por empresas expressivas do setor, foi validado com base nas informações das tabelas 4 e 5.

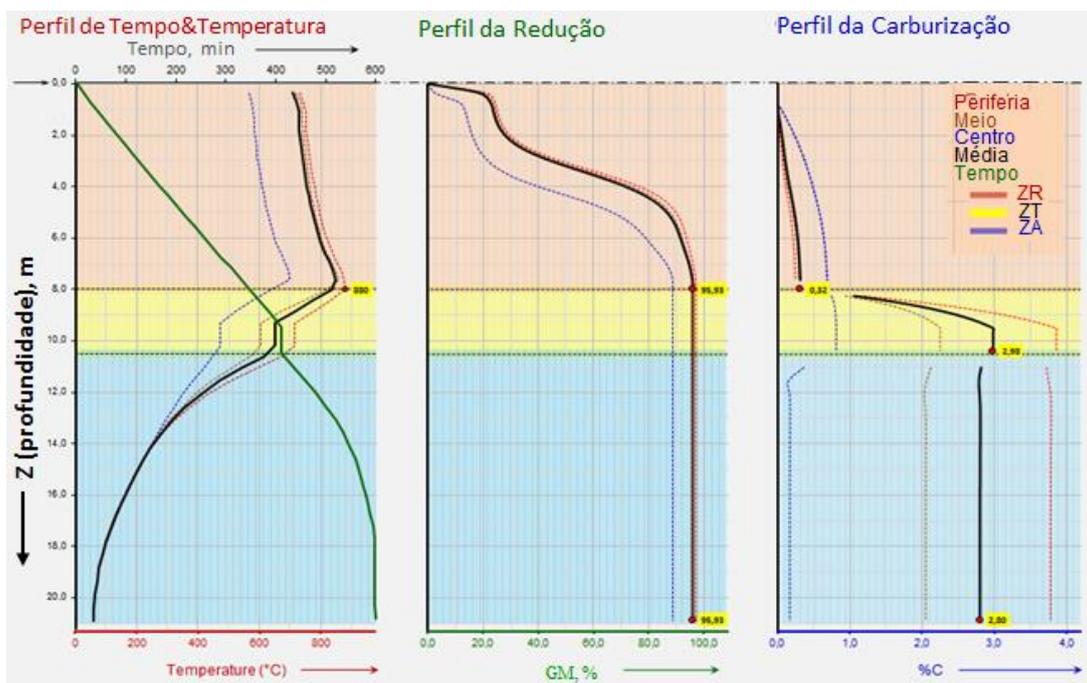
**Tabela 4** Dimensões e condições operacionais dos fornos em estudo

Estudo de caso		A	B	Unid.
Dimensões do forno	Diâmetro Superior	4,7	5,5	m
	Inferior	0,4	0,4	
	Altura	20,7	21,1	
Dados da pelota		Tabela 1		
Dados de processo:	Produtividade	110	140	$t_{DRI}/h$
		150	191	$t_{Pellet}/h$
Medida de Temperaturas	Top gás	343	343	°C
	ZR região superior	824	800	
	ZR nível das ventaneiras	964	900	
	ZT	796	750	
	ZA	480	490	
	Descarga	60	60	
Consumo de gás		Tabela 2		
Forno	Bustle	1290	1642	$Nm^3 / t_{DR}$
	ZT NG	22	29	
	ZA MxG	520	660	

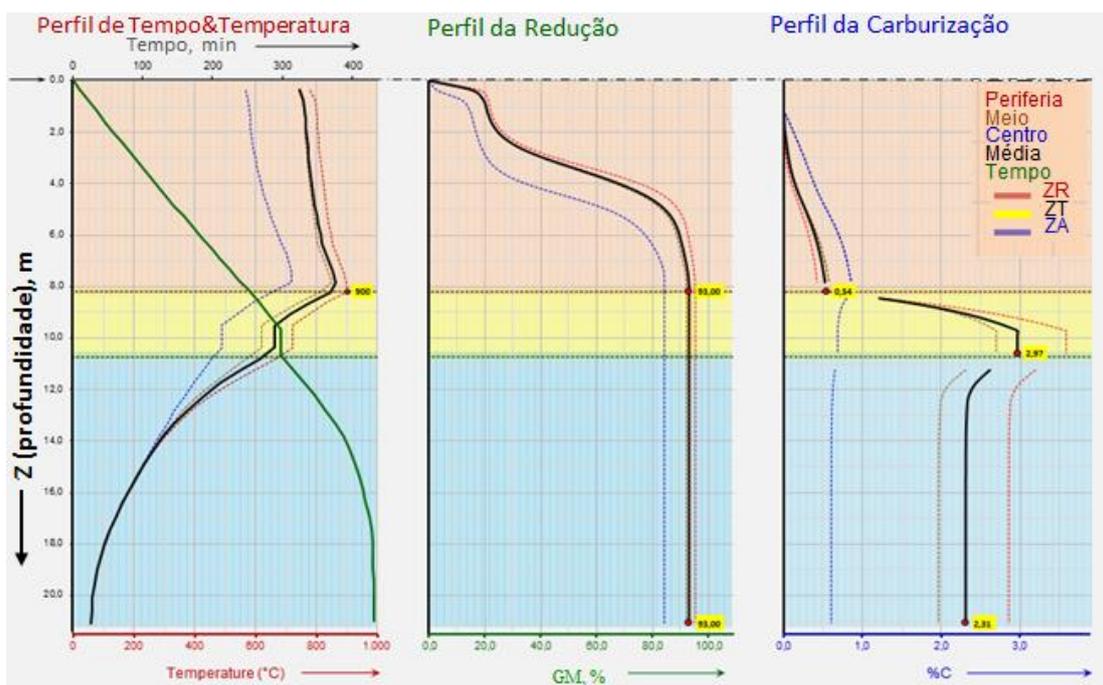
**Tabela 5** Dados de processo dos fornos em estudo

Estudo de caso		A	B	Unid.
Dados de processo:	Produtividade	110	140	t <sub>DR</sub> /h
		150	191	t <sub>pellets</sub> /h
DRI	Metalização	94.8	92.8	%
	Carburização	2.67	2.29	
Tempo de residência		6.28	7.17	h

Para a análise de validação os seguintes “outputs” gerados pelo METCARB foram considerados:



**Figura 9** Resultados do programa METCARB para o caso A.



**Figura 10** Resultados do programa METCARB para o caso B.

Os valores de metalização e carburização médios obtidos pelo programa METCARB foram muito próximos dos valores industriais em ambos os casos dos estudos (A e B), Como pode ser percebido na Tabela 6.

**Tabela 6** Valores dos resultados (%GM, %C) modelado vs Industrial

Metalização média	Case A	Case B
METCARB	95.9%	93.0%
Industrial	94.8%	92,8%
Carburização média		
METCARB	2.8%	2.33%
Industrial	2.67%	2.29%

## 4 CONCLUSÃO

Os resultados permitiram as seguintes conclusões:

- Constatou-se que a carburização do DRI ocorre simultaneamente com a metalização dos óxidos de ferro e que, dependendo da temperatura e composição dos gases, pode também ocorrer precipitação de finos de carbono.
- Devido às diferenças dos fatores de redução na ZR, o DRI da periferia se apresentou mais metalizado do que o do centro, ocorrendo fenômeno contrário quanto à carburização;
- Nas condições experimentais estudadas, os valores médios obtidos para a carburização e a metalização, no final da ZR, variaram entre 0,4 - 0,7%C, e 92% - 97%, respectivamente;
- Para os casos simulados, observou-se que as regiões periférica e média da ZT sempre carburizaram mais, atingindo valores na faixa de 2,0 – 4,0% C. No centro o conteúdo de carbono se manteve na faixa 0,5 - 1,0% C;
- As situações modeladas pelo METCARB mostraram significativas descarburizações do DRI ao entrar na ZA, seguido de uma estabilização no seu teor de Carbono, mantendo-se praticamente constante até o seu descarregamento; na faixa de 2,33 - 2,8 %C.
- Com base nos resultados de validação apresentados na tabela 6, pode-se concluir que o modelo METCARB simulou com boa precisão a metalização e carburização do DRI nas três zonas do forno (ZR, ZT e ZA), o que o credencia para também ser usado como modelo de controle de fabricação de ferro esponja em fornos de cuba.

## REFERÊNCIAS

- 1 D'Abreu J.C., Kohler H.M., Rodrigues de Araujo D. "DRI Carburization in the Reduction Zone of a Shaft Furnace". (Samarco's Technical Seminar III: The Global Experience, Vitoria, Brazil 2008), 5.
- 2 Szekely J., Tawil E.L. *The reduction of hematite pellets with carbon monoxide-hydrogen mixtures. Metallurgical transactions B*, (vol 7B, 1976), 490- 492.
- 3 Szekely J, Choudhary M, Tawil E.L. *On the reaction of solids with mixed gases, metallurgical transaction B*, (vol 8B, 1975), 103.
- 4 D'Abreu J.C., Vera, J. C., Kohler, H.M., Araujo, D.R., Contribution on DRI carburization Kinetics in the Reduction Zone of a Shaft Furnace Midrex Type. In: 15th Conferencia de Acería - Conferencia de Reducción 5, 2005, San Nicolás, Argentina. 5th Ironmaking Conference. San Nicolás: Argentine Institute of Metallurgy, 2005. v1. P.39-46.
- 5 Meraikib M, Friedrichs H.A. *Steel Res.*, 58, (1987), 439-445.
- 6 Motlagh M. *Catalytic activity of carbono-free iron*. (ISM, Feb 2000), 31-38.

- 7 Turkdogan E.T, Vinters J.V. *Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. Part I. Metallurgical Transactions B*, (vol 5, Jan 1974), 11-19.
- 8 D'Abreu J.C, Rodrigues D." Contribution on DRI carburization kinetics in the reduction zone of a shaft furnace". (15th San Nicolás steelmaking Conference, San Nicolás, IAS, 2005, vol 1), 39-46.
- 9 Towhidi N, Szekely J. The influence of carbon deposition on the reduction kinetics of commercial grade hematite pellets with CO, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. *Metallurgical Transactions B*, (Vol. 14B, September 1983), 359-367.
- 10 Mamani Paco L.J. "Cinética da redução de pelotas de minério de ferro em condições simuladas de um reator Midrex" (MSc. Abstract, Pontifícia Universidade Católica; October 2010), 62-65.
- 11 Belisario F, D'Abreu J.C., Otaviano M.M., Kohler H.M. "Simulação experimental da carburização de DRI em reator de cuba tipo Midrex". (40th Seminar of Iron ore and Raw Material Reduction 11th Brazilian Symposium on Iron Ore, Belo Horizonte – MG, September 2010), 8.
- 12 D'Abreu J.C, Kohler H.M, Tinoco Falero E.E. "Simulação Experimental e Modelamento Computacional da Metalização e Carburização simultâneas em Reatores RD de Cuba". Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Fevereiro 2016.
- 13 D'Abreu J.C., Reduccion Directa: Fenomenologia y Cinética de Reduccion y de la Carburización de Hierro Esponja, Charla Magistral en 1st Peru-Brazil Symposium on Steelmaking and Treatment of Dust, Residues and Minerals, Oct, 29 to 31, 2014, Lima, Perú..