

# SIMULAÇÃO EXPERIMENTAL DA CARBURIZAÇÃO DE DRI EM REATOR DE CUBA TIPO MIDREX<sup>1</sup>

Ferry Belisario Benique<sup>2</sup>  
José Carlos D'Abreu<sup>3</sup>  
Helio Marques Kohler<sup>4</sup>  
Maurício Marcos Otaviano<sup>5</sup>

## 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 com a PUC-Rio, apresenta os resultados de experimentos realizados, em escala, nos laboratórios de ambas Instituições. Para tanto o reator foi simuladamente dividido em três zonas: Redução, Transição e Resfriamento. Para cada uma delas foi concebido um conjunto de experimentos, estatisticamente planejados, de forma a permitir a mensuração cinética da carburização. Os experimentos envolvendo a redução e a carburização das pelotas de minério de ferro, utilizaram misturas gasosas análogas as dos processos industriais, atendidas as similaridades fluidodinâmicas, escalas. Adicionalmente, um método para análise química dos teores de carbono grafitico e cementítico foi empregado com sucesso. Por fim são apresentadas as curvas e equações cinéticas obtidas, em particular as relativas às duas zonas superiores do reator: Redução e Transição.

**Palavras-chave:** Redução direta; Midrex; Carburização; DRI.

## EXPERIMENTAL SIMULATION OF DRI CARBURIZATION IN A SHAFT FURNACE MIDREX TYPE

### Abstract

In the last years technological efforts are being made to increase the carbon content in the sponge-iron, mainly aiming at its use as energy source and reducing agent for the residual oxides in the EAF operation. This work, result of a cooperation between SAMARCO and PUC-Rio University, presents the conclusions of laboratory scale tests. The reactor was 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 special chemical analytical method was applied to distinguish between the graphitic and cementitic carbons. To conclude, the first preliminary results of the experiments are presented, in particular those obtained for the two upper zones of the reactor: the Reduction and Transition zones

**Keywords:** Direct reduction; Midrex; Experimental simulation; DRI carburization.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, MG.

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

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

<sup>4</sup> Eng. Metalúrgico, PhD, Consultor do Grupo de Siderurgia do DEMa /PUC-Rio

<sup>5</sup> Eng. Metalúrgico, MSc., Especialista Técnico de Produto Sr – Gerência Geral de Marketing. Samarco Mineração S/A. Espírito Santo, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O alto custo da energia associada às pressões ambientais para a utilização, cada vez mais racional dos recursos não renováveis, são os fatores principais dos esforços tecnológicos que continuamente são empreendidos no sentido de otimizar o processo de produção de DRI (ferro esponja). Por esses motivos se objetiva o uso de menores quantidades de agentes redutores e combustíveis, assim como a aprimoração dos processos com foco na obtenção de elevados níveis de produtividade e qualidade metalúrgica dos produtos.<sup>(1,2)</sup>

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 das operações no FEA.<sup>(3-5)</sup>

Em relação à este tema, foram realizados alguns importantes estudos fundamentais referentes à taxa de deposição de carbono a partir de misturas CO/CO<sub>2</sub> sobre superfícies de ferro metálico. Entre eles destacam-se os trabalhos feitos por Schenck e Maschlanka<sup>(6)</sup> e Turkdogan e Vinters.<sup>(7)</sup> Estes autores consideraram que a taxa na qual a deposição do carbono acontece é fortemente influenciada pela natureza da superfície do sólido (composição e modo de preparação) e as possíveis impurezas do gás. Por outro lado, Towhidi e Szekely,<sup>(8)</sup> usando pelotas de hematita com baixa sílica reagindo com misturas gasosas de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, 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 deste trabalho, apresentando os resultados obtidos em experiências simuladas das zonas superiores de um forno de cuba do tipo Midrex, foi contribuir para um maior entendimento dos fenômenos responsáveis pela carburização do DRI, e sua previsão cinética em condições similares a do processo industrial mencionado.

## 2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas na zona de redução correspondem a um tipo de pelota para 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, a qual era posteriormente inserida num forno elétrico de resistência, este acoplado à uma balança termogravimétrica. A amostra era aquecida com nitrogênio até a temperatura desejada, quando eram iniciadas as reações em condições isotérmicas. 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 nas pelotas reduzidas.

As experiências iniciais realizadas com as condições da zona de redução (ZR) mostraram que a vazão crítica de redução foi de 40 NL/min. A partir daí foram consideradas duas vazões para avaliar seu efeito sobre a carburização, ou seja, 60 e 90 NL/min. Os demais parâmetros experimentais na zona de redução foram: 1,2 e 2,5 atm de pressão absoluta e a fração carburante  $(p_{CO}+p_{CH_4}) / p_{Total}$  de 0,23 (gás de topo) e 0,37 (gás de sopro), nas temperaturas de 500°C e 900°C.<sup>(5,9)</sup>

Para simular a zona de transição foram feitas outra série de experiências usando como amostra pelotas que passam antes pelas condições da zona de redução. Seguidamente, foram submetidas às condições reinantes na zona de transição, isto

é, temperatura, pressão e composição gasosa. Finalmente, as amostras eram analisadas quimicamente para determinar neste trabalho, o carbono total, além do Fe<sup>0</sup> e Fe total.



Figura 1 – Ilustrações do desenvolvimento experimental.

### 3 RESULTADOS OBTIDOS

#### 3.1 Zona de Redução (ZR)

##### 3.1.1 Análise termodinâmica na zona de redução

As Tabelas 1 e 2 mostram as energias livres das principais reações de carburização que podem se passar na zona de redução, tanto nas condições de sopro como de topo do reator (pressões e temperaturas). Nelas pode-se observar a espontaneidade termodinâmica de formação do carbono e da cementita, assim como da reação de Boudouard invertida.

Tabela 1– Energia livre das reações de carburização na zona de redução ( condição do gás de sopro)

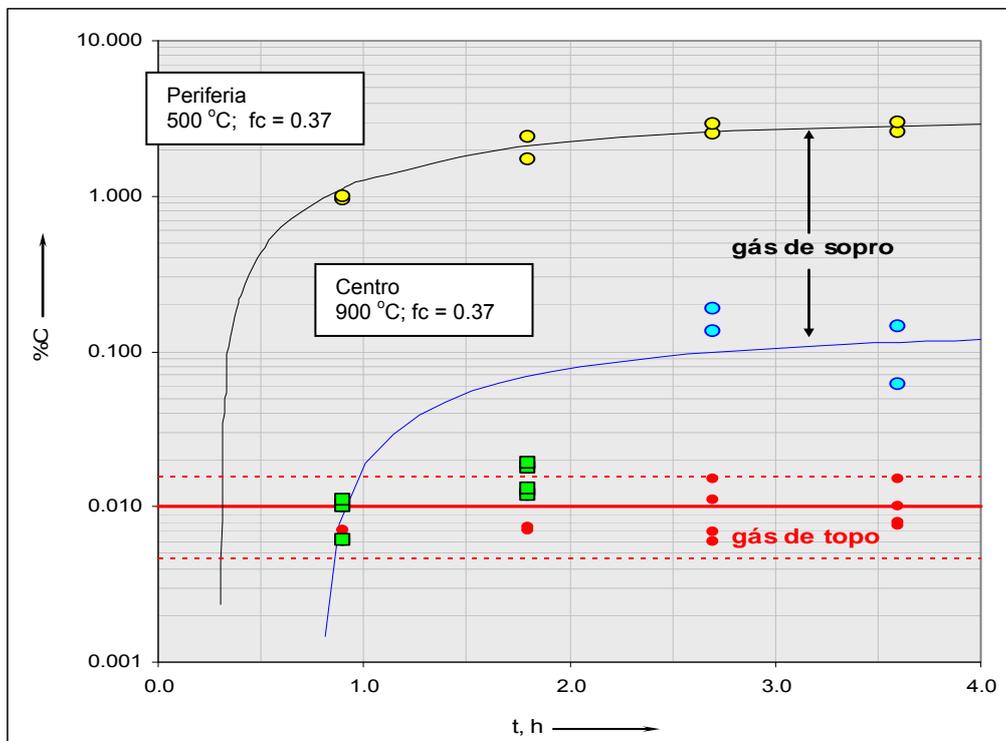
Reações	ΔG° Kcal			ΔG Kcal (gás sopro fc = 0.37)								
	300°C	500°C	900°C	300 1.2 atm	300 1.85 atm	300 2.5 atm	500 1.2 atm	500 1.85 atm	500 2.5 atm	900 1.2 atm	900 1.85 atm	900 2.5 atm
<b>Carbono Livre</b>												
2CO = CO <sub>2</sub> + C	-16.96	-8.47	8.25	-18.57	-19.06	-19.40	-10.63	-11.30	-11.76	4.97	3.96	3.26
CH <sub>4</sub> = 2H <sub>2</sub> + C	6.08	1.20	-9.20	8.25	8.75	9.09	4.13	4.79	5.26	-4.75	-3.74	-3.04
CO + H <sub>2</sub> = C + H <sub>2</sub> O	-12.75	-5.93	7.78	-13.97	-14.46	-14.80	-7.57	-8.24	-8.70	5.29	4.28	3.58
<b>Cementita</b>												
CO + H <sub>2</sub> + 3Fe = Fe <sub>3</sub> C + H <sub>2</sub> O	-9.64	-4.29	7.37	-10.86	-11.35	-11.69	-5.93	-6.59	-7.06	4.88	3.87	3.17
2CO + 3Fe = Fe <sub>3</sub> C + CO <sub>2</sub>	-13.85	-6.78	7.99	-15.46	-15.95	-16.29	-8.95	-9.61	-10.07	4.70	3.69	2.99
CH <sub>4</sub> + 3Fe = Fe <sub>3</sub> C + 2H <sub>2</sub>	9.19	2.85	-9.45	11.36	11.86	12.20	5.78	6.45	6.91	-5.00	-3.99	-3.29

**Tabela 2**– Energia livre das reações de carburização na zona de redução ( condições do gás de topo)

Reações	ΔG° Kcal			ΔG Kcal (gás topo fc = 0.23)								
	300°C	500°C	900°C	300 1.2 atm	300 1.85 atm	300 2.5 atm	500 1.2 atm	500 1.85 atm	500 2.5 atm	900 1.2 atm	900 1.85 atm	900 2.5 atm
<b>Carbônio Livre</b>												
2CO = CO <sub>2</sub> + C	-16.96	-8.47	8.25	-15.55	-16.04	-16.38	-6.56	-7.23	-7.69	11.15	10.14	9.44
CH <sub>4</sub> = 2H <sub>2</sub> + C	6.08	1.20	-9.20	7.81	8.30	8.64	3.53	4.19	4.66	-5.66	-4.65	-3.95
CO + H <sub>2</sub> = C + H <sub>2</sub> O	-12.75	-5.93	7.78	-11.67	-12.16	-12.50	-4.47	-5.14	-5.60	9.99	8.98	8.28
<b>Cementita</b>												
CO + H <sub>2</sub> + 3Fe = Fe <sub>3</sub> C + H <sub>2</sub> O	-9.64	-4.29	7.37	-8.56	-9.05	-9.39	-2.83	-3.50	-3.96	9.59	8.58	7.87
2CO + 3Fe = Fe <sub>3</sub> C + CO <sub>2</sub>	-13.85	-6.78	7.99	-12.44	-12.93	-13.27	-4.87	-5.54	-6.00	10.88	9.88	9.17
CH <sub>4</sub> + 3Fe = Fe <sub>3</sub> C + 2H <sub>2</sub>	9.19	2.85	-9.45	10.92	11.41	11.75	5.18	5.85	6.31	-5.91	-4.90	-4.20

### 3.1.2 Análise cinética na zona de redução

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.<sup>(5,9)</sup>



**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 .

Visando modelar matematicamente a carburização na zona de redução de um reator de cuba, tipo Midrex, no presente trabalho é proposta 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. O modelo proposto foi expresso pela equação (1):<sup>(5,9)</sup>

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

Esta equação foi usada visando inter-relacionar seus parâmetros cinéticos, ou seja, a porcentagem de carbono de saturação ( A ), o tempo de incubação ( t<sub>inc</sub> ) e o fator

temporal ( $\tau$ ). Na equação (1), o parâmetro %C é definido como a porcentagem de carbono no ferro esponja. A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo.

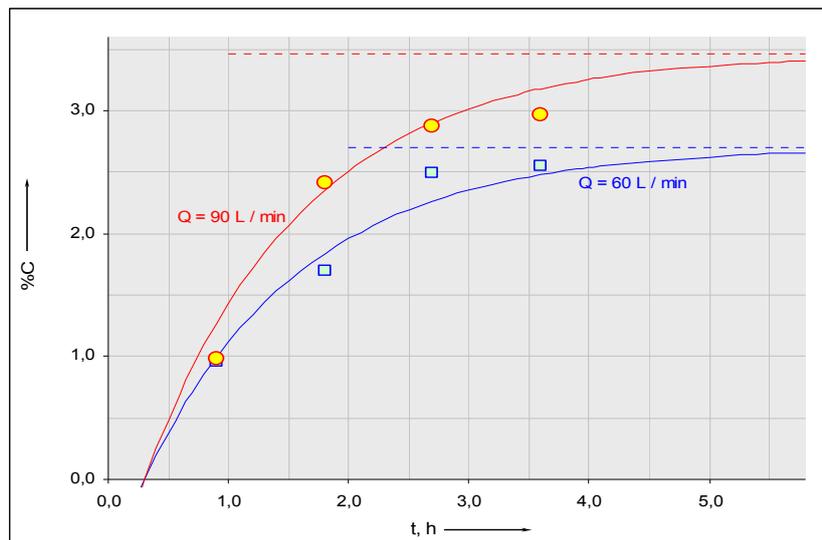
**Tabela 3** – Parâmetros cinéticos da carburização na zona de redução

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

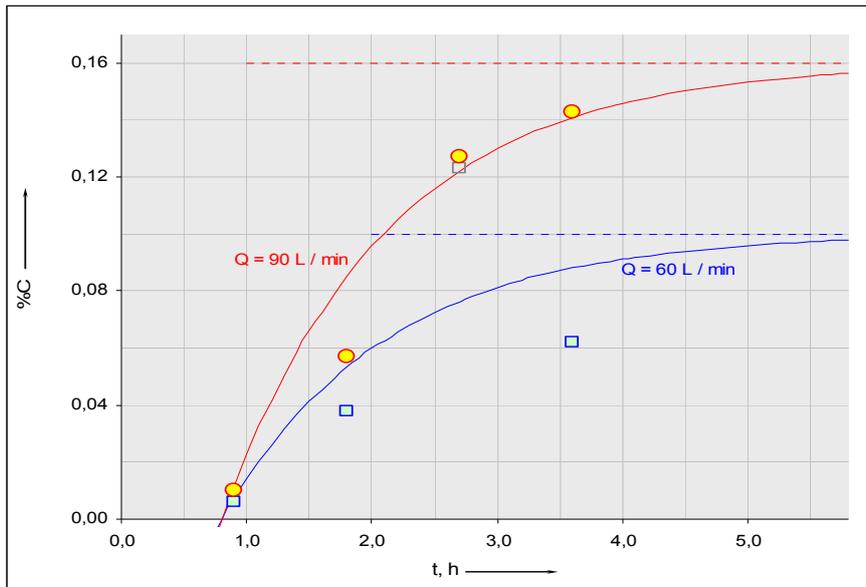
O fator temporal  $\tau$  mede uma escala de tempo dentro da qual os fenômenos de carburização transcorrem. Para 90 NL/min de vazão e temperatura de 500°C, obteve-se o maior valor de “A”, isso significando que nessas condições o máximo teor de carbono no ferro esponja foi de 3,46%. Já a 900°C, com vazão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

### 3.1.3 Efeito da vazão na zona de redução

Conforme mostram as Figuras 3 e 4, quanto maior a vazão mais intensa foi a carburização, em tempos iguais<sup>2</sup>. Estas observações confirmaram os resultados de Motlagh.<sup>(10)</sup>



**Figura 3**– Efeito do tempo (horas) no teor de carbono do DRI (%), para vazões diferentes do gás de sopro (condições experimentais: fração carburante 0.37, 500°C e 1.2 atm). .



**Figura 4** –Efeito do tempo (horas) no teor de Carbono do DRI (%), para vazões diferentes do gás de sopro (condições experimentais: fração carburante 0.37, 900°C e 1.2 atm).

### 3.2 Zona de Transição (ZT)

#### 3.2.1 Análise cinética na zona de transição

A carburização no intervalo de temperatura usada neste trabalho, na zona de transição, isto é entre 300°C e 850°C, ajustou-se a um comportamento de equação linear de fluxo mássico, segundo a equação:

$$Sj \equiv S \frac{d}{dt} J = r_0 \therefore C_t = r_0 \times t \quad \left| \quad \int_0^t S dJ = C_t \right. \quad \text{eq. (2)}$$

Onde: S: área da superfície sob carburização, em m<sup>2</sup>.

J : fluxo mássico das espécies carburizantes para a superfície dos aglomerados, em moles C x m<sup>-2</sup>.

r<sub>0</sub> : velocidade referencial de carburização, em mol C x h<sup>-1</sup>.

C<sub>t</sub>: carburização molar para um certo tempo, em mol C.

t : tempo de carbonetação na zona de transição, em horas.

Referenciando a carburização molar C<sub>t</sub> como percentual em peso de carbono nos aglomerados analisados vem que:

$$(\%C) = (C_0) \times t \quad \text{eq. (3)}$$

Sendo o coeficiente C<sub>0</sub> por sua vez modelado pela equação exponencial da forma arrheniana:

$$(C_0) = P e^{-k/T} \quad \text{eq. (4)}$$

Para: k: fator de sensibilidade térmica (K).

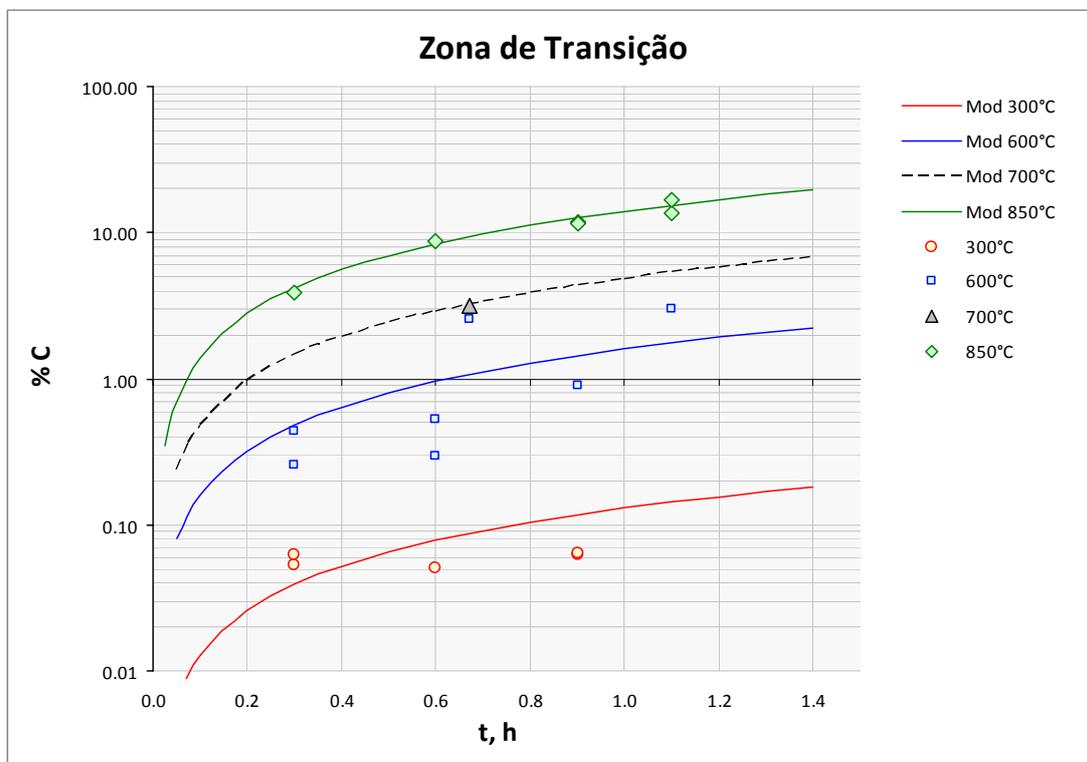
T: temperatura absoluta de carbonetação na zona de transição (K).

Os dados experimentais conduziram à obtenção dos valores:  $P = 1\,061$  e  $k = 5,246$ , com uma correlação  $r^2$  de 0,989.

Baseado na eq.(4) pode-se evidenciar que o termo  $-k/T$  conduz ao cálculo de uma energia de ativação aparente determinada pela eq.(5). O resultado obtido, de 11.04 kJ/mol, é consistente com uma cinética controlada por difusão.

$$E_a = k \times R \quad \text{eq. (5)}$$

Na Figura 5 são apresentados os resultados experimentais e modelados do teor de carbono total do DRI em função do tempo nas temperaturas ensaiadas, isto é, 300°C, 600°C e 850°C e ainda a interpolação do modelo para o resultado à 700°C. Pode-se perceber que o maior teor de carbono foi obtido em temperaturas elevadas. Isto concorda com Zhang e Ostrovski<sup>(3)</sup> quando indicam que o aumento da temperatura incrementa a taxa de carburização em atmosferas contendo metano. Na Figura 6 apresenta-se a variação do coeficiente  $C_0$  do modelo em função do inverso da temperatura.



**Figura 5** – Variação do teor do carbono total no DRI em função da temperatura e do tempo na zona de transição.

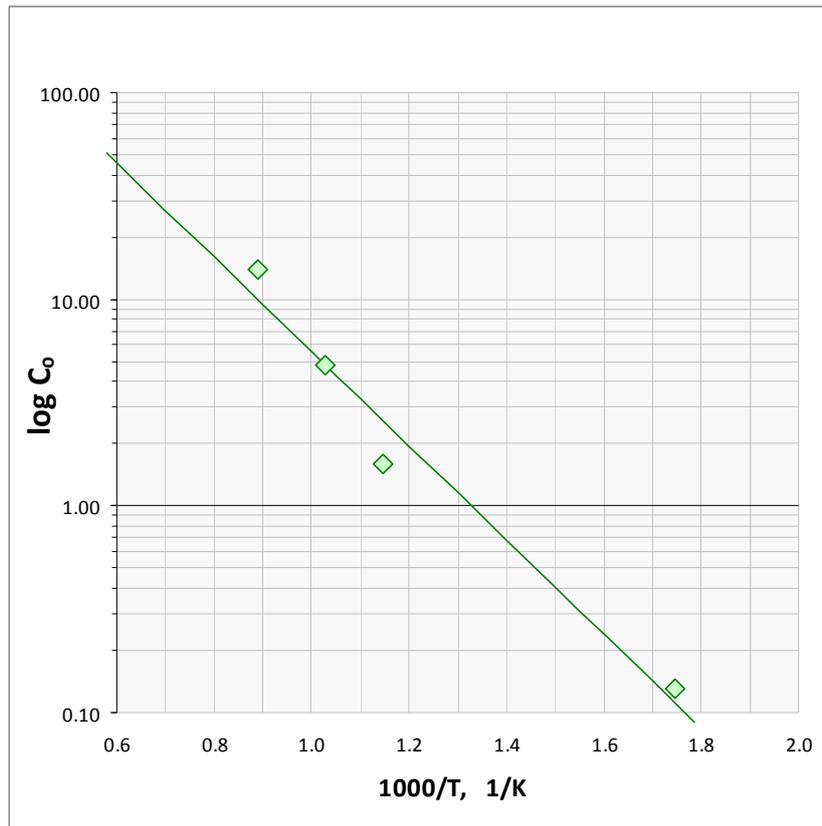


Figura 6 – Variação do coeficiente  $C_0$  com o inverso da temperatura na zona de transição.

#### 4 CONCLUSÕES

- A carburização do ferro-esponja, em condições simuladas da zona de redução de um reator de cuba é um fenômeno que, nas condições deste trabalho, ocorreu em paralelo com a redução dos óxidos de ferro, tendo como variáveis mais influentes a temperatura, a composição do gás e a metalização do ferro.
- Quando mais elevada a vazão, maior foi a deposição de carbono para tempos iguais, esse fenômeno foi quantificado na alteração do coeficiente de saturação “A” da carburização. Formalmente este coeficiente incorpora a influência da vazão, sendo matematicamente conceituado como a assíntota temporal da percentagem de carbono absorvida pelas pelotas.
- Os resultados mostraram que é possível prever o conteúdo médio de carbono no ferro esponja, obtido na zona de redução de um forno de cuba. No caso do presente trabalho este conteúdo foi de 0,043%C, correspondente à temperatura de 900°C e 0,37 de fração carburante.
- Na zona de transição o gás  $CH_4$  é o principal agente que promove o aumento da carburização com a elevação da temperatura.
- A energia de ativação aparente encontrada para o fenômeno de carburização na zona de transição foi de 11,04 kJ/mol, valor considerado consistente com um controle difusivo.

## 5 TRABALHOS FUTUROS

O grupo de Siderurgia da PUC-Rio, associado à Samarco Mineração S.A., estão no momento mantendo pesquisas visando o modelamento da carburização do DRI ocorrente também na Zona de Resfriamento do reator de cuba. Esta etapa objetiva a avaliação completa dos processos de carburização envolvidos na produção de DRI, formando um arcabouço quantitativo integral desta fenomenologia no processo de redução direta.

### 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 a CAPES 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 Towhidi N.; Szekely J. The influence of Carbon Deposition on Reduction Kinetics of Commercial Grade Hematite Pellets with CO, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. Metallurgical transactions B, 1983. 14 Bv.
- 9 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.
- 10 Motlagh M. Effect of Gas Simultaneous Carburisation and Reduction of Iron Ore. Ironmaking and steelmaking, 1994. 21v n° 4.