



Edelink Efrain Tinoco Falero

**Simulação Experimental e Modelamento
Computacional da Redução de Pelotas e
Carburização de DRI em Reatores de Cuba**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Carlos D'Abreu
Co-orientador: Prof. Hélio Marques Kohler

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016



Edelink Efrain Tinoco Falero

**Simulação Experimental e Modelamento
Computacional da Redução de Pelotas e
Carburização de DRI em Reatores de Cuba**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Carlos D'Abreu

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Marília Garcia Diniz

Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ

Dra. Karla Ohler Martins

Thyssenkrupp Steel Europa – TKSE

Dr. Mauricio Marcos Otaviano

Samarco Mineração S.A

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da

PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de Fevereiro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Edelink Efrain Tinoco Falero

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica pela Escola Profissional de Engenharia Metalúrgica da Universidad Nacional de Ingenieria (FIGMM-UNI, Lima-Peru), em 2005. Obteve o grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica pelo curso de Pós-graduação do departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica de Rio do Janeiro (PUC-Rio) em 2011.

Ficha Catalográfica

Falero, Edelink Efrain Tinoco

Simulação experimental e modelamento computacional da redução de pelotas e carburização de DRI em reatores de cuba / Edelink Efrain Tinoco Falero; orientador: José Carlos D'Abreu; co-orientador: Hélio Marques Kohler. – 2016.

175 f.: il. (color.); 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Redução Direta. 3. Metalização. 4. Carburização de DRI. 5. Modelamento Matemático. 6. Ferro Esponja. 7. Modelo Cinético. I. D'Abreu, José Carlos. II. Kohler, Hélio Marques III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Para a minha esposa Alexandra e Filho Joaquin,
Pelo apoio, paciência e carinho.

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor José Carlos D'Abreu pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao meu caro amigo Hélio Marques Kohler pela amizade, conselhos e ensinamentos compartilhados de sua grande experiência em computação ao serviço deste trabalho.

Ao Mauricio Marcos Otaviano pela oportunidade que me foi dada de fazer parte deste projeto, desenvolvido pela Samarco Mineração e a PUC-Rio.

Ao CNPq, pela ajuda financeira.

A minha esposa Alexandra, pelo apoio incondicional na redação deste trabalho.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos meus amigos e familiares que de uma forma fizeram alguma contribuição neste trabalho, demonstrando mais uma vez que na vida ninguém realiza nada sozinho.

Resumo

Edelink Efrain Tinoco Falero; José Carlos D'Abreu; Helio Marques Kohler. **Simulação Experimental e Modelamento Computacional da Redução de Pelotas e Carburização de DRI em Reatores de Cuba.** Rio de Janeiro, 2016. 175p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro.

A produção e o uso de DRI (Direct Reduction Iron) são cada vez maiores hoje em dia nos países desenvolvidos, essencialmente pela redução do preço do gás natural e do sucesso da tecnologia de extração de gás de xisto. Além disso, o menor teor de elementos contaminantes em DRI do que nas sucatas de aço, levou-o a ser considerado uma boa alternativa como carga metálica para o Forno Elétrico a Arco (FEA) e o processo no conversor LD /BOF.

Os custos operacionais e os problemas ambientais, são atualmente dois fatores tecnológicos importantes a serem considerados na otimização da produção de DRI, afetando à produtividade, sustentabilidade e competitividade do processo industrial. O teor de carbono do DRI, por exemplo, tem se tornado cada vez mais importante, devido à sua capacidade de gerar energia química nas aciarias, complementando o uso de energia elétrica nos FEA e os “inputs” energéticos no LD.

Este trabalho foi uma das partes do programa de cooperação entre a Companhia de Mineração Samarco e o Grupo de Siderurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro / PUC-Rio, que tratou especificamente do modelo cinético para a metalização e carburização simultâneas em fornos RD tipo cuba. No âmbito deste objetivo o reator foi dividido em três zonas: Redução, Transição e Resfriamento. Foram também consideradas mais três camadas concêntricas: periférica, media e central. Com base nos resultados obtidos em experiências que abrangeram diferentes tipos de pelotas, empregando misturas gasosas semelhantes às presentes nos processos industriais e obedecendo às suas correspondentes semelhanças fluidodinâmicas, foi desenvolvido um “software”, denominado “METCARB”, que incluiu na sua elaboração todas as equações e modelos cinéticos desenvolvidos experimentalmente nas três zonas do reator RD. A parte

experimental foi, portanto, uma das partes principais do presente trabalho, conjuntamente com a concepção do modelo computacional e suas validações industriais. Com o "METCARB", as previsões acerca da metalização e carburização simultâneas, em qualquer região interna do forno, se tornou possível, utilizando como entradas as dimensões do forno, medidas de temperaturas, composições dos gases, etc. Os resultados de metalização e carburização, também em formato gráfico, são gerados pelo sistema computacional, bem como as curvas cronométricas e tabelas de resultados. Estudos sobre dois casos reais foram realizados, a fim de validarem a ferramenta computacional desenvolvida.

Constatou-se que a carburização do ferro metálico sempre ocorre simultaneamente com a redução dos óxidos de ferro e que, dependendo da temperatura e composição dos gases, pode ocorrer precipitação de finos de carbono.

As simulações realizadas com o modelo METCARB mostraram que na periferia da ZR é gerado um DRI mais metalizado que na região do centro. Fenômeno contrário foi, entretanto, verificado com a carburização;

Nas condições experimentais empregadas neste trabalho, os valores médios obtidos para a carburização e a metalização, no final da ZR, variam entre 0,4 – 0,7% C, e 92% – 97%, respectivamente;

Constatou-se não ocorrer progresso do grau de redução nas zonas de Transição (ZT) e de Arrefecimento (ZA), ou seja, mantiveram-se ao longo dessas zonas os valores de metalização obtidos no fundo da ZR;

A influência do vapor de água no processo da carburização no caso estudado (0 – 4.25% H₂O) leva menor porcentagem de carburização (2,7% C – 2,35).

Palavras-chave

Redução Direta; Metalização; Carburização de DRI; Modelamento Matemático; Ferro Esponja, Modelo Cinético.

Abstract

Edelink Efrain Tinoco Falero; José Carlos D'Abreu (Advisor); Hélio Marques Kohler. **Experimental Simulation and Computational Modelling of Pellets Reduction and DRI Carburization in DR Shaft Furnaces**. Rio de Janeiro, 2016. 175p. Doctoral Thesis – Department of Chemistry and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The production and the use of DRI (Direct Reduction Iron) are increasing today in developed countries, mainly by reducing the price of natural gas and the success of shale gas extraction technology. In addition, the lower level of contaminants in DRI than in metal scraps, led it to be considered a good alternative as metallic charge for the Electric Arc Furnace (EAF) and the process in LD / BOF converter.

This work was one part of the cooperation program between Samarco Mining Company and Steel Group of the Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro / PUC-Rio, which specifically dealt with the kinetic model for the metallization and carburization simultaneous in RD shaft furnaces. Under this purpose the reactor was divided into three zones: Reduction, Transition and Cooling. There were also three concentric regions considered: peripheral, media and center. Based on the results from experiments covering different types of pellets, using gas mixtures similar to those present in the industrial processes and obeying their corresponding fluid dynamic similarities, it developed a "software" called "METCARB", which included in its preparation all kinetic equations and models developed experimentally in the three reactor zones of RD.

The experimental part was therefore a major part of this work, together with the design of computational model and its industrial validations. With "METCARB" predictions about the simultaneous metallization and carburization in any internal region of the furnaces, it became possible, using as inputs the dimensions of the furnace, temperature measurements, compositions of gases, etc. The results of metallization and carburization also in graphic format are generated by the computer system, and the chronometric curves and results tables. Studies on two real cases were performed in order to validate the developed computational tool.

It was found that the carburization always occurs simultaneously with the reduction of iron oxides and, depending on the temperature and composition of the gases; precipitation of fine carbon may occur.

The simulations with METCARB model showed that the periphery of the ZR generated more DRI metallized than the center area. A contrary phenomenon has been verified with the carburization;

With the experimental conditions used in this study, averages values obtained for the metallization and carburization in the final ZR vary between 0.4 – 0.7% C and 92% – 97%, respectively;

It was not found that the progress of reduction degree occurred in the transition (ZT) and cooling (ZA) regions, in other words, it remained along these zones of the metallization values obtained at the bottom of ZR;

The influence of water vapor in the carburization process in the case studies (0 - 4.25% H₂O) takes a smaller percentage of carburization (2.7% C – 2.35).

Keywords

Direct Reduction; Metallization; DRI Carburization; Mathematic Modelling; Direct Reduction Iron, Kinetic Model.

Sumário

1 . Considerações iniciais	20
2 . OBJETIVOS	22
3 . Introdução	23
3.1. Principais processos da fabricação de aço	25
3.2. Principais matérias primas empregadas na produção de aço via FEA	26
3.2.1. Aumento do interesse da utilização do DRI/HBI na produção de aço via FEA	27
3.3. Tecnologias de produção de DRI	31
3.4. Principais processos de Redução Direta	32
3.4.1. Processo Midrex	32
3.4.1.1. Zona de redução (ZR)	33
3.4.1.2. Zona de transição (ZT)	34
3.4.1.3. Zona de arrefecimento ou resfriamento (ZA)	34
3.4.1.4. Reforma do gás	34
3.4.1.5. Recuperação de calor	36
3.4.2. Processo HyL	38
3.4.3. Processos emergentes	39
3.5. Fundamento termodinâmico da redução dos óxidos de ferro	40
3.5.1. Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio (Fe-O)	41
3.5.2. Sistema carbono oxigênio – C – O (curva de Boudouard)	43
3.5.3. Diagrama de equilíbrio ferro - carbono (Fe-C)	44
3.5.4. Redução pelo monóxido de carbono	46
3.5.5. Diagrama de predominância Fe-O-C	46
3.5.6. Redução pelo Hidrogênio	48
3.5.7. Redução pela mistura gasosa H ₂ -CO-H ₂ O-CO ₂	49
3.6. Fundamentos cinéticos da redução direta	50
3.6.1. Considerações cinéticas e fenomenológicas da redução dos óxidos de ferro	53
3.6.1.1. Cinética da redução de óxidos de ferro com CO	53

3.6.1.2. Cinética da redução de óxidos de ferro com CO - H ₂	55
3.6.1.3. Cinética da redução de óxidos de ferro com H ₂ - CH ₄	61
3.7. Termodinâmica da carburização	63
3.7.1. Termodinâmica da deposição de carbono (carbono PickUp)	63
3.7.2. Termodinâmica da formação do carbetto de ferro	66
3.8. Cinética da carburização	67
3.8.1. Fatores principais que influenciam a carburização em fornos de cuba	73
3.8.1.1. Influência do efeito catalítico do ferro metálico sobre a carburização	73
3.8.1.2. Influência do hidrogênio sobre a carburização em fornos de cuba	74
3.8.1.3. Efeito da vazão dos gases sobre a taxa de deposição de carbono	76
3.8.1.4. Efeito da composição gasosa, temperatura e pressões parciais sobre a carburização	78
3.9. Impacto das propriedades do DRI/HBI no desempenho do forno Elétrico	81
3.9.1. Impacto do grau de metalização do DRI/HBI na operação do FEA	81
3.9.2. Impacto do teor de carbono contido no DRI/HBI na operação do FEA	83
3.9.3. Impacto do teor de ganga do DRI/HBI na operação do FEA	86
4 . Desenvolvimento do trabalho	87
4.1. Materiais e equipamentos utilizados	87
4.1.1. Materiais	87
4.1.2. Equipamentos	88
4.2. Experimentos	90
4.2.1. Condições experimentais da conversão (redução) e carburização na Zona de Redução (ZR)	92
4.2.2. Planejamento experimental da carburização na Zona de Transição (ZT)	93
4.2.2.1. Condições experimentais na ZT	93
4.2.3. Planejamento experimental da carburização na Zona de Arrefecimento (ZA)	94
4.2.3.1. Estratégia experimental para a carburização na ZA	94
4.2.3.2. Descrição do ciclo experimental na ZA	96
4.2.3.2.1. Condições experimentais na periferia e no centro do forno	

na ZA	96
4.3. Resultados e equacionamentos cinéticos	100
4.3.1. Equacionamento cinético da conversão (redução) e carburização na Zona de Redução (ZR)	100
4.3.1.1. Equacionamento da conversão (redução) na ZR	100
4.3.1.1.1. Análise estatística fatorial	103
4.3.1.1.2. Equacionamento dos parâmetros (B , τ), da equação da redução	104
4.3.1.1.2.1. Equacionamento do coeficiente de saturação, B	104
4.3.1.1.2.2. Equacionamento do parâmetro da escala temporal, τ	105
4.3.1.2. Equacionamento da Carburização na ZR	106
4.3.1.2.1. Análise fatorial	108
4.3.1.2.2. Equacionamento dos parâmetros (A , t_{inc}), da equação da carburização na ZT	109
4.3.2. Equacionamento cinético da carburização na Zona de Transição (ZT)	111
4.3.2.1. Equacionamento dos parâmetros (n , k) da equação da carburização na ZT	113
4.3.2.1.1. Equacionamento do parâmetro n	113
4.3.2.1.2. Equacionamento do parâmetro k	114
4.3.3. Resultados e Equacionamento cinético da carburização na Zona de Arrefecimento (ZA)	114
4.3.3.1. Resultados das experiências de carburização na ZA	115
4.3.3.2. Equacionamento cinético da carburização na ZA	117
4.3.3.2.1. Equacionamento dos parâmetros (α , δ), da equação da carburização na ZA	121
4.3.3.2.1.1. Modelamento do parâmetro α	121
4.3.3.2.1.2. Equacionamento do parâmetro, δ	124
4.4. Desenvolvimento do software de modelamento computacional da redução e carburização simultânea “METCARB”	125
4.4.1. Considerações Iniciais	125
4.4.2. Modelamento dos perfis de temperatura parametrizados pelo posicionamento, baseados em dados industriais	126
4.4.3. Cálculo do perfil de tempo de residência versus profundidade para as zonas (ZR, ZT e ZA) do reator	129
4.4.4. Geração do perfil composicional dos gases redutores e carburantes na Zona de Redução (ZR)	132
4.4.4.1. Geração do perfil do poder de redução f_R da ZR	132

4.4.4.1.1. Geração dos pontos não isotérmicos do grau de redução básico na ZR	132
4.4.4.1.2. Influência da temperatura sobre as conversões máximas	134
4.4.4.1.2.1. Influência do poder de redução do gás (f_R) sobre as conversões máximas (χ_{max}).	135
4.4.4.1.2.2. Geração dos pontos não isotérmicos do grau de redução geral	137
4.4.4.1.2.2.1. Geração do perfil de poder de redução básico f_{Rb}	139
4.4.4.2. Geração do perfil do poder de carburização f_C	141
4.4.5. Modelamento global das curvas de redução e carburização no reator de cuba	143
4.4.5.1. Modelamento na Zona e Redução	144
4.4.5.1.1. Modelamento da conversão (redução) na Zona de Redução (ZR)	144
4.4.5.1.2. Carburização na zona de redução (ZR)	146
4.4.5.2. Modelamento na zona de Transição (ZT)	148
4.4.5.2.1. Carburização na zona de Transição	148
4.4.5.3. Modelamento na zona de Arrefecimento (ZA)	150
4.4.5.3.1. Carburização na zona de Arrefecimento	150
4.5. Estudo do Programa Computacional de Redução e Carburização: Generalizações	153
4.5.1. Adequação do software ao dimensionamento e instrumentação do forno RD	154
4.5.2. Concepção e instrumentação do banco de dados de operação do reator RD e das características das pelotas	155
5 . Validação do Modelo “METCARB”/ Discussão	156
5.1.1. Estudo de casos	156
6 . Conclusões	162
7 Sugestões para trabalhos futuros	168
8 . Bibliografia	169

Lista de figuras

Figura 1 – Produção anual mundial de aço de 2007 ate 2014 em comparação à China e o resto do mundo ⁽³⁾ .	23
Figura 2 – Distribuição mundial da produção de aço em 2013 e 2014 ⁽³⁾ .	24
Figura 3 – Rotas para a produção de aço ⁽⁶⁴⁾ .	25
Figura 4 – Carga típica no FEA (sucata, ferro esponja e gusa) ⁽³⁷⁾ .	27
Figura 5 – Distribuição de custos variáveis na produção de aço líquido via FEA ⁽²⁵⁾ .	28
Figura 6 – Relação da porcentagem mássica de carbono no DRI com o consumo de energia elétrica no FEA ⁽¹⁴⁾ .	29
Figura 7 – Descrição do processo Midrex ⁽¹³⁾ .	33
Figura 8 – fluxograma dos gases e reforma do gás natural.	36
Figura 9 – Diminuição de energia elétrica como função da temperatura de HDRI em diferentes relações de carga no FEA ⁽²²⁾ .	37
Figura 10 – Diferentes opções de carregamento de HDRI para o FEA ⁽²²⁾ .	37
Figura 11 – Processo HyL.	39
Figura 12 – Diagrama ferro oxigênio em função da temperatura e da porcentagem de oxigênio ⁽²⁵⁾ .	41
Figura 13 – Diagrama de Boudouard: fase de equilíbrio entre C, CO e CO ₂ em função da temperatura e %CO ⁽³⁶⁾ .	43
Figura 14 – Diagrama Ferro Carbono: fase de equilíbrio entre Fe, C em função da temperatura e porcentagem de carbono ⁽³⁶⁾ .	45
Figura 15 – Fases de equilíbrio entre Fe - O – C em função da temperatura e porcentagem mássica de CO ⁽³⁶⁾ .	47
Figura 16 – Fases de equilíbrio entre Fe - O em função da temperatura e porcentagem mássica de H ⁽²⁶⁾ .	48
Figura 17 – Diagrama de oxi-redução dos sistemas Fe-C-O-H em função da temperatura e da porcentagem mássica de (CO + H ₂) ⁽²⁵⁾ .	50
Figura 18 – Curvas experimentais de TGA obtidas da redução de Fe ₂ O ₃ com CO a 800, 850 e 900°C ⁽³⁷⁾ .	54
Figura 19 – Fração aparente de perda de peso de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica reduzidas com uma mistura gasosa contendo 75% H ₂ e 25% CO em função do tempo ⁽²²⁾ .	59
Figura 20 – Fração aparente de perda de peso de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica reduzidas com uma mistura gasosa contendo 25% H ₂ e 75% CO em função do tempo ⁽²²⁾ .	60

Figura 21 – Gráfico mostrando a variação do peso das pelotas com o tempo para várias condições. (R_{red} : taxa de redução, R_c : taxa de deposição de carbono) ⁽²²⁾ .	61
Figura 22 – Efeito da temperatura na redução de minério de ferro pela mistura gasosa contendo 25% H_2 – 75% Ar. Vazão gasosa de 1 L/min ⁽⁵⁰⁾ .	62
Figura 23 – Atividade calculada do carbono para o equilíbrio gasoso a 4atm e temperaturas indicadas para o gás natural reformado (73% H_2 , 18% CO , 8% CO_2 , 1% CH_4) e uma quantidade de H_2O adicionada ⁽⁵²⁾ .	65
Figura 24 – Diagrama de estabilidade de fases para o sistema Fe-C-H-O a 900K e 1atm de pressão total. Configuração da fase condensada metaestável ⁽⁶³⁾ .	67
Figura 25 – Influência do hidrogênio sobre o conteúdo de carbono no DRI no forno de cuba (Lu et al., 1999).	75
Figura 26 – Influência da vazão sobre a taxa de deposição de carbono a várias temperaturas (Motlagh, M., 1994).	77
Figura 27 – Consumo de energia de FEA, em função ao grau de metalização do pré-reduzido ⁽²⁴⁾ .	82
Figura 28 – Efeito do grau de metalização do pré-reduzido sobre o consumo de energia na produção em FEA ⁽²⁴⁾ .	82
Figura 29 – Diminuição do consumo de energia elétrica na produção de aço líquido em FEA (Sampaio R., 1999).	86
Figura 30 – Amostra de pelotas para redução direta.	88
Figura 31 – Forno elétrico vertical marca Combustol, e outros componentes (termobalança, painel de controle).	88
Figura 32 – Retorta cilíndrica externa e interna utilizada nas experiências de redução e carburização.	89
Figura 33 – Painel com 6 rotômetros controladores da vazão dos gases utilizados nas experiências de carburização.	89
Figura 34 – Desenho esquemático do forno elétrico vertical para os experimentos de redução e carburização em diferentes condições de temperatura e composição de gases.	90
Figura 35 – Etapas de experimentos sobre a redução de pelotas e carburização do DRI de acordo com as zonas do forno de cuba.	91
Figura 36 – Condições experimentais de temperatura e composição de gases para a carburização do DRI nas três zonas do reator.	95
Figura 37 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás DRY, simulando a periferia.	98
Figura 38 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás DRY, simulando o centro.	98
Figura 39 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás WET, simulando a periferia.	99

Figura 40 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás WET, simulando o centro.	99
Figura 41 – Influência da temperatura no grau de redução (conversão) de pelotas de minério de ferro sob as condições de entrada na zona de redução do forno de cuba ⁽²⁶⁾ .	101
Figura 42 – Influência da temperatura no grau de redução (conversão) de pelotas de minério de ferro sob as condições de gás de topo na zona de redução do forno de cuba ⁽²⁶⁾ .	101
Figura 43 – Grau de redução em função do tempo para temperatura de 900 °C e um poder redutor de 0,85 ⁽²⁶⁾ .	102
Figura 44 – Grau de redução (conversão) em função do tempo para temperatura de 700°C e um poder redutor de 0,85 ⁽²⁶⁾ . A linha pontilhada representa a remoção de oxigênio, a linha contínua a carburização e a linha que se ajusta aos pontos experimentais, a diferença.	103
Figura 45 – Equacionamento do parâmetro de saturação B.	105
Figura 46 – Equacionamento do parâmetro da escala temporal τ .	106
Figura 47 – Dados experimentais dos ensaios de carburização ⁽⁶⁴⁾ .	107
Figura 48 – Fator de saturação de carbono (A). vs Temperatura.	110
Figura 49 – Fator tempo de incubação (t_{inc}). vs Temperatura.	111
Figura 50 – Variação do carbono total no DRI em função da temperatura e do tempo para as condições experimentais na zona de transição ⁽²⁵⁾ .	112
Figura 51 – Variação do fator n com a temperatura.	113
Figura 52 – Variação do fator k com a temperatura.	114
Figura 53 – Equacionamento cinético da carburização nas condições da periferia com um gás seco.	118
Figura 54 – Equacionamento cinético da carburização nas condições do centro com um gás seco.	119
Figura 55 – Equacionamento cinético da carburização nas condições da periferia com um gás úmido.	120
Figura 56 – Equacionamento cinético da carburização nas condições do centro com um gás úmido.	121
Figura 57 – Comportamento do fator α para gases secos em função da temperatura, nas condições da periferia e do centro.	122
Figura 58 – Comportamento do fator α para gases úmidos em função da temperatura nas condições da periferia e do centro.	123
Figura 59 – Esquema da seção longitudinal do reator de cuba.	126
Figura 60 – Aplicação da espinha cúbica na determinação do perfil térmico do forno.	128

Figura 61 – Perfil térmico versus profundidade (a curva vermelha corresponde ao setor periférico do forno, a marrom ao setor intermediário e a azul ao centro).	129
Figura 62 – Perfil do tempo de residência.	131
Figura 63 – Grau de redução não isotérmico básicos nas condições da periferia da RZ.	133
Figura 64 – Graus de redução não isotérmico básicos nas condições do centro da ZR.	133
Figura 65 – Relação da conversão máxima com a temperatura.	134
Figura 66 – Relação do poder de redução dos gases com a conversão máxima.	136
Figura 67 – Curva do grau de redução geral.	138
Figura 68 – Perfil do poder de redução f_R na ZR.	139
Figura 69 – Determinação do poder de redução básica nas condições da periferia da ZR.	140
Figura 70 – Determinação do poder de redução básica nas condições do centro da ZR.	141
Figura 71 – Perfil do poder de carburização f_C na ZR.	142
Figura 72 – Curva de metalização global no reator RD de cuba.	143
Figura 73 – Curva de carburização global no reator RD de cuba.	144
Figura 74 – Progresso típico da metalização na ZR.	145
Figura 75 – Progresso típico da carburização na ZR num reator RD.	147
Figura 76 – Progresso típico da carburização na ZT num reator RD.	150
Figura 77 – Progresso típico da carburização na ZA num reator RD.	152
Figura 78 – Tela do menu principal: modelo computacional da redução e carburização.	153
Figura 79 – Funcionalidade do dimensionamento do reator RD.	154
Figura 80 – Interface do banco de dados, Cenário e dados de Pelotas.	155
Figura 81 – Perfil de Temperatura estudo de caso A.	157
Figura 82 – Perfil de Temperatura estudo de caso B.	158
Figura 83 – Potencial de redução f_R (esquerda) e potencial de carburização f_C (direita) para o caso A.	158
Figura 84 – Potencial de redução f_R (esquerda) e potencial de carburização f_C (direita) para o caso B.	159
Figura 85 – Resultados do programa METCARB para o caso A.	159
Figura 86 – Resultados do programa METCARB para o caso B.	160

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais países produtores de aço ⁽³⁾ .	24
Tabela 2 – Diferentes processos de redução direta para a produção de DRI.	31
Tabela 3 – Composição química da amostra de pelotas para o estudo da redução e a carburização.	87
Tabela 4 – Condições experimentais na zona de redução (ZR).	92
Tabela 5 – Condições experimentais para a carburização na zona de transição (ZT).	93
Tabela 6 – Condições experimentais para determinar a carburização do DRI na periferia do forno de cuba.	96
Tabela 7 – Condições experimentais para determinar a carburização do DRI no centro do forno de cuba.	97
Tabela 8 – Composição dos gases usados na zona de arrefecimento (ZA).	97
Tabela 9 – Análise estatística fatorial da constante B.	104
Tabela 10 – Resumo da análise fatorial realizada sobre os fatores da carburização obtida em 3,6h.	108
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da carburização (t_{inc} , A, τ).	109
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos obtidos no modelamento da carburização na ZT.	112
Tabela 13 – Análise química do DRI obtido da ZA através das experiências de carburização simulando a periferia do forno.	115
Tabela 14 – Análise química do DRI obtido da ZA através das experiências de carburização simulando o centro do forno.	116
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos (α , γ) obtidos do ajuste da equação cinética da carburização do DRI na zona de arrefecimento com gás seco (DRY).	118
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste da equação cinética da carburização do DRI na ZA com gás úmido (WET).	120
Tabela 17 – Parâmetros do fator α_{mod} para gás seco.	122
Tabela 18 – Parâmetros do fator α_{mod} para o gás úmido.	123
Tabela 19 – Valores médios do fator δ .	124
Tabela 20 – Localização dos termopares e as temperaturas registradas.	127
Tabela 21 – Coeficientes dos polinômios usados para plotar as curvas de temperatura, segundo as faixas das profundidades.	128
Tabela 22 – Valores das velocidades essenciais e os seus coeficientes de distribuição.	131

Tabela 23 – Valores dos fatores de ajuste em diferentes temperaturas.	136
Tabela 24 – Dimensões e condições operacionais dos fornos em estudo.	156
Tabela 25 – Dados de processo dos fornos em estudo.	157
Tabela 26 – Valores de metalização e carburização nas subzonas.	160
Tabela 27 – Carburização média obtida na fronteira das zonas.	160
Tabela 28 – Valores dos resultados (%GM, %C) modelado vs Industrial.	161

1. Considerações iniciais

O Processo de redução direta é uma das tecnologias de fabricação de ferro mais consolidadas, em particular os processos de forno de cuba RD, o que equivale a mais de 65% da produção mundial de DRI (74,55 Mt). Um aspecto importante é o seu baixo impacto das emissões gasosas se comparado a outras tecnologias de fabricação de ferro graças a sua característica de reciclagem de gás de topo, com o objetivo de gerar os gases redutores CO e H₂ através das reações de reforma catalisadas entre Gás Natural e CO₂ ou vapor de água. Outro aspecto tecnológico importante refere-se à carburização do DRI, que também desempenha um papel fundamental no processo que ressalta o carbono, devido à redução de energia elétrica na etapa de refino na produção de aço no FEA. Neste contexto, tanto a reciclagem de gás e a carburização do DRI conferem um diferencial de sustentabilidade para o processo RD de forno de cuba. O presente trabalho aborda estas questões, focando os programas de investigação em cooperação entre a Universidade PUC-Rio / Grupo de Siderurgia e as empresas siderúrgicas, que vão desde experimentos de laboratório aos modelos matemáticos aplicados.

Hoje em dia, as mais importantes tecnologias baseadas em gases para a produção de DRI em forno de cuba, tais como os processos MIDREX e HyL, estão contribuindo com mais de 85% da produção mundial de DRI que foi de 74,92 milhões de toneladas em 2013, o que levou os produtores, continuamente, a expandir suas escalas industriais e adquirir uma presença expressiva no cenário do aço.

Em termo geral, a produtividade de fabricação de ferro é fortemente dependente do controle dos parâmetros operacionais e da redutibilidade do minério de ferro. Embora a cinética da redução de óxidos de ferro com C, CO e H₂, já tenha sido extensivamente estudada, ainda permanece a falta de dados que compreendem as misturas gasosas (CO-CO₂-H₂-H₂O-CH₄), as quais são geradas pela reforma de Gás Natural. Isto acontece principalmente em condições que simulam o gás “bustle” que é o gás injetado através das ventaneiras dos fornos RD. Além disso, é de conhecimento geral a função principal desempenhada pelo

teor de carbono em banhos de aço como uma fonte de energia química, a fim de diminuir a energia elétrica entregue ao FEA e o custo do aço. Esta abordagem levou-a algumas práticas operacionais importantes, tais como o carregamento do reator com DRI com maior teor de carbono e DRI quente (HDRI) diretamente a partir do forno. Conseqüentemente, os estudos sobre a precipitação de carbono e carburização de DRI promovido pelas misturas ($\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4$), tem proporcionado importantes frentes de pesquisas e desenvolvimento, reunindo produtores de pelotas, empresas siderúrgicas e instituições de pesquisa.

O presente trabalho tem a finalidade de obter um conjunto de equações cinéticas experimentais, abrangendo metalização de pelota, formação de finos de carbono e carburização do DRI, considerando as três principais regiões internas de um reator RD: Zonas de Redução (ZR), Transição (ZT), e Arrefecimento (ZA). Além disso, testes de simulação laboratorial foram conduzidos utilizando pelotas RD típicas e parâmetros de operação industrial, previstas a partir da aplicação de uma análise estatística fatorial. Finalmente, com o intuito de simular a produção DRI real no forno de cuba, um programa computacional foi concebido e aplicado em alguns casos de estudo.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um modelo computacional para simulação e avaliação técnica do desempenho da metalização de pelotas RD de minério de ferro e a carburização simultânea do DRI formado, em reatores RD de cuba.

Objetivos específicos:

- ❖ Gerar equações cinéticas de redução e carburização, em bases experimentais típicas das três zonas dos reatores de cuba: redução; transição e arrefecimento;
- ❖ Elaborar um programa computacional em condições de simular dinamicamente as cinéticas estudadas, considerando os parâmetros industriais relevantes ao processo RD;
- ❖ Validar o modelo gerado, utilizando dados industriais fornecidos por empresas representativas do setor siderúrgico.

3. Introdução

A produção mundial de aço bruto atingiu 1662 milhões de toneladas no ano de 2014, um acréscimo de 1,2% em relação a 2013. No Oriente Médio a menor região para a produção de aço bruto teve o crescimento mais robusto. Já na América do Norte e na Ásia a produção de aço cresceu modestamente em 2014 em comparação a 2013, enquanto que no CIS (Commonwealth of Independent States) e na América do Sul ela diminuiu. A **Figura 1** mostra a evolução da produção mundial de aço.

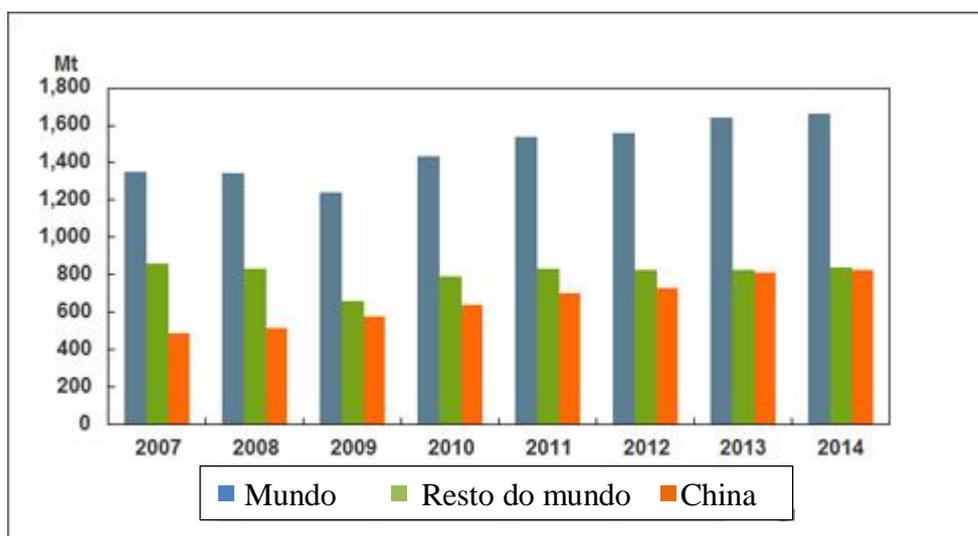


Figura 1 – Produção anual mundial de aço de 2007 até 2014 em comparação à China e o resto do mundo ⁽³⁾.

A produção anual da Ásia foi 1132,3 milhões de toneladas de aço bruto em 2014, uma elevação de 1,4% em relação a 2013. A produção de aço bruto da China em 2014 chegou a 822,7 milhões de toneladas, um avanço de 0,9% em 2013. A participação de mercado da produção mundial de aço bruto da China caiu de 49,7% em 2013 para 49,5% em 2014.

A União Europeia registrou um decréscimo de 1,7% comparado ao ano de 2013, produzindo 169,2 milhões de toneladas de aço bruto em 2014.

Em 2014, a produção de aço bruto da América do Norte foi para 121,2 milhões de toneladas mostrando um incremento de 2,0% no que diz respeito a 2013.

Os Estados Unidos produziram 88,3 milhões de toneladas de aço bruto, um aumento de 1,7% em relação a 2013.

A produção anual de aço bruto da América do sul foi de 45,2 milhões de toneladas em 2014, uma perda de 1,4%. O Brasil produziu 33,9 milhões de toneladas em 2014, uma queda de 0,9% em relação a 2013.

A **Figura 2** e a **Tabela 1** mostram a distribuição percentual da produção de aço no mundo nos anos de 2013 e 2014, evidenciando a China como maior produtora, seguida pelo Japão e os Estados Unidos.

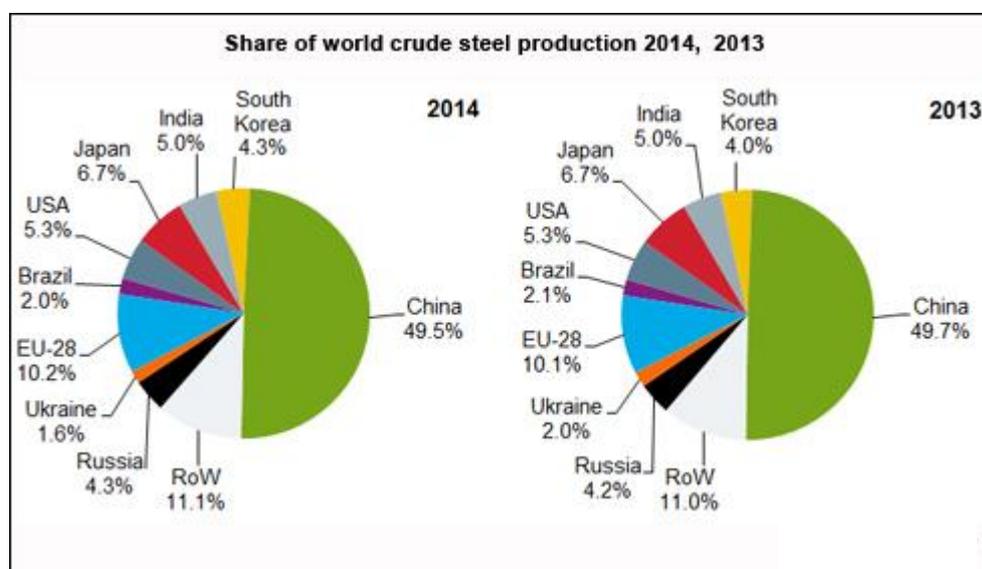


Figura 2 – Distribuição mundial da produção de aço em 2013 e 2014 ⁽³⁾.

Tabela 1 – Principais países produtores de aço ⁽³⁾.

Rank	Country	2014 (Mt)	2013 (Mt)	%2014/2013
1	China	822.7	815.4	0.9
2	Japan	110.7	110.6	0.1
3	United States	88.3	86.9	1.7
4	India	83.2	81.3	2.3
5	South Korea	71.0	66.1	7.5
6	Russia	70.7	68.9	2.6
7	Germany	42.9	42.6	0.7
8	Turkey	34.0	34.7	-1.8
9	Brazil	33.9	34.2	-0.7
10	Ukraine	27.2	32.8	-17.1

3.1. Principais processos da fabricação de aço

Existem duas rotas tecnológicas predominantes na indústria siderúrgica mundial: as usinas integradas a coque e as usinas semi-integradas (**Figura 3**).

Nas usinas integradas a coque, as áreas de transformação do minério de ferro e do aço encontram-se presentes em uma única unidade industrial. A partir do minério de ferro e de seus produtos, sinter e pelota, coque e fundentes, produz-se ferro gusa através da rota coqueria, Alto Forno. O ferro gusa é refinado para se produzir o aço bruto.

As usinas semi-integradas não possuem a etapa de redução. Portanto trata-se de um processo mais compacto. As aciarias são alimentadas principalmente com sucata ferrosa e, em menor quantidade, por ferro gusa e pré-reduzidos (ferro diretamente reduzido, DR; e ferro briquetado a quente, HBI) ⁽⁶⁵⁾.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1121783/CA

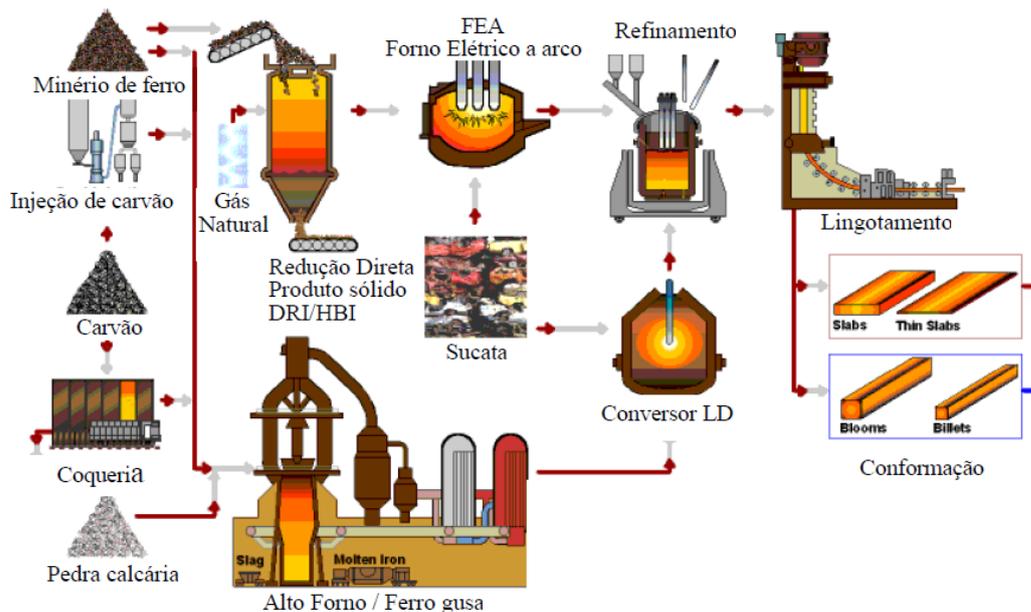


Figura 3 – Rotas para a produção de aço ⁽⁶⁴⁾.

Existe uma terceira rota tecnológica cuja difusão é mais reduzida mundialmente. Esta terceira rota refere-se à usina integrada a redução direta (RD), que possui as três áreas produtivas: redução, refino e conformação.

Ela apresenta duas diferenças importantes em relação às usinas integradas a coque. Primeiro, na etapa de redução ela utiliza módulos de redução direta, ao

invés de sinterização, coquería e alto forno. Segundo, na fase de refino, em vez de aciaria básica a oxigênio ela faz uso de aciaria elétrica.

A produção de aço via rota integrada é atualmente responsável por aproximadamente 75 % da produção mundial de aço e consiste basicamente na redução de óxido de ferro a ferro gusa e posterior refino para reduzir o teor de carbono transformando em aço propriamente dito. Os principais insumos são os minérios de ferro, carvão, calcário e aço reciclado (sucata ferrosa).

A produção de aço a partir do ferro esponja representa 4,59% da produção mundial de aço, praticamente o saldo via aciarias elétricas a partir da sucata ferrosa ⁽⁶⁶⁾.

3.2. Principais matérias primas empregadas na produção de aço via FEA

Na fabricação de aço via FEA, dispõe-se de sucata, ferro gusa e ferro esponja como principais matérias primas (**Figura 4**), os quais são portadores do elemento químico ferro na sua forma metalizada.

A carga do FEA é flexível em termos de matéria prima, adaptando-se a disponibilidade de recursos naturais e a realidade do mercado de cada região. Destacam-se alguns países do mundo, tais como Oriente Médio, Venezuela, Argentina e México, onde a utilização de ferro esponja como matéria prima na fabricação de aço é significativa, representando mais da metade de carga metálica que se alimentam na aciaria.

Assim, evidencia-se que o emprego do ferro esponja como substituto da sucata já é uma realidade apesar de ainda existirem dúvidas sobre a sua viabilidade técnica e econômica. Em linhas gerais, observa-se que o interesse por fontes alternativas para a produção de ferro, como no caso do ferro esponja e do ferro gusa tem aumentado em função da disponibilidade cada vez menor de sucata de alta qualidade e de seu conseqüente aumento de custo, que notoriamente está baseado na lei da oferta e da procura ⁽²⁴⁾.



Figura 4 – Carga típica no FEA (sucata, ferro esponja e gusa) ⁽³⁷⁾.

3.2.1. Aumento do interesse da utilização do DRI/HBI na produção de aço via FEA

O DRI (Direct Reduction Iron) é um produto poroso com um alto grau de metalização que contém poucos elementos contaminantes. Em países onde a sucata de aço tem um elevado preço e o custo do gás natural é baixo, o DRI é muito utilizado como uma fonte alternativa de ferro primário nas mini-mills. Nos países mais industrializados, o DRI é somente utilizado em mini-mills que fabricam aços de alta qualidade, pelo fato do DRI não conter as impurezas (Cu, Zn, Sn, Cr, Ni, Mo) que habitualmente estão presentes nas sucatas ⁽⁸⁾ e que afetam as propriedades físicas e químicas dos aços.

Nos últimos tempos o termo “Valor em Uso” (VIU – value in use) apareceu para se examinar a implicação no custo devido ao uso de insumos com maior valor agregado. Esse conceito recai na necessidade de melhorar os custos de produção e no caso do FEA, renovar o interesse em fontes de energia química como, por exemplo, o aumento do teor de carbono no DRI e o uso de DRI quente (HDRI), os quais reduzem o consumo de energia elétrica ⁽¹⁰⁾. A importância de focar esforços no intuito de obter ganhos nas fontes químicas para diminuir, entre outras coisas, o consumo de energia elétrica nas aciarias reflete-se na **Figura 5**

que expõe a distribuição de custos variáveis na produção de aço líquido. Nesse gráfico observa-se que, os maiores custos estão representados pela carga metálica (DRI e/ou sucata) e energia elétrica, ambos somam 80% dos custos variáveis.

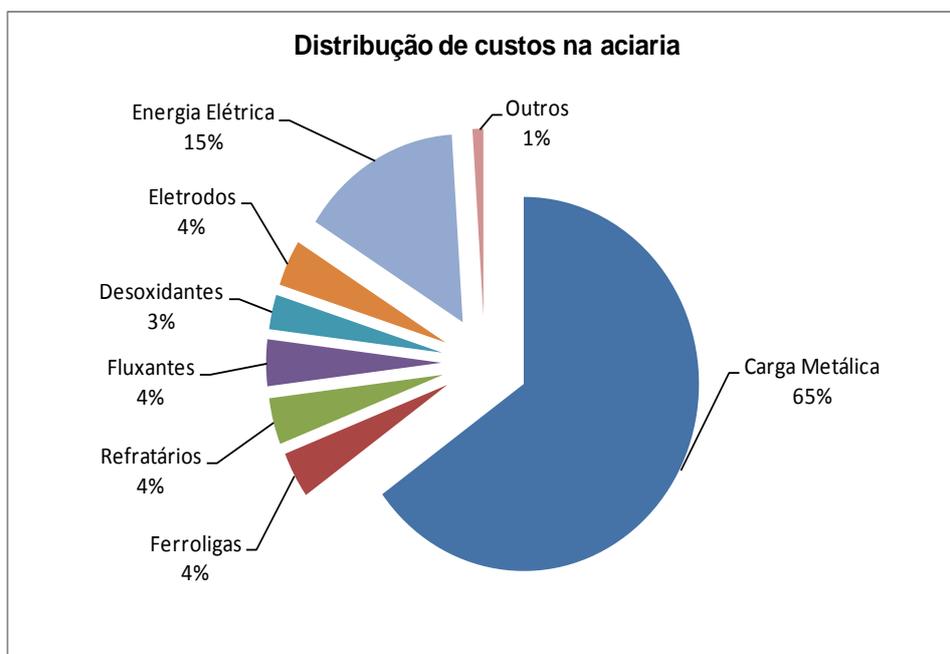
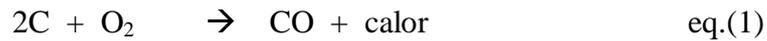


Figura 5 – Distribuição de custos variáveis na produção de aço líquido via FEA ⁽²⁵⁾.

Os aciaristas confirmam as vantagens do uso do DRI nas práticas metalúrgicas indicando que o seu uso tem contribuído no incremento de produtividade nas plantas industriais ⁽¹²⁾. A **Figura 6** mostra que o consumo de energia diminui com o aumento do teor de carbono no DRI. O dobro da porcentagem de carbono de carbono no DRI gera uma economia de 14% de energia elétrica.

Os benefícios do alto teor de carbono no DRI para o processo de fusão no FEA são explicados nas seguintes considerações: ⁽¹⁵⁾

- Na prática, a energia do carbono é finalmente utilizada no processo de fusão realizado no forno elétrico a arco.
- O carbono produzirá energia pelas seguintes reações:



- A combinação das duas reações (1) e (2) produz mais de 37 kWh/t para um DRI com 1% de carbono.
- Permite o uso eficiente do carbono, comparado a outros tipos de injeção de carbono; também minimiza a adição externa de grafita, pois a cementita do DRI caracteriza-se por proporcionar maior rendimento no FEA.
- Permite a geração de escória espumante com facilidade devido ao fato do alto teor de carbono no DRI entrar em contato com o oxigênio que se apresenta na forma livre ou combinada.

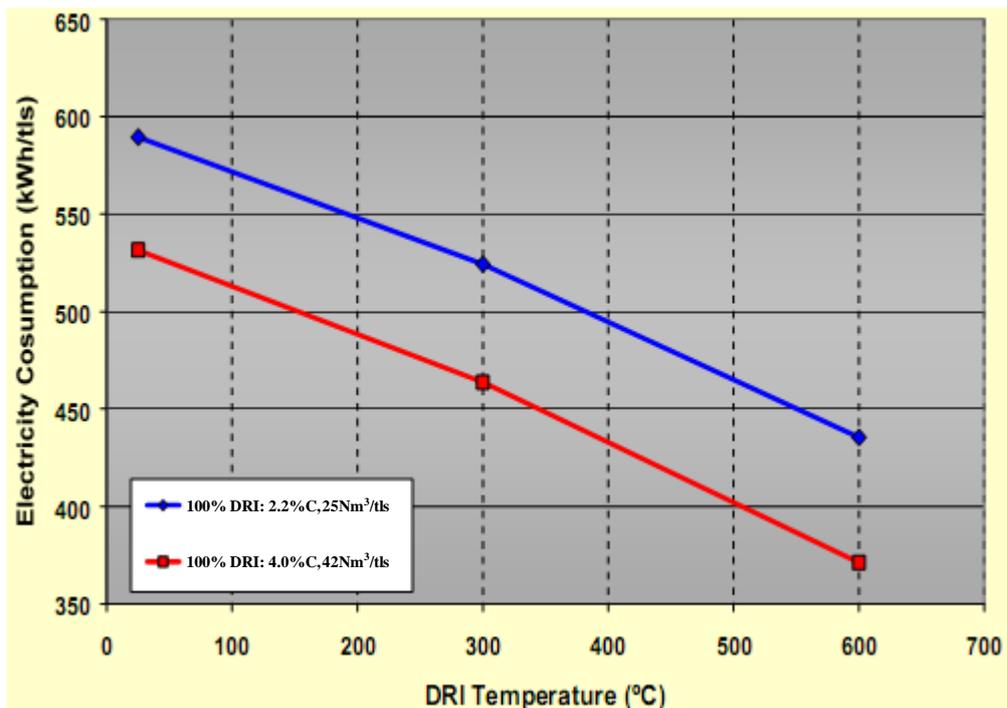


Figura 6 – Relação da porcentagem mássica de carbono no DRI com o consumo de energia elétrica no FEA ⁽¹⁴⁾.

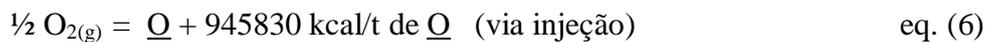
O impacto que origina o carbono no DRI, como observado na **Figura 6**, obtém maior relevância com as seguintes considerações:

- A injeção de grafita no FEA é aproximadamente de 12 kg/t para um DRI com 2,2 % C e 0,5 kg/t para um DRI com 4% C.
- Para essas condições de operação no FEA, a variação de 2,2 a 4,0 %C no DRI, representa um decréscimo no consumo de 11 kg de grafita e de 58 kWh/t de aço produzido.

O carbono contido no DRI ou no HBI, tanto na forma grafítica (C) quanto na forma cementítica (Fe₃C), ao ser dissolvido no banho metálico, promoverá as seguintes reações globais a 1600 °C:



Esse carbono dissolvido e proveniente do pré-reduzido, bem como de qualquer outra fonte, promoverá a redução da wustita⁽¹¹⁾, de acordo a eq. (5), ou reagirá com qualquer outro oxigênio presente no banho metálico, gerando assim a energia térmica para o sistema. A 1600° C temos as seguintes reações:



Na prática, a dissolução da wustita encontrará a presença de carbono dissolvido no banho líquido, conseguindo a sua conversão em ferro metálico.

Essa redução dá-se a custa de um consumo adicional de energia na forma de calor do sistema conforme esclarecido na equação (5).

De 2005 a 2013, a produção mundial de aço via FEA, cresceu 96,3 milhões de toneladas métricas (26,3%). Este crescimento resultará no aumento da demanda dos materiais para suprimento das aciarias elétricas, incluindo a sucata, o DRI/HBI, e o ferro-gusa líquido e sólido.

Os fabricantes de aço via FEA tentam ganhar espaço, também, na fabricação de aços com baixos teores de elementos residuais (cobre, molibdênio, cromo, níquel, estanho). Como a sucata com baixo teor de elementos residuais é difícil de

ser encontrada, cargas como DRI/HBI e ferro gusa passaram a ser mais utilizadas (33).

Com o incremento do uso do FEA em todo mundo, a demanda por carga (DRI, sucata) tem aumentado e a produção de ferro-esponja chegou ao seu limite de capacidade, o que vem estimulando o aparecimento de novos investimentos no setor da redução direta.

Atualmente, os principais processos industriais de obtenção do ferro-esponja utilizam misturas gasosas, contendo hidrogênio e monóxido de carbono como agentes redutores, que são obtidas a partir do gás natural. Tais tecnologias são conhecidas como “gas-based DR processes”.

3.3. Tecnologias de produção de DRI

Os diferentes processos de redução direta no nível da operação comercial são apresentados na **Tabela 2**, sendo eles principalmente classificados de acordo ao tipo de combustível utilizado: processos baseados em carvão e processos baseados em gás.

Tabela 2 – Diferentes processos de redução direta para a produção de DRI.

Processos de redução direta			
Processos de redução direta baseados em gás		Processos de redução direta baseados em carvão sólido	
Processo	Tecnologias	Processo	Tecnologias
Processos contínuos em forno de cuba	Midrex, Purofer, Armco	Processos em fornos de batelada	Hoganas
Processos em fornos de batelada	HyL	Processos contínuos em forno de cuba	KinglorMentor, Echeverria
Processos em leito fluidizado	FIOR, HIB	Processos em fornos rotatórios	SL/RN, Krup, Kawasaki
Processos em fornos rotatórios	ACCAR		

O conteúdo de carbono no DRI convencional está na faixa de 0,3 – 3,5%C, possuindo uma pequena camada externa formada por carbetto de ferro Fe_3C .

3.4. Principais processos de Redução Direta

3.4.1. Processo Midrex

Esse processo foi inicialmente desenvolvido pela *Surface Combustion Corporation*, no ano de 1966, onde construíram a primeira planta piloto. No ano de 1967, a Midland-Ross junto com a Indústria Korf e Handel na Alemanha, iniciaram a produção de ferro esponja (DRI-Direct Reduced Iron) em escala industrial (Feinman & Mac Rae, 1999).

O processo Midrex converte o minério de ferro em ferro esponja usando o gás natural, fazendo previamente sua reforma. O forno de cuba, reator utilizado por esta tecnologia, consta principalmente da zona de redução, zona de transição e da zona de resfriamento.

Para maximizar a eficiência do reformador, os gases que saem pelo topo do forno, a uma temperatura de 370 – 480°C, são reciclados e misturados com o gás natural rico. Esses gases são alimentados no reformador, onde são aquecidos e reformados utilizando um catalisador. Os gases reformados, que estão aquecidos e contêm de 90 a 92% de H_2 e CO , são alimentados diretamente na parte intermediária do forno de cuba, como gases redutores.

Na redução, os óxidos de ferro na forma de pelota ou bitolado, são alimentados através de um distribuidor no topo do forno de cuba. Enquanto o minério desce por gravidade, ele é também aquecido em contracorrente pelos gases redutores que ingressam a uma temperatura de 760°C a 930°C. Esta mistura redutora reage com os óxidos, convertendo-os em ferro metálico, e liberando H_2O e CO_2 .

Para descarregar o DRI frio (40°C), o óxido de ferro reduzido é resfriado e carburado por um fluxo de gases em contracorrente na zona de arrefecimento (parte mais baixa do forno de cuba). O DRI também pode ser descarregado quente. Neste caso ele é alimentado numa máquina de briquetagem para a produção de HBI (Hot Briquetted Iron), ou alimentado quente, como HDRI (Hot Direct Reduced Iron), diretamente no Forno Elétrico a Arco (sistema HOTLINK). O HBI melhora as características de transporte, manipulação e armazenamento do

ferro esponja produzido, pois tem alta resistência à reoxidação, baixa quantidade de finos gerados durante sua manipulação e operação, alta densidade de leito ($2,6 - 2,7 \text{ t/m}^3$), e baixa absorção de água ($2 - 4\%$). (Midrex Technologies, 2014). O fluxograma do processo Midrex é apresentado na **Figura 7**.

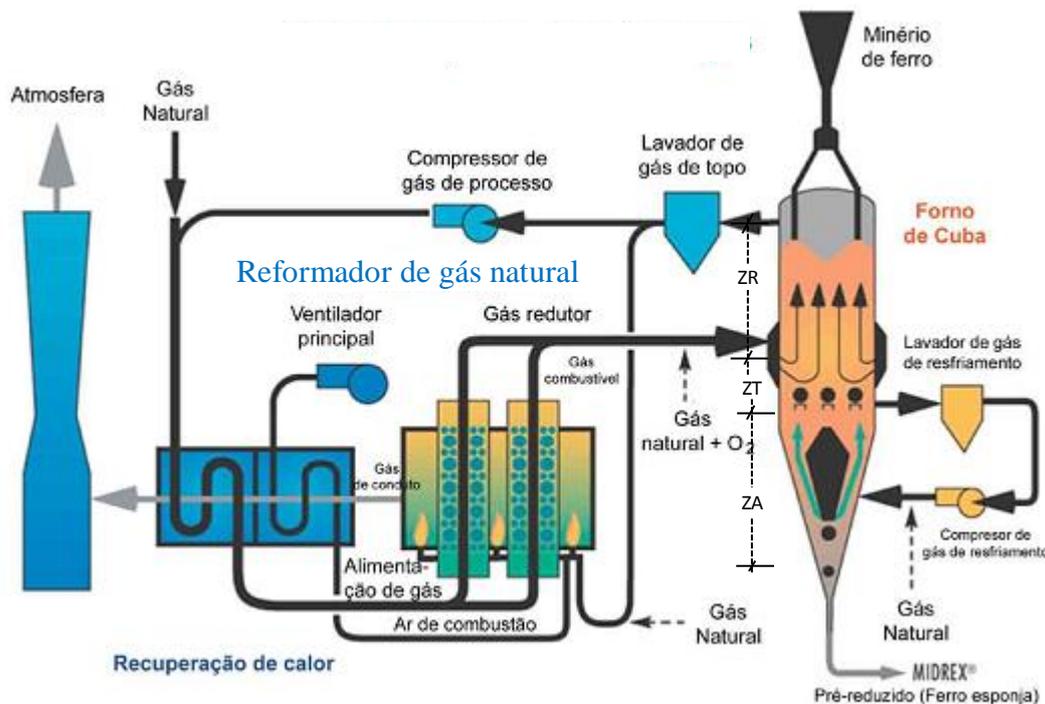


Figura 7 – Descrição do processo Midrex ⁽¹³⁾.

Os principais fenômenos envolvidos no processo Midrex, tanto na zona de redução (ZR), transição (ZT) e de resfriamento (ZA), assim como nas etapas de reforma de gás e recuperação de calor, serão descritos abaixo.

3.4.1.1. Zona de redução (ZR)

No interior da zona de redução destacam-se temperaturas de $600 - 850^\circ\text{C}$ e pressões na ordem de $1,5 \text{ MPa}$. A carga com partículas sólidas de minério desce por essa zona, essas partículas são aquecidas e reduzidas a ferro metálico por uma mistura gasosa redutor em contracorrente que ingressa pelo ponto de injeção, chamado “bustle” (mistura de todos os gases que ingressam na zona de redução). Esta mistura gasosa é rica em H_2 e CO , na proporção aproximada de 55% de H_2 e 35% de CO , inicialmente obtidos pela reforma de gás natural.

Adicionalmente, costuma-se também introduzir mais gás natural pelo bustle, esta prática demanda certo consumo energético, mas permite a geração de uma quantidade adicional de gases redutores dentro do próprio reator. Esse processo é conhecido como “reforma *in situ*”. A conversão do gás natural em gases redutores, nessa região, é aproveitada pela abundante presença de ferro metalizado que atua como catalisador das reações de conversão do gás.

3.4.1.2. Zona de transição (ZT)

Essa zona está localizada aproximadamente à meia altura do forno e começa logo abaixo do ponto de injeção do gás de entrada “bustle”. Maior quantidade de gás natural é injetado continuamente nesta região com o propósito de obter uma reforma adicional “*in situ*”, conforme já dito no item 3.4.1.1.

A carga sólida, que já se encontra altamente metalizada, passa por essa região e pode-se assumir que ali ocorre a carburização mais intensa do ferro metálico e esperada por essa prática.

3.4.1.3. Zona de arrefecimento ou resfriamento (ZA)

Nesta região acontece de maneira mais acentuada o arrefecimento do ferro esponja, (DRI), devido à recirculação de uma mistura gasosa, não oxidante, a baixas temperaturas, aproximadamente a 50°C, rica em CH₄ (~ 80%) e H₂ (~ 10%). Uma vez resfriado, chegando em torno de 40°C, o ferro esponja é descarregado do forno.

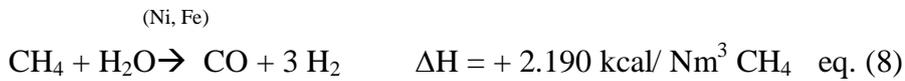
Em outras unidades industriais que produzem ferro esponja briquetado a quente, (HBI), o circuito de arrefecimento gasoso é suprimido e a briquetagem a quente acontece logo após a descarga do material do forno. Essa briquetagem a quente é realizada em temperaturas aproximadas a 700°C.

3.4.1.4. Reforma do gás

Nos processos de redução direta com gás, o gás redutor é gerado comumente a partir do gás natural. O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, ele é composto de gases inorgânicos e

hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades, o propano, butano, entre outros. Geralmente apresenta baixos conteúdos de contaminantes como o nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. O gás natural permanece no estado gasoso, sob pressão atmosférica e a temperatura ambiente. Mais leve que o ar, o gás natural dissipa-se facilmente na atmosfera no caso de esvaziamento; sua temperatura de inflamação é maior que 620°C, é incolor e inodoro, queimando como uma chama quase imperceptível. (GasNet - O Site do Gás Natural, 2005)

Os principais processos empregados na reforma do gás natural com vapor de água e com dióxido de carbono usando como catalizador (Ni, Fe) são as seguintes:



No processo da tecnologia Midrex, o gás de topo, ao sair do forno, passa por um lavador onde é resfriado para condensar a água e separar a poeira arrastada. A maior parte deste gás é comprimida, misturada com gás natural, pré-aquecida a 400°C - 500°C e levada à unidade de reforma, onde é aquecida a uma temperatura de 900°C. Pela ação do catalisador (Ni, Fe), é formada uma mistura de gases redutores contendo em torno de 90% de CO e H₂, a qual é reconduzida para o forno ingressando pela zona de redução como indicado na **Figura 8**.

Uma das vantagens no uso de gás natural no processo Midrex é o baixo teor de enxofre. O gás natural deve conter menos de 15 ppm de enxofre para evitar o “envenenamento” do catalisador a base de níquel, o excesso de gás de topo é queimado para aquecer a unidade de reforma, pré-aquecer o ar de combustão destes e para aquecer os gases reformados até a temperatura de processo.

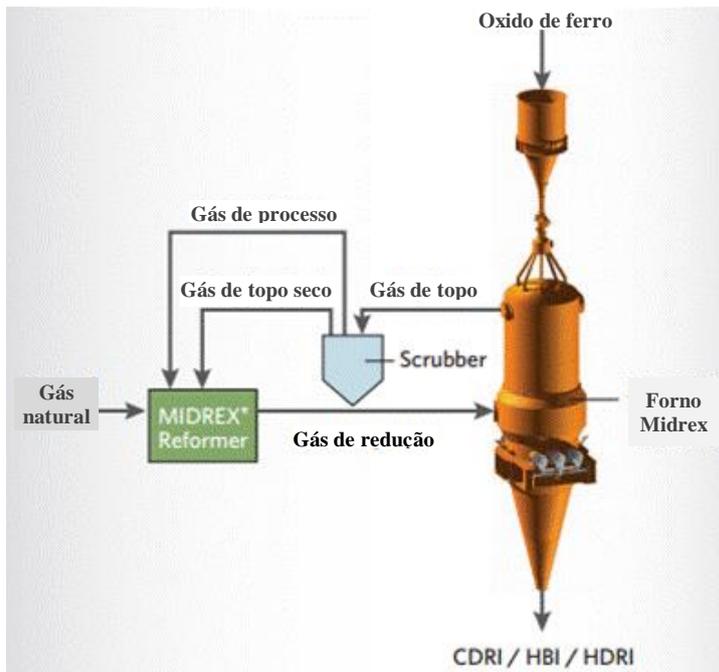


Figura 8 – fluxograma dos gases e reforma do gás natural.

3.4.1.5. Recuperação de calor

A partir da linha dos gases do reformador, o calor sensível é recuperado e utilizado para pré-aquecer a mistura dos gases de alimentação, o ar para a combustão dos gases no queimador e também o gás natural de alimentação.

Um panorama geral do desenvolvimento do processo Midrex é descrito por Tennies et.al. ⁽⁴⁰⁾ o qual apresenta etapas desta evolução e aponta duas áreas principais de desenvolvimento desta tecnologia: o incremento da produtividade do forno de cuba (especificamente via o uso de oxigênio) e o carregamento direto do ferro de redução direta quente (HDRI) para o FEA, além de mostrar as considerações ambientais em relação ao processo de fabricação de ferro primário. Com a aplicação da segunda área de desenvolvimento tecnológico da Midrex, conseguiu-se aperfeiçoar a produção de aços de alta qualidade juntamente com uma diminuição no consumo de energia, como visto na **Figura 9**. Carregando 100% HDRI dentro do FEA obtém-se a redução do consumo de energia elétrica em aproximadamente 20 kWh/t de aço líquido por cada 100° C adicionados a temperatura da carga, dessa forma, alimentando HDRI a temperatura de 650° C deixamos de consumir energia em aproximadamente 140 kWh/t ⁽⁴⁰⁾.

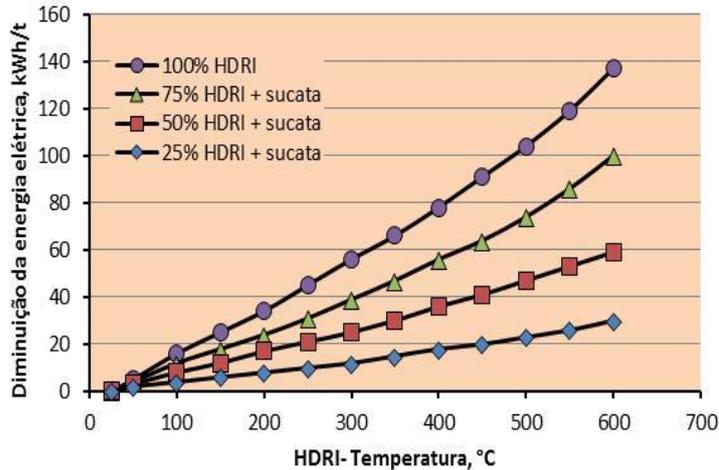


Figura 9 – Diminuição de energia elétrica como função da temperatura de HDRI em diferentes relações de carga no FEA ⁽²²⁾.

Os custos na fabricação de aço e as emissões de CO₂ são significativamente reduzidos pelo carregamento direto do HDRI ao FEA. A tecnologia Midrex tem desenvolvido três novas opções para o carregamento de DRI para o FEA, mostradas na **Figura 10**, sendo elas: O HOTLINK, o transporte a quente em correias e em panelas. Nessas três opções o DRI é carregado ao FEA em temperaturas de 600 - 700° C. Considerando a sustentabilidade ambiental, o processo com rota baseada em gás natural RD/FEA gera menores emissões de CO₂ que a rota integrada AF/LD ⁽⁴⁰⁾.

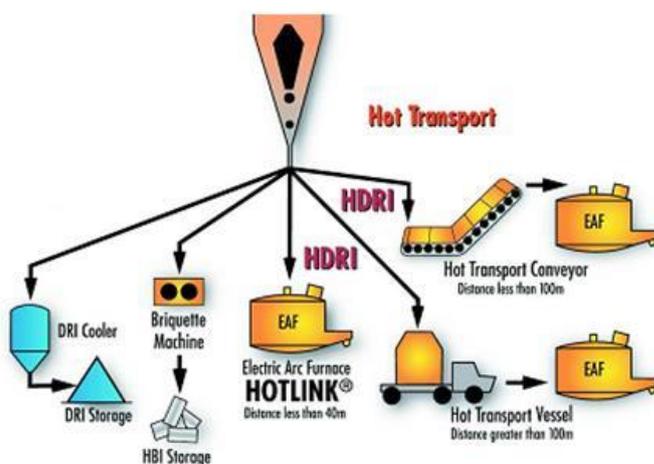


Figura 10 – Diferentes opções de carregamento de HDRI para o FEA ⁽²²⁾.

3.4.2. Processo HyL

Depois de muitos anos de pesquisa, em 1957 foi posto na prática o primeiro processo de redução direta de minério de ferro do mundo pela empresa Hojalata e Lamina S.A. (Hylsa) em Monterrey, México.

O processo HyL é baseado em gás natural onde o minério de ferro é reduzido mediante uma mistura de gases redutores (H_2 e CO), os quais são gerados a partir da reforma “in-situ” ou do gás natural (com vapor de água). Aproveitando o efeito catalítico do ferro metálico produzido no reator, no primeiro caso (tecnologia mais moderna), ou usando a catálise de contato com o níquel, no segundo caso.

O forno do processo HyL está dividido basicamente em apenas duas zonas: a zona de redução e a zona de resfriamento.

O gás natural é misturado com os gases redutores reciclados que vêm do topo do forno, depois da remoção do CO_2 e do H_2O . Esta mistura é aquecida até $930^\circ C$ e é alimentada na zona de redução, numa pressão de 5.5 a 8 kg/cm^2 . Os gases sobem pelo reator fluindo em contracorrente aos óxidos de ferro que formam o leito em movimento descendente. Daí o oxigênio é removido do minério mediante reações químicas com os gases redutores, hidrogênio e monóxido de carbono, enquanto se produz a geração “in-situ” dos gases redutores. Os gases resultantes saem pelo topo a aproximadamente $400^\circ C$, sendo passados através de um sistema de arrefecimento brusco e lavagem, onde o vapor de água gerado é condensado e removido do gás. Em seguida o gás lavado ingressa num sistema de remoção de CO_2 .

Quando a descarga é um DRI frio a temperatura inferior a $50^\circ C$, um circuito de gás natural para arrefecimento é incluído no sistema na zona mais baixa do reator para controlar o arrefecimento e a carburização. Se o ferro esponja for briquetado, o sistema de arrefecimento é eliminado e o produto quente é descarregado a $700^\circ C$ numa máquina de briquetagem gerando o HBI. Quando o produto vai diretamente para um forno elétrico a arco (FEA) o sistema é chamado de HYTEMP. (Hylsamex México Steel, 2001). O fluxograma do processo HyL é apresentado na **Figura 11**.

O processo HyL pode utilizar outras fontes alternativas geradoras de gases redutores: Reformador convencional de gás natural com vapor de água, gases dos

processos de gaseificação de outras fontes de carbono, gases de coquerías ou Hidrogênio.

O Processo HyL gerou, ao longo do tempo, inovações: Em 1986, um sistema de remoção de CO₂ foi incorporado ao circuito dos gases redutores. A partir de 1995, oxigênio foi injetado à mistura redutora antes de ingressar no reator. Em 1998 iniciou-se o sistema de “auto-reforma”, onde se alimentava gás natural enriquecido com oxigênio diretamente no reator.

Com estas mudanças, a utilização dos sistemas de reforma do gás natural em reatores independentes foi eliminada.

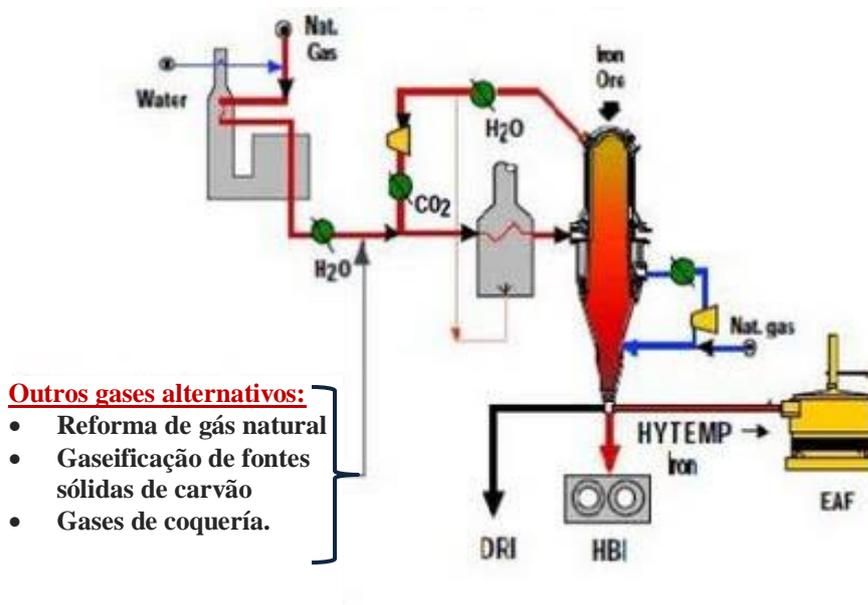


Figura 11 – Processo HyL.

3.4.3. Processos emergentes

Dentre os principais processos emergentes de Redução Direta citam-se: ITmk3, Fastmet, corex e Processo Danarex.

ITmk3 (Ironmaking Technology Mark Three) é uma tecnologia desenvolvida pela Kobe Steel e Midrex. O ITmk3 é um processo baseado em carvão, no qual pelotas auto-redutoras compostas de carbono e qualquer fonte de finos de óxido de ferro são reduzidas e fundem-se em torno de 1350°C num forno tipo RHF (Rotary Hearth Furnace). O produto, ferro gusa (líquido), é facilmente separado da escória. Neste processo a fusão ocorre após a redução, e o FeO residual é menor

que 2%. O objetivo é produzir granulados de ferro fundido (nuggets), para posterior utilização nas Aciarias.

O mesmo pode-se dizer do processo Corex que consiste de duas unidades de operação: um forno de cuba superior, onde o minério de ferro é reduzido pelos gases de saída do reator de fusão/gaseificação na parte inferior. O DRI assim formado desce por gravidade para o reator de fusão/gaseificação onde é processado. Dentro deste reator, carvão e oxigênio reagem para gerar os gases redutores e calor, levando o DRI a se fundir e se transformar em gusa líquido. Os gases de saída do reator de redução podem ser reaproveitados, por exemplo, num forno do processo Midrex, previamente tratados para a remoção de dióxido de carbono e vapor de água. (Cheeley, 2000).

O processo Fastmet, uma das primeiras versões do RHF, utiliza o forno de soleira rotativa para converter os pós, lamas da aciaria e finos de minério de ferro, em DRI altamente metalizado. Utiliza-se como redutor carvão, carvão vegetal, coque ou o carbono contido no próprio resíduo da aciaria. O produto sólido (DRI) quente, produzido pelo processo Fastmet, pode ser alimentado num forno Elétrico de Arco Submerso, para obter um produto metálico quente de alta qualidade conhecido como Fastiron.

O processo Danarex, desenvolvido pela empresa Danieli, é um processo baseado em gás que converte os óxidos de ferro, na forma de pelotas e/ou bitolados, em ferro-esponja altamente metalizado. Os gases redutores são obtidos mediante a reforma ou a auto-reforma do gás natural e contém CO, H₂ e CH₄ residual. Destaca-se, como reação global de auto-reforma, a redução da wustita, segundo:



3.5. Fundamento termodinâmico da redução dos óxidos de ferro

Os agentes redutores mais usados na redução dos óxidos de ferro são o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H₂), ou ainda misturas destes dois gases. A termodinâmica dos óxidos de ferro trata basicamente do equilíbrio existente entre as fases dos óxidos de ferro e estes agentes redutores, ou seja, define se uma determinada reação pode acontecer ou não.

Entretanto, a termodinâmica não determinará com que velocidade estas reações ocorrerão, pois este parâmetro é definido pelas leis que governam a cinética do processo, necessitando que ambas as condições (termodinâmicas e cinéticas) se façam presentes para que as reações ocorram.

3.5.1. Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio (Fe-O)

O sistema Fe-O pode ser descrito pelo diagrama de equilíbrio de fases mostrado na **Figura 12**. Este diagrama mostra as fases Fe_xO_y existindo em seis fases condensadas. Estas fases são o ferro metálico (subdividido em ferro- α , ferro- γ e ferro- δ), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido. As características de algumas destas fases são apresentadas na **Figura 12**.

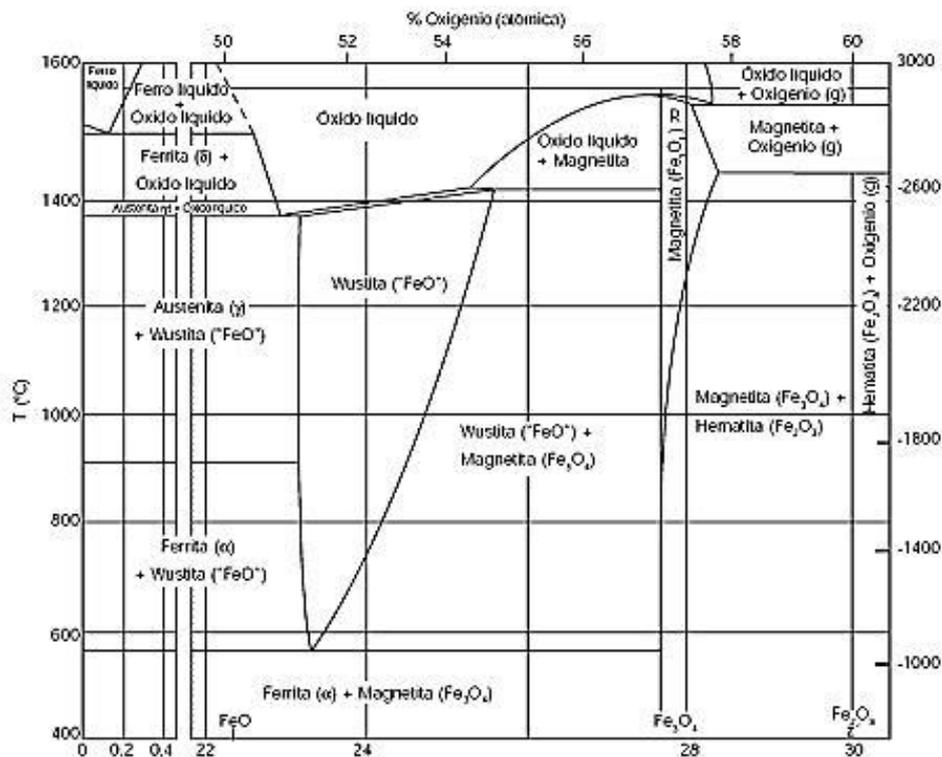


Figura 12 – Diagrama ferro oxigênio em função da temperatura e da porcentagem de oxigênio ⁽²⁵⁾.

A hematita é a forma mais estável dos óxidos de ferro, ela é estequiométrica em toda faixa de temperatura e contém 30,04% de oxigênio. A hematita não possui ponto de fusão. A 1457°C ela se decompõe em magnetita e oxigênio.

A Hematita pode ser obtida também pela oxidação da Magnetita. Dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica (Fe_2O_3) são obtidos: Maguemita, γ - Fe_2O_3 , e Hematita, α - Fe_2O_3 . Esta diferenciação é muito importante, pois na redução da Hematita (α - Fe_2O_3) à Magnetita (Fe_3O_4) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido CFC (cúbica de face centrada), o que normalmente implica em geração de trincas e micro trincas. A superfície resultante desta reação é maior, logo a Magnetita resultante desta reação é mais reativa do que a Magnetita mineral, mas por outro lado, apresenta menor resistência mecânica. Para distinguir a Maguemita da Hematita (α - Fe_2O_3), a primeira passou a ser chamada de γ - Fe_2O_3 . A Maguemita possui estrutura cristalina CFC, é um espinélio normal, e apresenta grande similaridade com a Magnetita, sendo inclusive ferromagnética e, portanto capaz de ser separada através de concentração magnética.

Magnetita

A magnetita apresenta a composição química Fe_3O_4 , correspondendo a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando ela está pura. Ela é estequiométrica até aproximadamente 1000°C, acima desta temperatura, a relação de O/Fe fica acima da estequiométrica pela ocorrência de vazios de Fe nos interstícios, estes vazios favorecem a difusão de Fe no oxigênio.

Wustita

A wustita apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A wustita é instável em temperaturas abaixo de 560°C, quando ela se decompõe em $\text{Fe}\alpha$ + magnetita ($4\text{FeO} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}\alpha$), embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável. A fórmula da wustita é comumente descrita como “FeO”, indicando um átomo de ferro para um átomo de oxigênio, mas na verdade a wustita sempre é insuficiente em ferro, logo o correto é se referir a wustita pela fórmula Fe_xO , onde x está em torno de 0,95. Na auto redução, a wustita é obtida através da redução da magnetita, ou pela reoxidação do ferro metálico.

3.5.2. Sistema carbono oxigênio – C – O (curva de Boudouard)

A curva da reação de Boudouard é responsável por definir o equilíbrio entre o carbono e as suas fases gasosas CO e CO₂. Como indicado na **Figura 13**

A reação de Boudouard é endotérmica e, portanto, favorecida em altas temperaturas. Esta reação tem muita importância nos processos de redução e carbonetação dos óxidos de ferro ^(40,52). Como pode-se observar da reação de Boudouard, a baixas temperaturas, o dióxido de carbono é a fase gasosa estável, e um volume de CO₂ produz dois volumes de CO à pressão constante, logo esta reação causará um aumento na pressão total do sistema, e o aumento da pressão se opõe ao aumento de volume, portanto favorece ao CO₂.

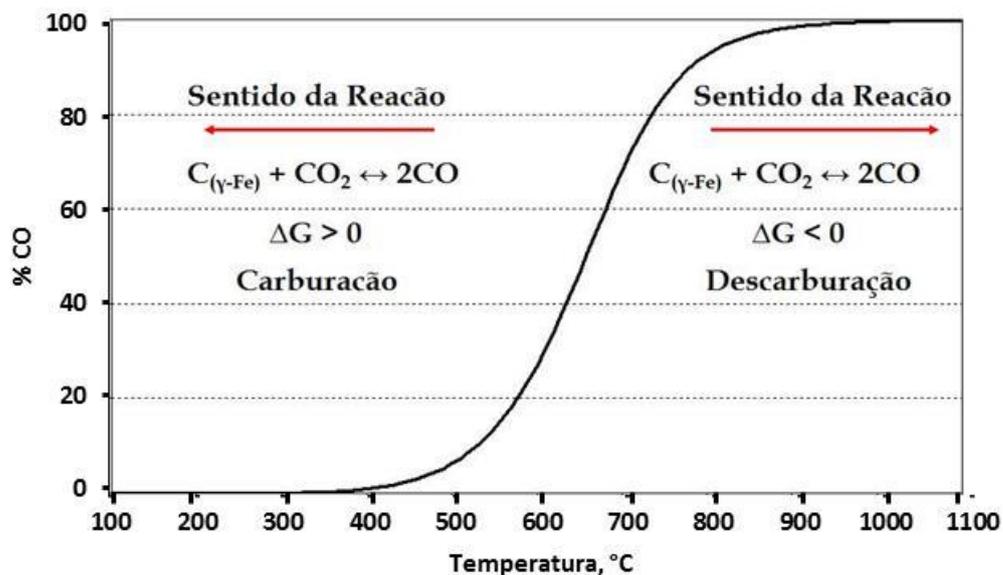
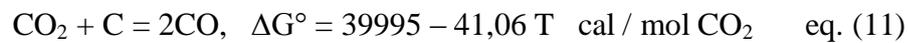
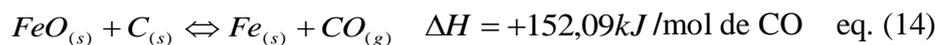
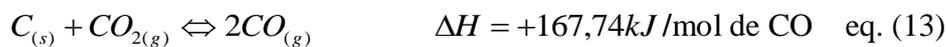


Figura 13 – Diagrama de Boudouard: fase de equilíbrio entre C, CO e CO₂ em função da temperatura e %CO ⁽³⁶⁾.

A estabilidade de CO é reduzida com a diminuição da temperatura e o máximo de instabilidade é entre 600 a 800°C. A velocidade de decomposição do CO torna-se muito lenta, abaixo de 400°C, praticamente só se decompõe, em presença de catalizador como, por exemplo, o ferro.

Em altas temperaturas, acima de 850°C, o dióxido de carbono é estável e reage com o carbono para produzir monóxido de carbono. Note-se que em temperaturas acima de aproximadamente 1000°C a reação é essencialmente completada. Já que a fase gasosa é de 100 % de CO e 0 % de CO₂, isso significa que termodinamicamente, o dióxido de carbono não pode existir a temperaturas acima de 1000°C na presença de carbono. Conseqüentemente, o monóxido de carbono não pode reduzir óxidos de ferro acima de 1000°C. Portanto a redução não acontece e considera-se que as reações 12 e 13 ocorrem separadamente. As duas reações podem ser combinadas da seguinte forma:



3.5.3. Diagrama de equilíbrio ferro - carbono (Fe-C)

Para uma melhor compreensão sobre os processos de redução, é imprescindível o estudo do diagrama de equilíbrio Fe-C (**Figura 14**).

Esse diagrama é geralmente apresentado até 6,7% de carbono, porque este elemento forma com o ferro o composto Fe₃C (cementita) que contém aproximadamente 6,7% de carbono.

Como pode ser visto no diagrama Fe-C, o ferro metálico apresenta-se até uma temperatura de 912°C sob a forma alotrópica (α) e acima de 912°C até 1354°C no estado alotrópico (γ). Essas formas alotrópicas para os átomos de ferro são: reticulado cúbico de corpo centrado para o ferro α e reticulado cúbico de face centrada para o ferro γ .

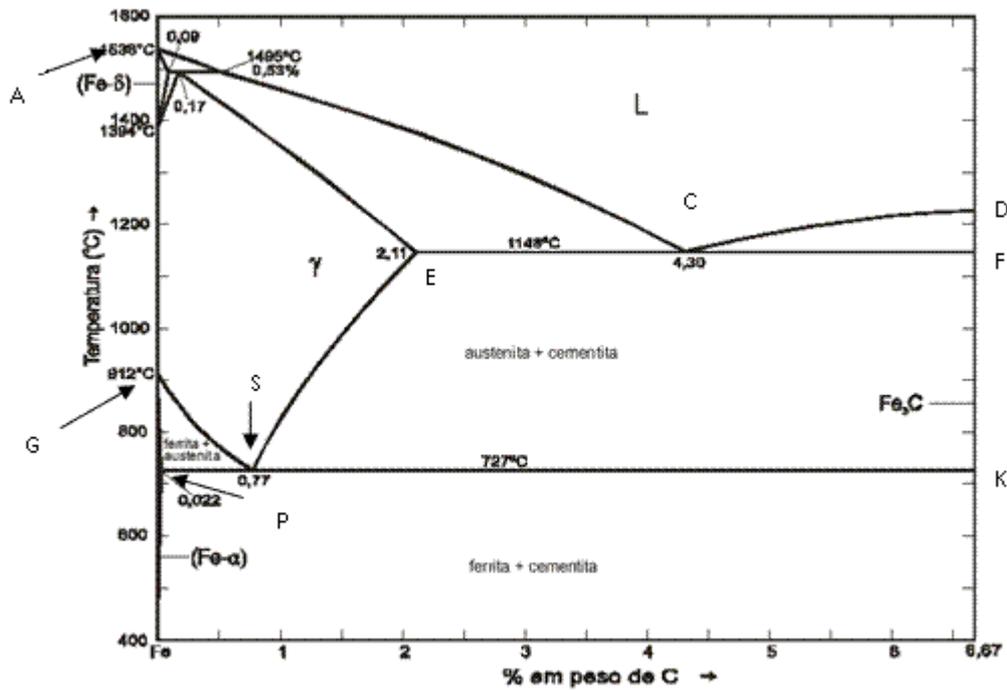


Figura 14 – Diagrama Ferro Carbono: fase de equilíbrio entre Fe, C em função da temperatura e porcentagem de carbono ⁽³⁶⁾.

Nota-se também que no diagrama Fe-C à medida que o teor de carbono aumenta até o limite de 0,77 % de carbono. Nesse ponto obtém-se a estrutura do Ferro γ a temperaturas cada vez mais baixas até o limite de 727°C.

Nesta faixa, o teor de carbono vai de 0 a 0,77 %C e é onde se situa praticamente todos os aços comercialmente utilizados.

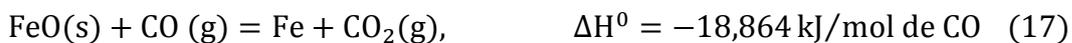
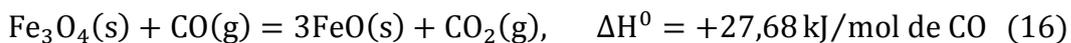
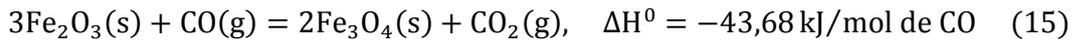
Como átomos de carbono ocupam os espaços vazios dos reticulados de átomos de ferro, a estrutura cristalina CFC do ferro γ tem mais capacidade para absorver carbono do que a estrutura cristalina CCC do ferro α .

Devido ao seu formato de empilhamento, a estrutura CFC é muito mais fácil de ser deformada do que a estrutura CCC. Dessa forma para se laminar um aço a quente, deve-se alcançar primeira a estrutura austenítica, para em seguida fazer a deformação no laminador. Deste modo, economiza-se energia, equipamentos, tempo, e viabiliza-se economicamente o produto além de poder conferir boas propriedades mecânicas e metalúrgicas ao aço.

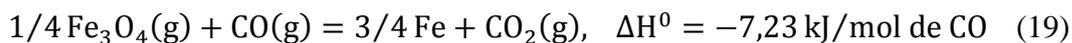
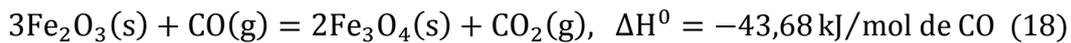
3.5.4. Redução pelo monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um dos redutores mais usados na redução dos óxidos metálicos. Dependendo das condições de temperatura e pressão em que é feita a redução, o metal pode ser obtido no estado sólido como ocorre na redução de minérios de ferro.

A redução sequencial da hematita pelo CO ocorre em três estágios, acima de 570° C.



Em temperaturas abaixo de 570°C, a wustita, “Fe_xO”, é metaestável e a redução em baixas temperaturas ocorre em apenas dois estágios, conforme as seguintes equações:



Os diagramas de predominância das reações relacionam as composições gasosas no equilíbrio, com a temperatura. As composições gasosas no equilíbrio podem ser calculadas a partir da expressão da energia livre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^0 + RT\ln K \quad \text{eq. (20)}$$

No equilíbrio, $\Delta G=0$, e K é a constante de equilíbrio.

Assumindo que a pressão total dos gases seja de 1 atm, o comportamento dos gases ideal e a fase sólida pura, é possível construir o diagrama Fe-C-O.

3.5.5. Diagrama de predominância Fe-O-C

Os diagramas de predominância são projeções dos diagramas Fe-C e Fe-O, num sistema onde carbono e oxigênio estejam em equilíbrio (**Figura 15**).

Estes diagramas, também chamados de Chaudron, delimitam as fronteiras de estabilidades dos óxidos de ferro e do metal a determinadas temperaturas, em função do potencial redutor da atmosfera gasosa. O limite hematita-magnetita se confunde com a vertical de 100% de CO₂, porque bastam ter traços de CO na fase gasosa para reduzir a hematita à magnetita.

A Figura 15 mostra a existência de um importante ponto tríplice dado pela interseção das curvas Fe-“FeO” e “FeO”-Fe₃O₄. Neste ponto invariante tem-se o equilíbrio entre uma fase gasosa e de três fases sólidas Fe, wustita e magnetita. A temperatura deste ponto tríplice foi determinada em torno de 567°C, dependendo das equações de ΔG° empregadas para o cálculo desta temperatura.

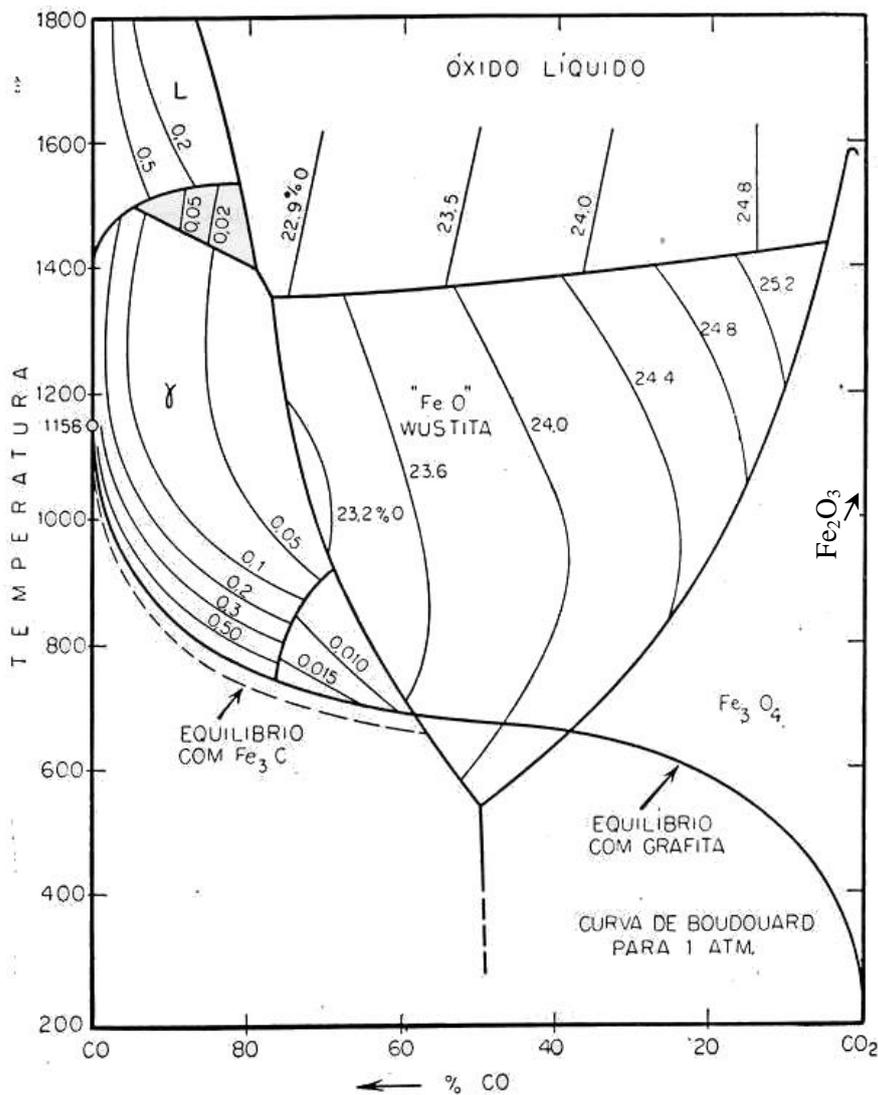


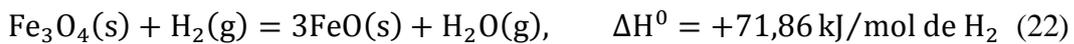
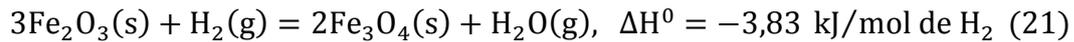
Figura 15 – Fases de equilíbrio entre Fe - O - C em função da temperatura e percentagem mássica de CO ⁽³⁶⁾.

O diagrama de oxidação-redução informa não somente os estágios de redução dos óxidos de ferro como também a possibilidade de carbonetação do ferro por misturas contendo teores excessivos de CO, acima da necessidade mínima requerida para se conseguir a redução.

3.5.6. Redução pelo Hidrogênio

Os óxidos de ferro também podem ser reduzidos pelo hidrogênio, geralmente gerados pela reforma catalítica do gás natural com vapor de água.

A redução com hidrogênio ocorre em três estágios para temperaturas acima de 570°C conforme as seguintes equações:



E em dois estágios para temperaturas abaixo de 570°C.

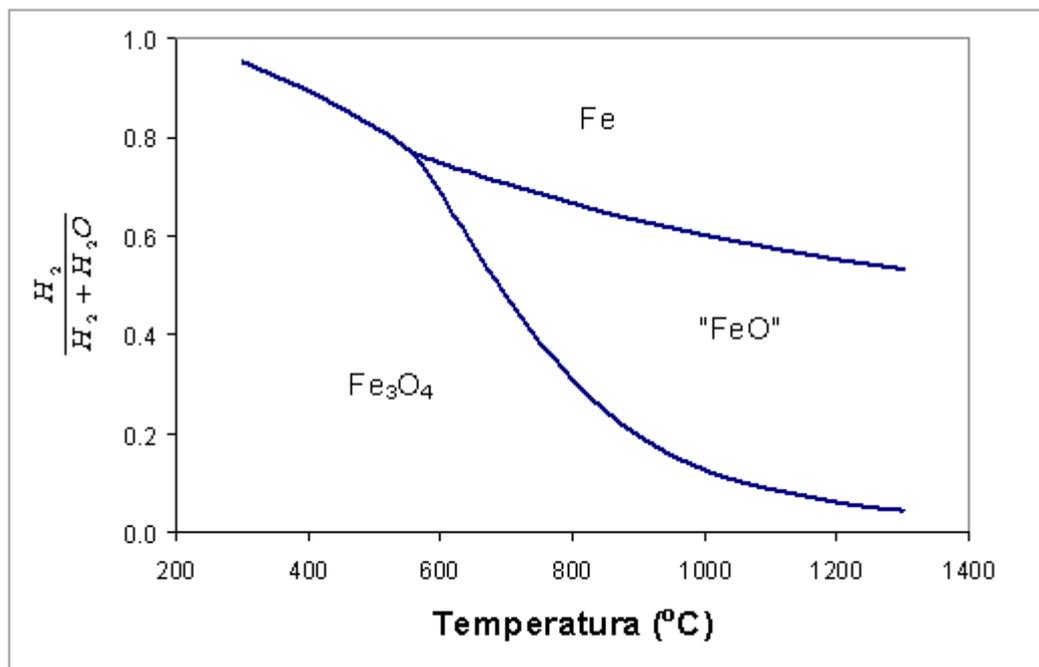
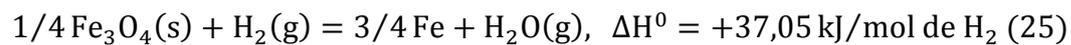


Figura 16 – Fases de equilíbrio entre Fe - O em função da temperatura e percentagem mássica de H ⁽²⁶⁾.

A partir das reações de equilíbrio entre os óxidos de ferro com o hidrogênio, pode-se levantar o diagrama de predominância de fases Fe-H-O, como mostrado na **Figura 16**.

3.5.7. Redução pela mistura gasosa H₂-CO-H₂O-CO₂

Na maioria dos processos de redução direta dos óxidos de ferro, utilizam-se misturas de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e vapor de água. Esses elementos são produtos da reforma catalítica do gás natural com vapor de água e/ou dióxido de carbono ⁽⁶⁰⁾.

No diagrama de oxidação-redução Fe-C-H-O, da **Figura 17**, é mostrado que, termodinamicamente, em temperaturas menores que 810°C o monóxido de carbono é o melhor redutor, enquanto que para temperaturas maiores, o comportamento se inverte e o H₂ passa a ser o melhor redutor. ⁽⁶¹⁾

A fração molar de Hidrogênio N_{H₂} na mistura H₂-H₂O é calculada da pressão parcial do Hidrogênio e da pressão total do sistema (1), da seguinte forma:

$$N_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2} + p_{H_2O}}, \quad \text{eq. (26)}$$

A fração molar de monóxido de carbono N_{CO} na mistura CO-CO₂ é calculada da relação de monóxido de carbono e da pressão total do sistema (2) de acordo:

$$N_{CO} = \frac{p_{CO}}{p_{CO} + p_{CO_2}}, \quad \text{eq. (27)}$$

O índice η relaciona as pressões parciais dos gases H₂ e H₂O e a pressão total do sistema (1+2).

$$\eta = \frac{p_{H_2} + p_{H_2O}}{p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{CO_2}}, \quad \text{eq. (28)}$$

O potencial redutor de monóxido de carbono e hidrogênio na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O é expressa pela relação das pressões parciais dos gases CO e H₂ e da pressão total do sistema:

$$\Omega = \frac{p_{H_2} + p_{CO}}{p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{CO_2}}, \quad \text{eq. (29)}$$

Reorganizando as equações (26), (27) e (28) e logo substituindo na equação (29) temos:

$$\Omega = (1 - \eta) \times N_{CO} + \eta \times N_{H_2}, \quad \text{eq. (30)}$$

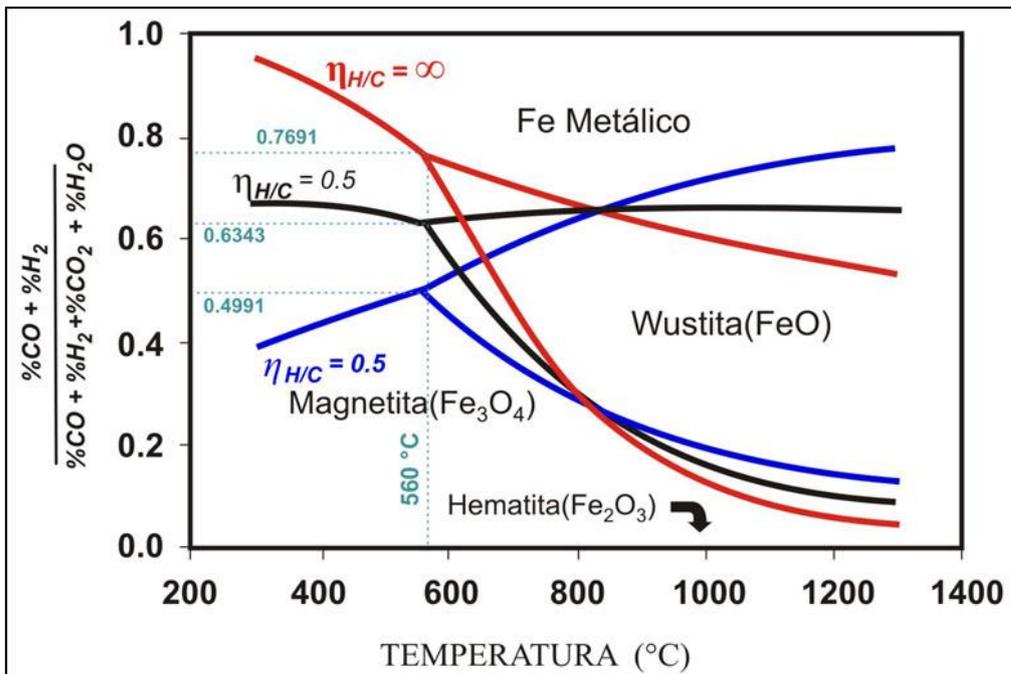


Figura 17 – Diagrama de oxi-redução dos sistemas Fe-C-O-H em função da temperatura e da percentagem mássica de (CO + H₂) ⁽²⁵⁾.

3.6. Fundamentos cinéticos da redução direta

A cinética de redução está intimamente relacionada aos fatores que determinam a facilidade com a qual o oxigênio pode ser removido. Estes fatores

podem ser: porosidade, quantidade e tamanho de partícula do carbono, área da superfície específica, morfologia, temperatura e tempo de reação.

Gomez M.C& D'Abreu J.C. (2008), baseando-se nos estudos de Yagi & Kunii(1955) e Nabi & Lu (1968), assinalaram que a redução dos minérios de ferro se ajusta ao modelo de redução interna uniforme ou ao modelo topo-químico. A redução topo-química por sua vez, se subdivide em dois grupos dependendo do mecanismo que controla a reação: controle pelo transporte na camada de ferro ou controle misto se a redução interna é parcialmente limitada. No fenômeno de redução a taxa de reação é considerada reversível ou de primeira ordem em relação ao gás redutor, podendo ser o mecanismo controlador químico, difusional ou misto. Quando o produto de reação é suficientemente poroso, o processo de transporte de gás através do sólido não é predominante e a cinética geral do processo tende a ser controlada pela reação química na superfície do núcleo não reagido. Porém pode não se tratar de um só tipo de controle ou etapa controladora da reação: o controle em geral tende a ser do tipo misto, ou seja, a reação química e o transporte de massa. Fatores tais como a temperatura, tamanho de partícula, mudanças na morfologia, entre outros, podem provocar uma variação da importância relativa das etapas controladoras da velocidade de reação, os quais tornam o processo essencialmente dinâmico.

Turkdogan, E.T. & Vinter J.V (1972) afirmam que é complexa a interpretação dos mecanismos que ocorrem no processo de redução, devido à natureza dos poros formados nos óxidos de ferro dos produtos da reação. A fórmula matemática das taxas de difusão nos poros e a taxa de reação controlada pela gaseificação do carvão nas misturas CO-CO₂ foi muito bem estudada pelos autores Aderibigbe & Szekely (1976). A maioria dos trabalhos conceitua a redução dos óxidos de ferro como uma reação topo-química de camadas concêntricas que reage desde a superfície até atingir o núcleo da partícula, sendo que a velocidade da reação cresce com o incremento da temperatura. Existem três mecanismos típicos de controle da reação na redução dos óxidos de ferro:

1. Quando o grão da partícula do óxido de ferro é fino, existe a chamada redução interna uniforme, produzindo uma morfologia do tipo “rosetas” ou “laminas” de ferro metálico.

2. Quando as partículas de hematita são maiores e densas, a difusão do gás é lenta e a reação é controlada pelas variações no diâmetro dos poros que aparecem na superfície dos óxidos. Nos estágios iniciais da redução as camadas de ferro são suficientemente finas para facilitar uma rápida difusão do gás, portanto a taxa inicial de redução é controlada pela difusão através dos poros formados nos óxidos. A equação (31) descreve a taxa de redução dos óxidos de ferro como indicado na seguinte expressão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \frac{\sqrt{\emptyset S D_e}}{r} \quad \text{eq. (31)}$$

Onde:

α : Fração em massa do carvão reagido.

t : tempo de reação.

k : constante de proporcionalidade.

\emptyset : constante da taxa específica isotérmica da reação química por unidade de área nas paredes dos poros.

S : área superficial específica dos poros interconectados por unidade de massa; $\text{cm}^2/\text{mol}^{-1}$.

r : raio da partícula de carvão.

3. Quando as camadas de ferro se tornam suficientemente grossas, a taxa de redução será controlada essencialmente pela difusão dos gases CO-CO₂, razão pela qual a taxa de controle pode ser expressa pela equação (32):

$$[3 - 2\alpha - 3(\alpha - 1)^{2/3}] = \frac{D_e}{\rho r^2} \left[\frac{P_i - (P_i)_{eq}}{RT} \right] t + C = \frac{t}{\tau}, \quad \text{eq. (32)}$$

Onde:

ρ_i : densidade bulk molar do carvão.

τ : tempo da reação quando o raio crítico se iguala a zero.

P_i : pressão parcial do gás CO para o equilíbrio ferro-wustita.

$(P_i)_{eq}$: pressão de equilíbrio ferro-wustita.

C : constante que leva em consideração todos os eventos prévios decorrentes das condições da interface assumidas para este caso.

4. Quando a redução dos óxidos de ferro acontece em altas temperaturas e baixas vazões do gás redutor CO, o mecanismo de controle predominante é a transferência de massa através da camada gás-filme. Neste caso a taxa de reação é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula.

3.6.1. Considerações cinéticas e fenomenológicas da redução dos óxidos de ferro

A cinética está intimamente relacionada à redutibilidade dos minérios, fatores como a porosidade e a distribuição do tamanho do reagente sólido, bem como sua superfície específica e morfologia, afetam grandemente a velocidade da reação. Além disso, a presença de alguns elementos e compostos nos minérios de ferro, ou a adição proposital de algumas substância durante a fabricação das pelotas, podem deflagrar um efeito considerável na cinética da redução ⁽²²⁾.

A cinética está sempre associada à natureza do sistema que define a reação e assim depende essencialmente do contato entre os reagentes. Dessa forma fatores como temperatura, pressão, vazão e composição gasosa dos gases redutores, geralmente afetam a taxa de remoção de oxigênio. A área e a geometria das interfaces (Fe/FeO, FeO/Fe₃O₄ e Fe₃O₄/ Fe₂O₃), bem como as correspondentes difusividades iônica e molecular das espécies gasosas através das camadas porosas, certamente afetam as taxas de reação.

3.6.1.1. Cinética da redução de óxidos de ferro com CO

Piotrowski & Mondal et. al. ^(36, 48) apresentam uma avaliação da cinética de redução de Fe₂O₃ em altas temperaturas em presença de monóxido de carbono puro (CO) na faixa de temperaturas de 800-900°C utilizando TGA (Thermal Gravimetric Analysis). Após à redução, a análise de difração de raios X dos produtos sólidos identificou a presença de ferro, grafite e carbetos de ferro. Um modelo cinético baseado numa equação de taxa de primeira ordem foi desenvolvido e os dados de serviram para estimar a constante de taxa de cada reação considerada, isto é, reação de óxido de ferro, reação de Boudouard e reação de formação de carbetos de ferro.

Os autores também apresentaram gráficos de massa versus tempo, obtidos do TGA, nas temperaturas de 800, 850 e 900 °C, quando indicaram uma perda de peso nos cinco primeiros minutos, seguida por um contínuo incremento de peso, como ilustrado na **Figura 18**. A perda inicial de massa foi atribuída à redução dos óxidos de ferro pelo CO e o subsequente incremento na massa do sólido foi atribuído à deposição de carbono e a formação de carbeto de ferro, fatos também evidenciados na difração de raios X.

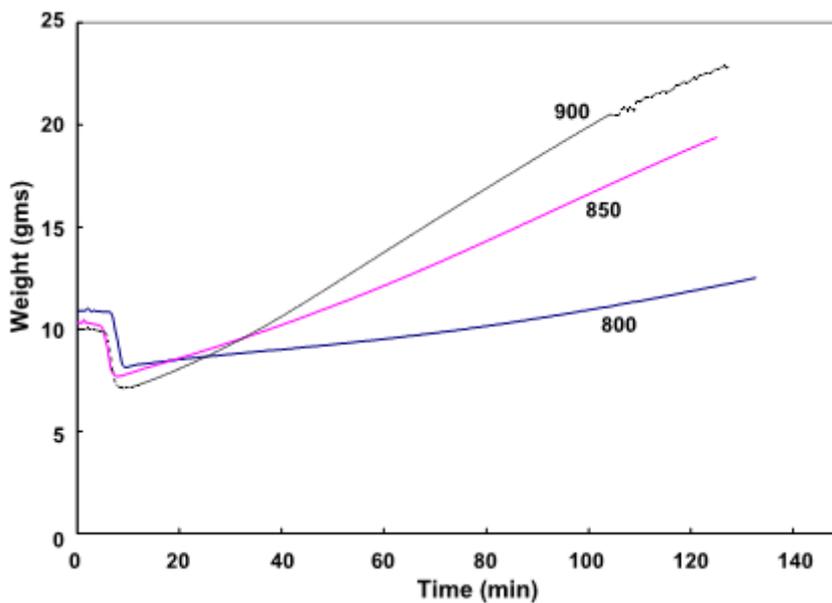


Figura 18 – Curvas experimentais de TGA obtidas da redução de Fe_2O_3 com CO a 800, 850 e 900°C ⁽³⁷⁾.

Piotrowski et.al (2007). ^(48, 62), indica que a redução de hematita para wustita com CO é uma reação sólido-gás complexa, na qual, a cinética está focada na mudança estrutural no óxido de ferro intermediário (magnetita) formado durante a reação. Adicionalmente, num estágio avançado do processo, o progresso da redução é fortemente controlado pela difusão interna dos gases redutores. A estrutura porosa, determinada pela transformação cristalina hematita-magnetita e magnetita-wustita, pode afetar consideravelmente a taxa do processo global da redução, além da deposição de carbono na superfície pela reação de Boudouard, que influencia na difusão já que cria uma resistência na passagem dos gases.

3.6.1.2. Cinética da redução de óxidos de ferro com CO - H₂

O estudo da cinética de redução de partículas de Fe₂O₃ com misturas CO-H₂ na faixa de temperatura de 550 a 650 °C objetivou a análise do comportamento da deposição de carbono dos gases redutores e a cinética de redução das partículas de hematita em baixas temperaturas. Os resultados deste estudo mostraram a variação da redução em função da composição gasosa e da temperatura permitindo as seguintes afirmações:

- A taxa de redução diminui com o incremento da concentração de CO na mistura gasosa.
- Na faixa de temperatura investigada (550-650 °C) somente o H₂ pode produzir a completa conversão de óxidos de ferro em ferro metálico.
- A adição de CO na mistura gasosa produz diminuição na conversão e este decréscimo na conversão é não linear em relação à pressão parcial de CO.
- A taxa de redução aumenta com o incremento da temperatura como esperado, exceto para a mistura gasosa contendo 75% CO quando a deposição de carbono é controladora.

Os valores de energia de ativação ajudam a delinear os mecanismos de reação. Nesse trabalho, de acordo com os resultados de energia de ativação obtidos da taxa de redução, considerando 50% de redução sobre o máximo alcançado na maioria das misturas gasosas empregadas, o mecanismo de controle misto aparece como controlador da redução, exceto para as misturas contendo 50% H₂ e 50% CO. No mecanismo de controle misto, o transporte de massa da fase gasosa para a interface de reação é a reação química, sendo o controlador do processo global. Uma vez que átomos de carbono precipitam na superfície do sólido ocupando os sítios ativos para a reação, dessa forma o redutor gasoso chega à superfície do sólido, porém a própria camada de carbono diminui o contato da superfície reacional, ocasionando diminuição da velocidade de reação.

Esse comportamento também foi reportado por Towhidi e Szekely ⁽²²⁾. Quando são usadas misturas compostas por CO e H₂ os autores reportam que dois processos competem durante a redução de óxidos de ferro, sendo estes, a redução

e a precipitação de carbono. Eles indicam ainda que quando a taxa de deposição de carbono é maior que a taxa de redução ocorre uma situação onde a taxa global de redução diminui.

A cinética de redução de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica com mistura CO - H₂ na faixa de temperatura de 600-1234° C foi estudado por Towhidi e Szekely^(22,58), mostrando os resultados experimentais da redução com H₂ puro e com a mistura (CO, H₂). Do ponto de vista prático, os resultados obtidos utilizando a mistura gasosa são de grande interesse, enquanto que os resultados obtidos com H₂ puro foram úteis para estabelecer o comportamento padrão da redução. Adicionalmente, a deposição de carbono é um fator que dificulta os experimentos com a mistura gasosa (CO, H₂) para algumas faixas de temperatura, fato que não ocorre quando H₂ puro é utilizado como redutor. As medições cinéticas foram complementadas com a caracterização estrutural do reagente sólido e com as amostras parcialmente reagidas. Os resultados deste trabalho indicaram os seguintes mecanismos de controle e comentários adicionais importantes:

- Quando foi utilizado H₂ puro como redutor, a taxa global de reação teve controle difusional para níveis de conversão de 0,5 a 0,9; sendo que os valores exatos desses níveis de conversão dependem da temperatura e do tamanho de partícula.
- Quando foi utilizada a mistura gasosa CO+H₂, a leitura do controle difusional foi difícil de perceber. Neste caso, a taxa global de redução foi marcadamente dependente da composição gasosa, mostrando que quanto maior o teor de H₂, maior é a taxa de redução.
- Quando o teor de CO é alto na mistura gasosa, uma significativa deposição de carbono foi encontrada nas experiências efetuadas em temperaturas abaixo de 780 °C.
- Com 25% de CO na mistura gasosa, as curvas cinéticas mostraram a evidência de deposição de carbono em longos tempos de redução. Estas curvas cinéticas não esclarecem em que extensão as medidas termogravimétricas foram afetadas pela deposição de carbono. Os autores

indicam que, embora este fenômeno seja uma característica inerente quando se trabalha com esse tipo de mistura gasosa, pode-se supor que a deposição de carbono não foi significativa nos estágios iniciais da redução, especialmente em teores baixos de CO.

- Desde que o ferro metálico, obtido da redução, catalisa a deposição de carbono, é razoável assumir que a deposição de carbono chega a ser mais pronunciada com a formação da fase ferro.

Azevedo e Gudenau⁽⁵⁹⁾ estudaram a influência da pressão na redução de pelotas hematíticas com CO e H₂ na faixa de temperaturas entre 750 °C e 1000 °C e pressões variando entre 1,2 e 10 bar. Essas pelotas foram confeccionadas empregando minério de ferro hematítico brasileiro utilizado nos ensaios com pelotas de diâmetros compreendidos entre 12,5 e 13,5mm. Os experimentos conduzidos num reator munido de balança indutiva permitiram o registro contínuo da perda de massa. Os parâmetros cinéticos da redução foram calculados com o auxílio de um programa baseado no modelo topoquímico de redução de uma camada. Este modelo, que tem por base admitir um controle cinético de caráter misto para a redução, adequou-se muito bem aos resultados experimentais com exceção de alguns casos onde houve sinterização da camada reduzida ou deposição de carbono na forma livre na superfície da pelota. O modelo parte do pressuposto de que a redução ocorre isotérmica e topoquimicamente na interface FeO/Fe. Pressupõe-se igualmente que a redução dos outros óxidos de ferro dá-se muito rapidamente ou por difusão na fase sólida, não influenciando, portanto, significativamente, na cinética global da redução. Constatou-se uma forte influência aceleradora da pressão sobre as velocidades de redução, seja com H₂ ou CO. Este efeito positivo, entretanto, decresce rapidamente de intensidade com o aumento da pressão, sendo realmente significativo para pressões menores que seis bar. Verificou-se igualmente baixa ocorrência de deposição de carbono em função do aumento da pressão, apesar das temperaturas elevadas. A análise da influência da pressão na cinética de redução com CO foi dificultada, em grande parte, pela deposição de carbono ocorrida em virtude do próprio aumento de pressão, novamente apesar das elevadas temperaturas, sendo que na pressão de seis bares, a deposição de carbono foi tão intensa que a redução estagnou antes de atingir

60%. Nas condições experimentais em que houve deposição de carbono, esta foi determinada por meio de análise química da pelota reduzida, referindo-se o valor também à curva de perda de massa.

Towhidi e Szekely ⁽²²⁾ estudaram a influência da deposição de carbono na cinética de redução de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica (2,68%) com misturas de CO, H₂ e N₂ na faixa de temperatura entre 500 – 1200 °C. Os resultados deste trabalho são os seguintes:

- Não foi encontrada deposição de carbono quando o sistema operou acima de 900 °C.
- Com o sistema operando abaixo de 900 °C acontece a deposição de carbono, afetando o andamento normal da completa conversão.
- A máxima velocidade de deposição de carbono ocorre na faixa de temperatura de 500 – 600 °C.
- De forma geral, o H₂ (na presença de CO) promove a deposição de carbono, enquanto que o N₂ retarda o processo dela.
- Quando a reação ocorre em temperaturas menores que 900° C com misturas gasosas CO + H₂, o processo de redução ocorre simultaneamente com a deposição de carbono.
- Em baixas temperaturas, entre 500 e 600 °C, o processo de deposição de carbono é predominante, enquanto que, em temperaturas elevadas e particularmente com altos teores de H₂ na mistura gasosa prevaleceu o processo de redução.
- O exame estrutural da partícula parcialmente reagida, tem revelado que a deposição de carbono foi inicialmente encontrada na forma de carbono elemental mais do que cementita.
- Adicionalmente, a análise de difração de raios X na superfície livre da pelota detectou a presença de ferro na fase do carbono depositado.

O gráfico da **Figura 19** exhibe o comportamento das pelotas hematíticas quando estas reagem a uma mistura gasosa contendo 75% H₂ e 25% CO, podemos observar que acima de 900 °C a reação procede rapidamente e não há evidência de deposição de carbono. Por outro lado, nas reações abaixo de 900 °C nota-se que

estas atingem um valor máximo de fração de perda de peso num tempo intermediário, em seguida as pelotas aparecem com um aumento de peso. Esse comportamento pode ser explicado pela ocorrência simultânea da redução e deposição de carbono, e eventualmente, quando a taxa de deposição de carbono excedeu à taxa do processo de redução. Um caso extremo foi exposto na curva correspondente à temperatura de 600 °C. ⁽⁷⁵⁾

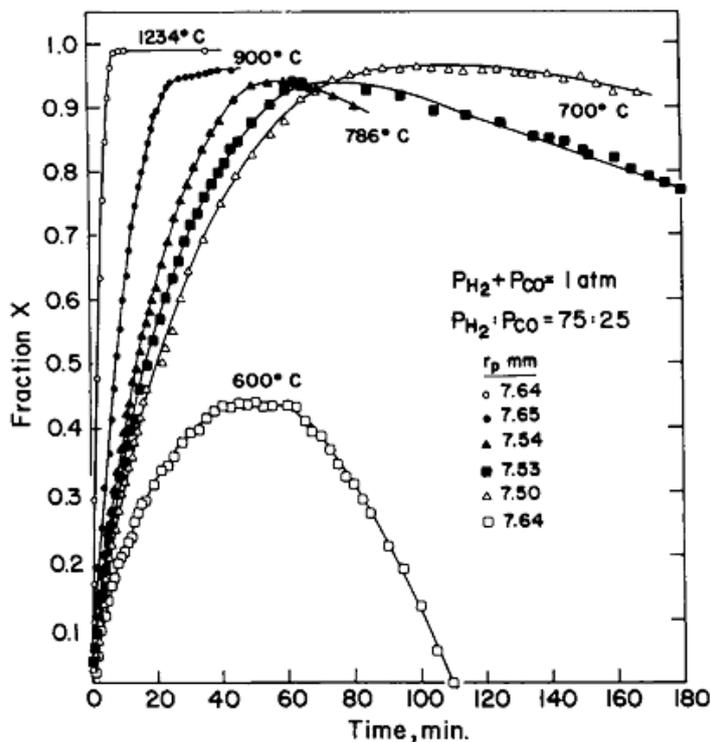


Figura 19 – Fração aparente de perda de peso de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica reduzidas com uma mistura gasosa contendo 75% H₂ e 25% CO em função do tempo ⁽²²⁾.

Os autores apresentam vários gráficos do comportamento da redução das pelotas hematíticas com diferentes composições gasosas. Em essência, todos os gráficos mostram um similar comportamento em que a deposição de carbono é evitada em temperaturas acima de 900°C, mas demonstram uma significativa deposição de carbono nas temperaturas abaixo de 900°C.

O gráfico da **Figura 20** apresenta os resultados do processo de redução em varias temperaturas, utilizando uma composição gasosa composta por 25% H₂ e 75% CO. De todos os resultados mostrados pelo autor, foi nesta composição

gasosa onde se obteve as maiores velocidades de deposição de carbono. A rápida velocidade inicial de deposição de carbono, foi observada em menores temperaturas, isto é a 600°C, pode ser explicada pelo fato de que a faixa não estequiométrica da wustita é muito pequena nessas condições, e portanto a fase ferro é facilmente formada. A avaliação das curvas indica também que, uma vez que a deposição de carbono acontece de forma significativa, esta diminuirá grandemente a velocidade a qual o processo de redução procederá.

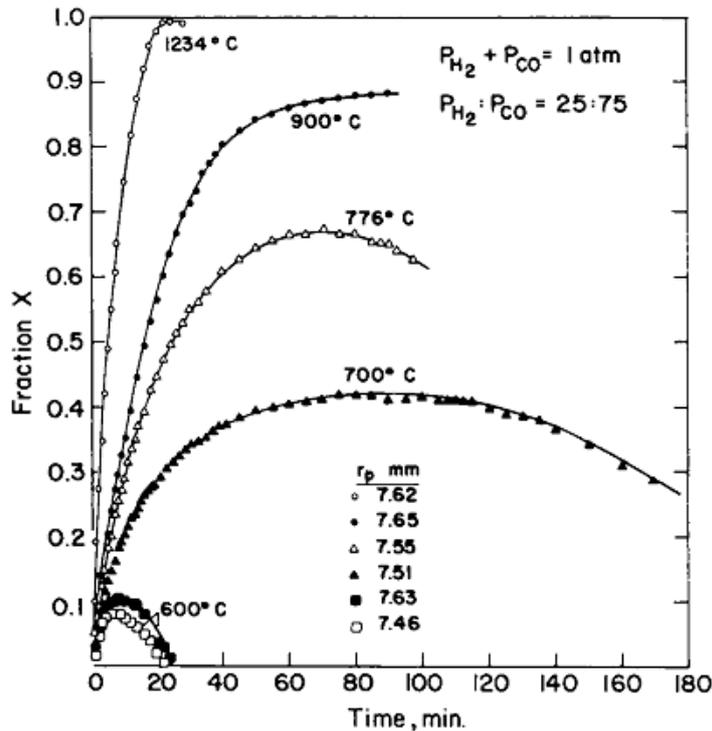


Figura 20 – Fração aparente de perda de peso de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica reduzidas com uma mistura gasosa contendo 25% H₂ e 75% CO em função do tempo ⁽²²⁾.

Os gráficos da **Figura 21** demonstram o possível percurso da reação considerando a variação de peso em função do tempo para várias composições e temperaturas abaixo de 900 °C. A curva superior representa a redução com H₂, que como esperado, se completa rapidamente. A família de curvas na parte inferior da **Figura 21** evidencia o processo de redução com misturas CO e H₂ determinando duas regiões de predominância. Durante o estágio inicial ocorre a redução, resultando em perda de peso acompanhada de deposição de carbono. No

segundo estágio, a taxa de redução e deposição de carbono procede com taxas semelhantes.

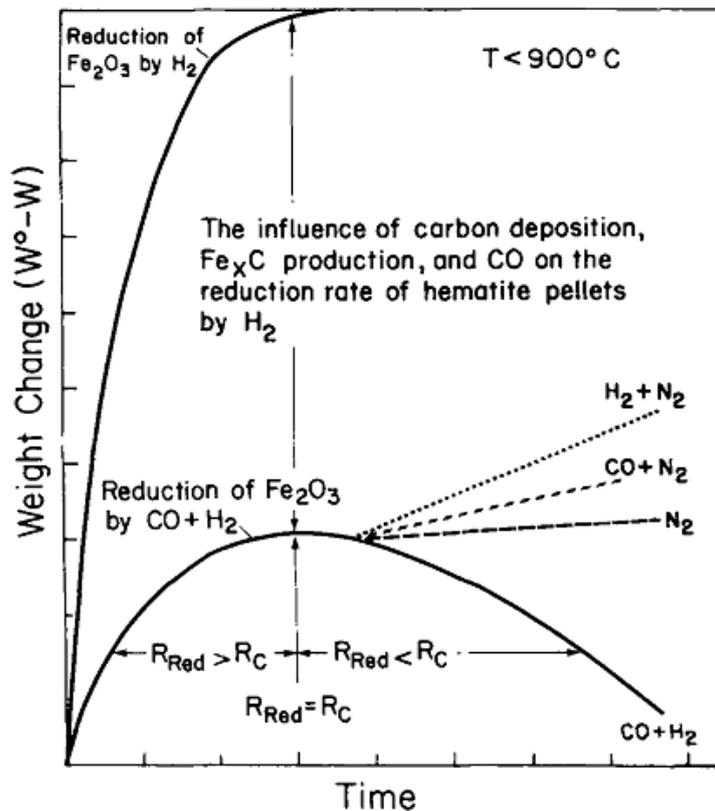


Figura 21 – Gráfico mostrando a variação do peso das pelotas com o tempo para várias condições. (R_{red} : taxa de redução, R_{c} : taxa de deposição de carbono) ⁽²²⁾.

3.6.1.3. Cinética da redução de óxidos de ferro com $\text{H}_2 - \text{CH}_4$

Os autores Zhang e Ostrovski ^(50,51), em quatro trabalhos complementares, estudaram a redução e a carburização de minério de ferro em misturas gasosas contendo $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-Ar}$ na faixa de temperatura de $600\text{-}925^{\circ}\text{C}$, utilizando um reator elétrico vertical de laboratório com leito fixo isotérmico e com temperaturas programadas. A cinética de redução dos óxidos metálicos em função da composição gasosa e temperatura foram determinadas pelas análises de gás de entrada e saída, usando um espectrômetro de massa. O gás contendo metano com alta atividade de carbono (acima da unidade, relativa ao grafite) promoveu fortes condições de redução, nas quais óxidos metálicos foram reduzidos e carburizados

a carbetos metálicos. O óxido de ferro foi primeiramente reduzido para ferro metálico pelo H_2 e em seguida o ferro foi carburizado para cementita pelo CH_4 .

O desenvolvimento experimental da redução de minério de ferro pelo H_2 constou da utilização de 0,5 g de amostra que foram reduzidas na faixa de temperatura de 600 – 950 °C com uma vazão gasosa variando de 0,5 a 1,3 L/min, sendo que a composição do gás redutor foi 25% H_2 e 75% Ar⁽⁸¹⁾, como visto na **Figura 22**.

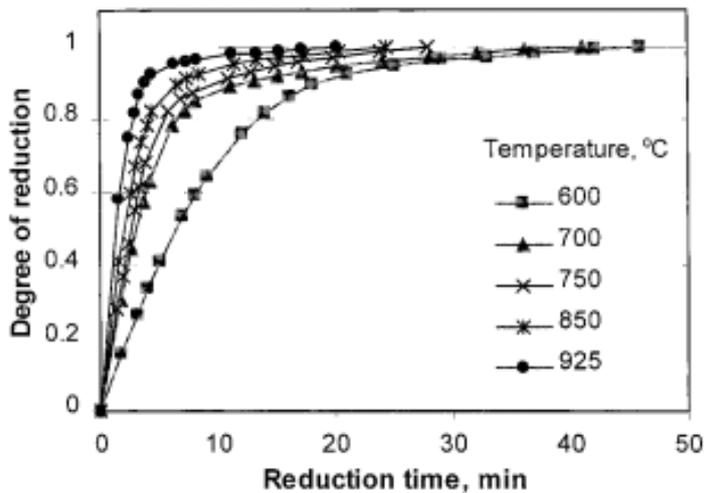


Figura 22 – Efeito da temperatura na redução de minério de ferro pela mistura gasosa contendo 25% H_2 – 75% Ar. Vazão gasosa de 1 L/min⁽⁵⁰⁾.

No trabalho denominado “Resultados experimentais e modelamento cinético da redução e cementação de minério de ferro”⁽⁹⁴⁾, os autores utilizaram amostras com 0,5g de minério de ferro com a seguinte composição química (em peso): 89,56% Fe_2O_3 ; 4,81% SiO_2 ; 2,61% Al_2O_3 ; 0,08% TiO_2 ; 0,087% P; 0,04% Mn; 0,026% S; 62,7% Fe_{Total}. O minério foi peneirado na faixa de 0,35 – 0,5 mm. O efeito da vazão gasosa na taxa de redução foi determinado variando de 500 a 1300 mL/min. Após a redução, as amostras foram analisadas por difração de raios X, o conteúdo total de carbono foi obtido utilizando o LECO CS-244, aparelho usado para detectar carbono e enxofre. O modelamento cinético consistiu na utilização do modelo de grão de dupla interface que serviu para simular a redução de minério de ferro pelo H_2 . As suposições básicas foram as seguintes:

- O minério de ferro é reduzido pelo H_2 em duas reações consecutivas:



- A redução da hematita para a magnetita é muito rápida e assume-se que ela é completada antes das reações (33) e (34). O valor de “x” na wustita é assumido como um.
- As partículas de minério de ferro são constituídas de um número de grãos individuais esféricos não porosos de tamanho idêntico.
- A resistência devida ao transporte de massa externa não é considerada.
- O sistema é isotérmico.
- A fase gasosa é considerada como um sistema binário H₂-H₂O, na qual a difusividade efetiva do hidrogênio é igual à do vapor de água.

Os valores da energia de ativação calculadas foram de 78,5 kJ/mol para a redução de Fe₃O₄ a Fe_xO e de 86,1 kJ/mol para a redução de Fe_xO a Fe. Segundo os autores esses valores estão em concordância com o valor de 85,3 kJ/mol, reportado por Nasr et. al. para a redução de hematita para ferro metálico. Para o desenvolvimento experimental da redução de minério de ferro e cementação do ferro pela mistura CH₄ – H₂ – Ar, utilizou-se 2 g de amostra com uma vazão gasosa de 1 L/min na faixa de temperatura de 600 a 925 °C.

3.7. Termodinâmica da carburização

O conteúdo de carbono no ferro esponja apresenta um efeito importante na fusão e no tipo de escória no FEA. Esse conteúdo de carbono pode ocorrer na forma de Fe₃C (cementita) ou na forma de carbono grafítico.

3.7.1. Termodinâmica da deposição de carbono (carbono PickUp)

A reação de Boudouard proporciona a base para determinar o potencial da deposição de carbono da mistura gasosa (CO-CO₂). Observando a variação de energia livre da eq. (35), percebe-se que a decomposição de CO em C e CO₂ é

favorecida em baixas temperaturas, e o CO se torna mais estável à medida que a temperatura aumenta. Isto significa que a concentração de carbono na superfície de uma partícula de ferro que é carburada com CO, será maior à medida que a temperatura diminui, embora iniba a difusão de carbono até o interior da partícula. Isto ocorre, pois o processo difusivo está controlado de forma direta pela temperatura. Portanto, é evidente que no processo de carburização com o gás CO, participam dois mecanismos competitivos, um termodinâmico e outro difusivo.

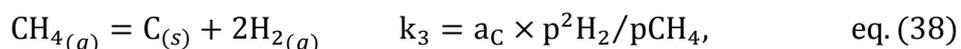
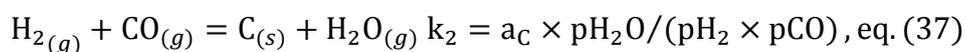
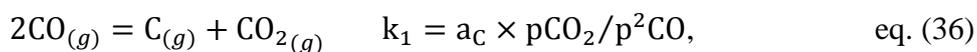


A formação de carbono livre é o primeiro resultado da presença de misturas gasosas contendo componentes carburantes, tais como CO e CH₄. Esses gases, quando submetidos a mudanças em temperatura ou variações na atividade de carbono na fase gasosa, são levados à precipitação⁽⁶³⁾. O carbono sólido precipita da fase gasosa em certas condições de pressão e temperatura quando sua atividade atinge a unidade. Se a atividade é menor que a unidade, então o carbono permanece estável na fase gasosa, por outro lado, precipita como fuligem.

Turkdogan⁽⁵²⁾ definiu duas condições necessárias para a deposição de carbono livre (carbono sólido) a partir de gases carburantes:

- A hipotética atividade termodinâmica do carbono no gás relativo ao grafite deve ser maior que a unidade;
- A temperatura deve ser suficientemente alta; e/ou, um catalisador deve estar presente para ativar a reação.

A atividade do carbono em misturas gasosas carburantes é definida pelo número específico de reações independentes envolvendo as várias espécies. No sistema composto de CO, CO₂, H₂O e CH₄, a (hipotética) atividade do carbono na mistura gasosa em equilíbrio, deve satisfazer simultaneamente os seguintes três equilíbrios:



Para uma pressão P do gás misturado em equilíbrio, temos:

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CH}_4} = P \quad \text{eq. (39)}$$

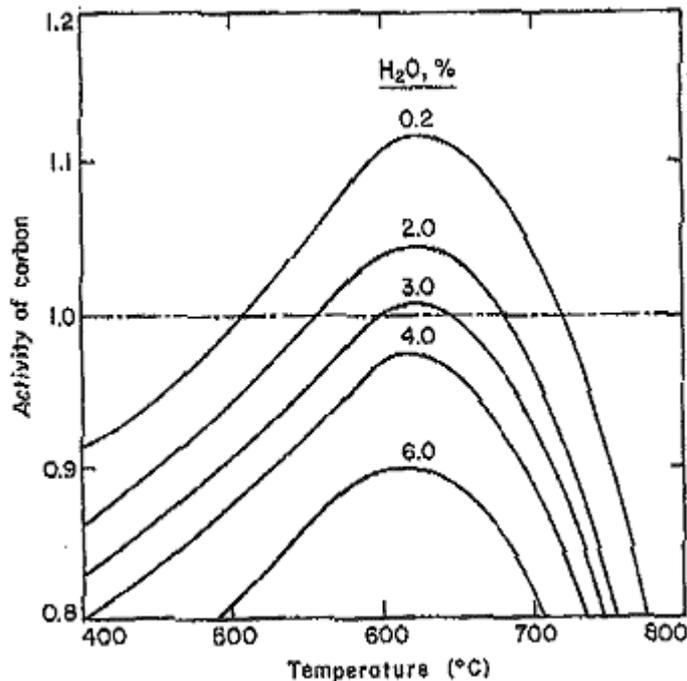


Figura 23 – Atividade calculada do carbono para o equilíbrio gasoso a 4atm e temperaturas indicadas para o gás natural reformado (73% H_2 , 18% CO , 8% CO_2 , 1% CH_4) e uma quantidade de H_2O adicionada ⁽⁵²⁾.

A **Figura 23** mostra um exemplo esquemático da variação da atividade de carbono, relativo ao grafite, em função da temperatura, para um completo equilíbrio gasoso a uma pressão total de 4atm, nas temperaturas e misturas gasosas indicadas, para os quais tem sido adicionado H_2O de 0,2 até 6%.

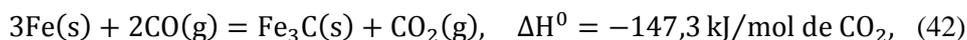
No referido gráfico percebe-se que quando a atividade do carbono no gás em equilíbrio excede à unidade, a deposição de carbono é iminente. Com a adição de 0,2% de H_2O à mistura gasosa, não deveria ocorrer deposição de carbono na mistura gasosa em equilíbrio nas temperaturas abaixo de 512 °C e acima de 720°C. Observa-se também que quando óxidos de ferro são reduzidos em misturas gasosas semelhantes, a deposição de carbono sucede em todas as temperaturas abaixo de 1000 °C, indicando a falta de um completo equilíbrio gasoso. Os resultados experimentais sugerem que a deposição de carbono pode acontecer durante o reaquecimento do gás natural reformado nas operações industriais,

mesmo quando a atividade do carbono calculada é menor que um (unidade) na mistura gasosa sobre condições de equilíbrio.

3.7.2. Termodinâmica da formação do carbetto de ferro

O carbetto de ferro (Fe_3C), comumente chamado de cementita, pode ser formado pelas reações 40, 41 e 42, listadas embaixo. Esta reação é também favorecida pelas baixas temperaturas e altas concentrações de monóxido de carbono

Nos processos tradicionais de redução direta que utilizam gás natural, tem-se o metano (CH_4), o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2), como os mais importantes agentes gasosos carburantes do ferro metálico no estado sólido. Eles são representados a seguir:



Um estudo sobre a estabilidade das fases e a cinética de conversão de hematita a cementita foi realizado por Conejo et al ⁽⁶³⁾. Examinou-se a estabilidade das fases características do sistema Fe-C-H-O, tanto quanto a cinética heterogênea do processo de conversão. A composição de equilíbrio da fase gasosa associada com a fase condensada específica tem sido disposta num diagrama triangular que inclui os campos para a fase condensada metaestável, para a fase gasosa metaestável e também a incorporação do limite de saturação para carbono amorfo e carbono grafítico. A função catalítica do ferro nascente e da superfície do carbetto de ferro também foi examinada.

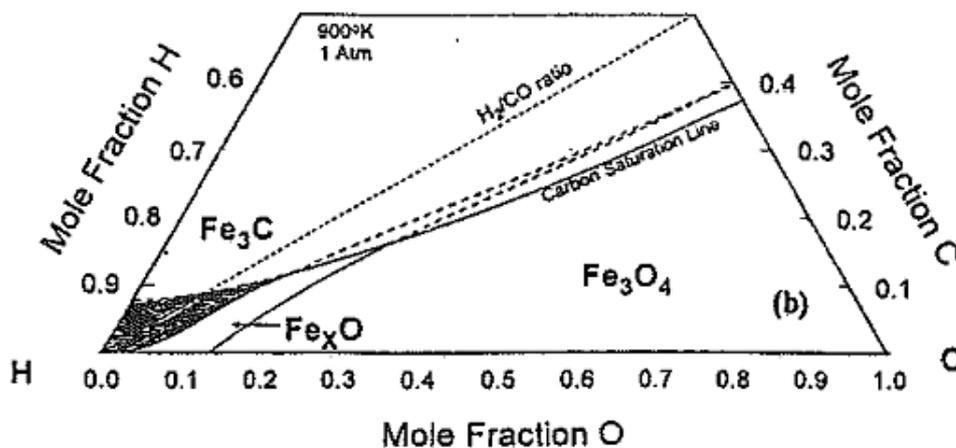
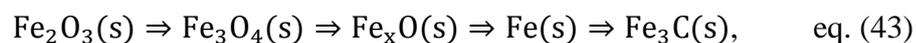


Figura 24 – Diagrama de estabilidade de fases para o sistema Fe-C-H-O a 900K e 1atm de pressão total. Configuração da fase condensada metaestável (63).

Os campos metaestáveis do diagrama ternário Fe-C-H-O foram desenvolvidos também por Conejo et al (63). No referido diagrama foi descoberto que os experimentos de carburização com composições de misturas gasosas localizadas na região onde ferro seria esperado como fase estável foi formada o carbetto de ferro ao invés de ferro metálico. A **Figura 24** ilustra a configuração da fase condensada metaestável que foi desenvolvida pela extrapolação do limite para Fe₃C/Fe_xO dentro do campo do ferro estável termodinamicamente, isto é, pela eliminação dos limites Fe/Fe_xO e Fe₃C/Fe nesta região. A região sombreada na figura corresponde à região onde carbetto de ferro pode ser produzido sem a deposição de carbono a 1atm de pressão total, somente se o equilíbrio CH₄, H₂, H₂O, CO e CO₂ são atingidos na fase gasosa.

3.8. Cinética da carburização

A cinética da conversão de hematita para cementita foi estudada por Conejo (1995), que observou a transformação da hematita em carboneto de ferro nas temperaturas entre 560 e 600 °C, reduzindo a hematita até ferro metálico, com posterior carburização, numa atmosfera contendo H₂ e CO, de acordo com a seguinte sequência:



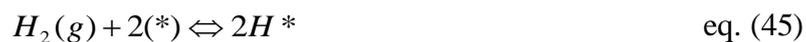
A formação de carbeto de ferro após a redução com CO e H₂ e a diminuição da temperatura no intervalo de 600 a 640 °C, o mecanismo considerado para explicar tal fato foi à adsorção química do H₂ e CO na superfície do ferro metálico recém-formada e subsequentemente a reação destas espécies adsorvidas para produzir uma espécie de carbono com superfície ativa que reage rapidamente com o ferro para produzir cementita.

Conejo et al. (1998), concluíram que a transferência do carbono da fase gasosa no interior do sólido (DRI) estava associada a três passos iniciais: transporte de gás para a reação de interface, reação na superfície e subsequente difusão no interior do sólido.

O incremento na taxa de carbonetação a baixas temperaturas 600-640 °C tem uma semi-quantitativa demonstração pelo CO-H₂ do modelo cinético de adsorção química. O mecanismo considerado foi de adsorção química molecular de H₂ e CO sobre a superfície do ferro nascente do DRI e subsequente reação dessas espécies adsorvidas para produzir uma superfície ativa de espécies de carbono o qual reagirá com o ferro para produzir cementita.

A taxa de adsorção química de CO e H₂ sobre a superfície do ferro é suficientemente rápida, que uma aproximação da superfície de equilíbrio é válida.

As reações que acontecem são:



As reações que controlam a taxa, da deposição de carbono sobre o sítio da superfície ativa são:



As reações acima com (*) significam uma vacância o sítio, e * significam as espécies que foram adsorvidas. A reação de carbonetação pode ser escrita como:



A taxa de carbonetação é:

$$r_{Fe_3C} = -r_C = K_3 \cdot (\theta_1)^2 + K_4 \cdot (\theta_2)^2 \cdot (\theta_1) \quad \text{eq. (49)}$$

Onde θ_i , se refere à concentração de vacâncias ou sítios ocupados por espécies *i*. Os dados medidos da taxa de carbonetação revelam uma dependência linear sobre a temperatura (590-640 °C) para uma razão de H₂/CO de 3, 6 e 7.

O modelo desenvolvido foi também um reflexo quantitativo deste comportamento. Eles concluíram que nesse intervalo de temperatura e para as razões (H₂/CO) estudadas, o modelo prediz corretamente o incremento na taxa de carbonetação com o decréscimo da temperatura e também mostra uma dependência linear do produto da pressão parcial de CO e H₂.

Zhang & Ostrovski (2001), estudaram em laboratório a redução de minério de ferro e a cementação de ferro por misturas de H₂-CH₄-Ar, entre as temperaturas de 600-950 °C. Minério de ferro foi primeiramente reduzido para ferro metálico por hidrogênio, logo o ferro metálico foi carburizado para cementita pelo metano (Iron carbide process).

No estudo foi utilizado um reator de leito fixo num forno vertical. A composição do minério utilizado era de 89,56 % de Fe₂O₃; 4,81% de SiO₂; 2,61 % de Al₂O₃; 0,08 de TiO₂; 0,087 de P; 0,004 % de Mn e 0,026 % de S (62,7 % Fe_{total}).

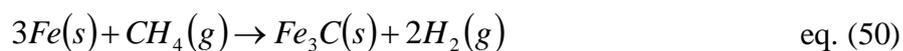
Em todos os experimentos, o fluxo dos gases foi de 1000 mL/min. A amostra utilizada continha 2 g para produzir suficiente material para a análise de fases. No primeiro sistema, os experimentos com minério de ferro foram reduzidos e carbonetados numa mistura de gases com volume de 55% H₂-35% CH₄-10% Ar, entre temperaturas de 600-925 °C.

A taxa de formação de cementita a 600 °C foi muito lenta. Com aumento da temperatura há um aumento na taxa de formação de cementita. Por outro lado a cementita é instável e se decompõe para ferro e carbono com o incremento do tempo. No intervalo de temperatura de 600-925 °C a cementita foi mais estável a 750 °C.

Foi efetuada uma análise de raios X (XRD) do minério de ferro submetido à redução e cementação a 700 °C. É ilustrado o processo de formação de cementita e subsequente decomposição, a esta temperatura o minério de ferro foi convertido a cementita em 30 minutos. Contudo, o incremento no tempo de reação para 60 minutos e posteriormente para 90 minutos causou a decomposição de cementita.

No segundo sistema de experimentos, a temperatura foi fixada em 750 °C. A composição dos gases foi mudada para investigar os efeitos dos conteúdos de metano e hidrogênio no gás sobre a redução e cementação do minério de ferro. Em um dos experimentos o hidrogênio foi mantido constante a 55 % em volume e o conteúdo de metano variou de 15 a 45 % em volume. Na outra série, o conteúdo de metano foi fixado a 35 % em volume, e o conteúdo de hidrogênio foi variado de 15 para 55 % em volume. Eles concluíram que aumentando ambos o metano e hidrogênio, aumenta a fração de cementita, mas este incremento não foi significativo quando o conteúdo de metano foi > 35 % em volume, e o conteúdo de hidrogênio foi > 40 % em volume. Com o aumento do conteúdo de metano há um aumento na deposição de carbono livre. A ótima composição dos gases para a formação de cementita a 750 °C foi de 35 % volume de CH₄ e de 40-55 % em volume de H₂.

Inspeções da morfologia de amostras reduzidas demonstraram que o ferro metálico formado no processo de redução de minério de ferro é muito poroso. Devido a esse fato, o conteúdo de metano no gás pode facilmente penetrar e conseqüentemente a cementação ocorre através do volume dos poros na amostra de ferro. Desse modo, usa-se o modelo de volume de reação para simular a cementação de ferro. A taxa de cementação de ferro de acordo com a reação é a seguinte:



$$\frac{dx_{Fe_3C}}{dt} = k_v X_{Fe} f(C_{CH_4}, C_{H_2}) \quad \text{eq. (51)}$$

Onde $k_v = k_{v0} \exp(-E/RT)$, é a constante de taxa da reação volumétrica; f é a função relacionada à concentração (C) de metano e hidrogênio; X_{Fe} é a fração de ferro metálico definida como a fração molar de ferro disponível para a cementação, que é a diferença entre a fração de ferro formado no processo de redução de minério de ferro (X'_{Fe}) e a fração de cementita (X_{Fe_3C}).

Grabke & Horz (1977), em sua análise da carbonetação ($CH_4 = C(dissolved) + 2H_2$), sugerem que a taxa da reação para a direita é a seguinte:

$$v = \frac{kp_{CH_4}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad \text{eq. (52)}$$

Onde, $f(C_{CH_4}, C_{H_2})$, na forma mais geral como $C_{CH_4}^m / C_{H_2}^n$, a eq. (51) pode ser descrita como:

$$\frac{dX_{Fe_3C}}{dt} = k_v C_{CH_4}^m X_{Fe} / C_{H_2}^n \quad \text{eq. (53)}$$

m e n são a ordem da reação da cementação em relação ao metano e ao hidrogênio respectivamente.

Segundo o que foi descrito acima, o minério de ferro foi reduzido devido ao hidrogênio. O metano teve um efeito insignificante sobre o processo de redução. Sobre esta base, o modelamento da redução de minério de ferro e cementação podem ser divididos em dois estágios:

- Redução do minério de ferro pelo hidrogênio descrito através do modelo de grão de duas interfaces.
- Cementação de ferro, o qual é simulado pelo modelo de volume reacional (Volume Reaction Model).

Os parâmetros cinéticos encontrados foram calculados com os dados experimentais e os resultados são:

$$k_{vo} = 106,62; E = 51,84 \text{ kJ/mol}; m = 0,5 \text{ e } n = -2,1 \times 10^{-7}$$

Os autores chegaram as seguintes conclusões:

- A taxa de redução de minério de ferro aumenta com o aumento da temperatura. O incremento do conteúdo de hidrogênio no gás redutor também incrementou a taxa de redução, mas não foi significativo para > 55 % em volume de H₂. O metano tem praticamente nenhum efeito sobre o processo de redução. O modelo de grau de duas interfaces foi empregado com o modelo de redução de magnetita para ferro metálico. A redução de magnetita para wustita é de primeira ordem com respeito ao hidrogênio e a reação reversa é de primeira ordem com respeito à água. A energia de ativação aparente foi de 78,47 kJ/mol. A conversão de wustita para ferro metálico e a reação reversa tem ordem de 0,5 com respeito ao hidrogênio e água respectivamente. A energia de ativação aparente é de 86,13 kJ/mol. A difusão efetiva de hidrogênio e água no processo de redução de minério de ferro pode ser expressa como $D_c = 6,8 \times 10^{-3} T^{0,5}$ (cm²/s).
- A taxa de formação de cementita aumenta com o aumento da temperatura e o conteúdo de metano e hidrogênio. No intervalo de temperatura entre 600-925 °C, a cementita é mais estável a 750 °C, a qual foi a melhor temperatura da formação de cementita. Nesta temperatura de redução/cementação de minério de ferro para cementita foi realizada em aproximadamente 15 minutos usando uma mistura de 55 % H₂, 35 % CH₄ e 10 % Ar. A ótima concentração de hidrogênio e metano para a formação de cementita foi de 40-55 % em volume de H₂ e 35 % em volume de CH₄ respectivamente.
- A formação de cementita no processo de redução/cementação foi simulada pelo modelo de volume da reação sobre a taxa de redução de minério de ferro pré-dita pelo modelo de grau de duas interfaces. A reação de cementação de minério de ferro apresentou uma ordem de 0,5 com respeito ao metano e a energia de ativação aparente da reação de cementita foi de 51,84 kJ/mol.

Otaviano ⁽³⁷⁾ propõe um modelo teórico baseado nos seus resultados e aspectos teóricos para explicar a cinética de carbonetação de DRI. O modelo envolve as seguintes etapas:

- Transporte dos gases de carbonetação através das fronteiras sobre a superfície do sólido, seguido de difusão no interior dos poros.
- Adsorção dos gases carburantes sobre a superfície do sólido e sobre as paredes dos poros.
- Ação catalítica do ferro metálico sobre as misturas carburantes, promovendo a deposição do carbono grafítico.
- Difusão do carbono na estrutura cristalina do ferro metálico, saturação e formação dos carbonetos de ferro.
- Dessorção dos gases da superfície dos poros, difusão para a superfície externa e dessorção dos gases da superfície externa.

3.8.1. Fatores principais que influenciam a carburização em fornos de cuba

3.8.1.1. Influência do efeito catalítico do ferro metálico sobre a carburização

Towhidi & Szekely (1981), observaram que uma vez que a fase ferro metálico é formada, a deposição de carbono acontecerá equilibrando a taxa de redução com a taxa de deposição de carbono. Geralmente espera-se que o processo ocorra em paralelo, embora a camada de deposição de carbono necessariamente obstrua o acesso do gás redutor.

Turkdogan E.T. & Vinters J.V. (1974), estudaram a decomposição do CO na presença de ferro metálico, notando que a quantidade de carbono depositado do CO puro foi diretamente proporcional à quantidade de catalisador poroso de ferro presente no sistema. Durante a deposição de carbono, os grânulos porosos de ferro se desintegraram e se dispersaram uniformemente na deposição de carbono. Essa deposição consiste de grafite, cementita e ferro. Com o aumento da razão

cementita / ferro, aumenta também a formação da fuligem. À medida que mais ferro é convertido para cementita, a deposição de carbono tende a cessar.

Motlagh & Birmingham (2000) investigaram o comportamento catalítico do ferro sobre a deposição do carbono proveniente do monóxido de carbono, simulando em laboratório o processo industrial de obtenção de DRI, a partir da redução do lump de minério de ferro.

Os resultados demonstraram que o carbono depositado sobre o ferro metálico se difundiu rapidamente, saturando o ferro primário da superfície. Eles também concluíram que a temperatura de redução teria um impacto sobre a estrutura metálica do ferro ou o número de sítios ativos para o carbono aumentaria nestas condições, afetando a cinética da deposição de carbono.

Constata-se também que a temperatura de transição, onde o ferro é cataliticamente inativo, encontra-se na faixa entre 850 e 950 °C, e que todas as amostras que foram reduzidas na região da estabilidade da austenita não apresentaram deposição de carbono.

Aumentando a temperatura de redução, os poros da superfície da wustita e do ferro coalescem e a área superficial decresce consideravelmente, reduzindo a disponibilidade superficial do ferro metálico para catálise, assim como a difusão do carbono na estrutura do ferro metálico (Otaviano, 2003).

3.8.1.2. Influência do hidrogênio sobre a carburização em fornos de cuba

A influência do hidrogênio sobre a carburização do gás foi estudada por Lu et al, (1998) durante a redução de óxidos de ferro por hidrogênio, este último também tem um efeito sobre a separação do gás. O hidrogênio na mistura dos gases promove a reação de separação ($CO_{(g)} + H_{2(g)} \Leftrightarrow C_{(s)} + H_2O_{(g)}$), além de produzir ferro metálico. (Wang, 1981).

Quando o hidrogênio atua como um catalisador na decomposição de monóxido de carbono, a reação de separação é desenvolvida com mais eficácia com uma razão de $H_2/(CO+H_2)$ entre 20-40 %. Nos seus experimentos a razão de $H_2/(CO+H_2)$ foi de 23 %. A relação entre o conteúdo de carbono do DRI e o conteúdo de hidrogênio no gás é verificada na **Figura 25**. A curva um representa a mudança do conteúdo de carbono no DRI que corresponde a 23,13 % de hidrogênio.

A curva dois representa a mudança do conteúdo de carbono no DRI que corresponde a 5% de hidrogênio. O conteúdo de carbono da primeira curva é ligeiramente mais alto na faixa de temperatura de 509-724 °C. Nenhuma diferença marcante é vista entre a curva um e dois nas outras faixas de temperaturas. Assim, desde que a razão de $H_2/(CO+H_2)$ é de 23 %, a influência do hidrogênio sobre o conteúdo de carbono no DRI é insignificante.

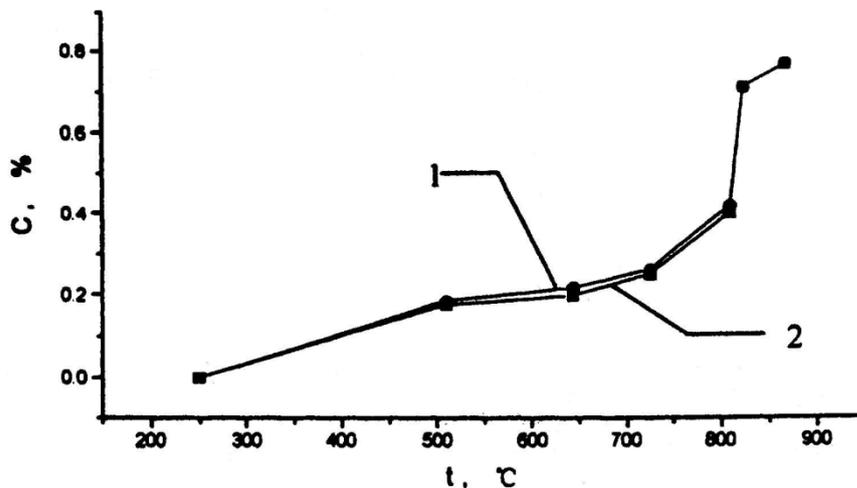


Figura 25 – Influência do hidrogênio sobre o conteúdo de carbono no DRI no forno de cuba (Lu et al., 1999).

Towhidi & Szekely (1981), notaram que quando o conteúdo de H_2 nos gases redutores é alto, a redução pode ser mais importante que a deposição de carbono. Em contraste quando o conteúdo de CO dos gases redutores é alto, a deposição de carbono pode oprimir o processo de redução. Sugere-se que a presença de hidrogênio ajuda à decomposição de CO em particular quando o gás redutor contém 25% de H_2 e 75% de CO , tendendo a proporcionar a máxima taxa de deposição de carbono.

3.8.1.3. Efeito da vazão dos gases sobre a taxa de deposição de carbono

Motlagh M. (1994), pesquisou o efeito do fluxo dos gases sobre a taxa de deposição de carbono. Na **Figura 26** temos a variação da taxa de deposição de carbono (V_C) com a temperatura a vários fluxos de gases (0,1; 1,0; 2,5 e 5 NL/min).

De acordo com esta mesma **Figura 26**, ao diminuir o fluxo dos gases, ocorre um decréscimo da taxa geral e da faixa de temperatura na deposição de carbono. Em taxas de fluxo de gases suficientemente baixas a formação de ferro metálico é evitada em um determinado período de redução e nenhuma deposição de carbono acontece. Assim a completa eliminação de carbono é possível somente pela taxa de fluxo dos gases

Aumentando a vazão (Q), o que equivale ao aumento da razão CO/CO_2 ou da atividade do carbono (a_C), da reação de interface. Desde que a_C não exceda as atividades dos cálculos termodinâmicos para todas as temperaturas, o incremento da taxa de deposição de carbono, é proporcional com o incremento da vazão.

Baseados nesse fato, os resultados experimentais indicam que é mais provável a deposição de carbono em um fluxo de gases superior a 5 NL/min e em uma maior faixa de temperaturas compreendida entre 400 e 900 °C. O autor também concluiu que o intervalo de formação de fuligem não excede as previsões pelos cálculos termodinâmicos ($T \leq 900$ °C) para uma razão de CO/CO_2 de 70% e uma pressão parcial de hidrogênio de 10 %.

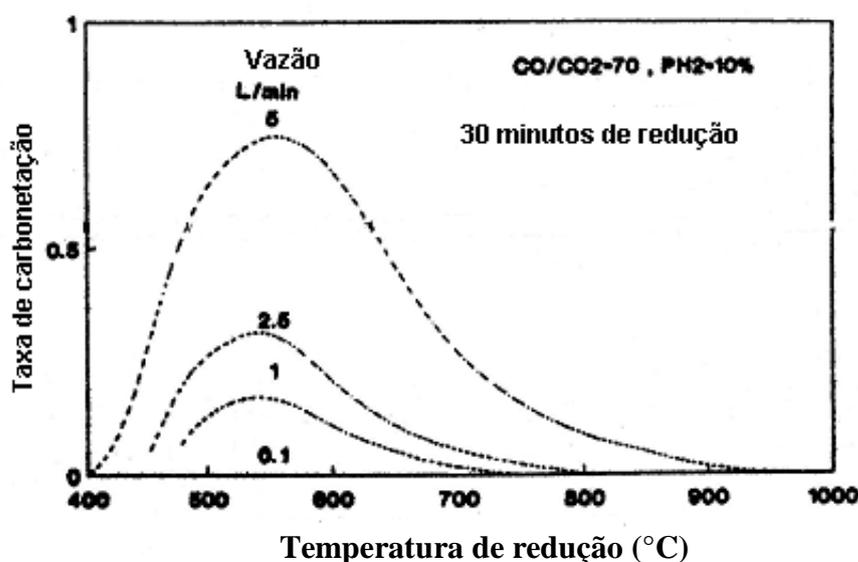


Figura 26 – Influência da vazão sobre a taxa de deposição de carbono a várias temperaturas (Motlagh, M., 1994).

A faixa de temperatura de deposição de carbono é controlada por limitações termodinâmicas a altas temperaturas para fluxo suficientemente alto dos gases (~5 NL/min) e por limitações cinéticas a baixas temperaturas.

O incremento da taxa de deposição de carbono pelo incremento da vazão é também influenciado pela difusão de CO₂ na fase gasosa. A difusão de CO₂ da fase gasosa para a carga do reator pode ser incrementada a baixas taxas de fluxo dos gases. Termodinamicamente espera-se essa reação em baixas relações de CO/CO₂ na reação de interface.

A razão CO/CO₂ também pode decrescer pelo incremento do conteúdo de CO₂, causado pelo aumento da espessura da camada limite a baixas taxas de fluxo dos gases.

Baixas razões CO/CO₂ significam menor taxa de deposição de carbono e menor taxa de redução como foi registrado nos ensaios efetuados. Altas razões de CO/CO₂ geram altas taxas de deposição de carbono e elevadas taxas de redução. Portanto, em baixas taxas de fluxo de gases, requerem-se um longo período de redução para que aconteça a deposição de carbono em uma temperatura específica, dentro do limite de condições termodinâmicas favoráveis.

3.8.1.4. Efeito da composição gasosa, temperatura e pressões parciais sobre a carburização

Towhidi & Szekely (1981), concluíram que a deposição do carbono pode acontecer em temperaturas abaixo de 900 °C, por causa da decomposição de CO. é A formação de CH₄ é possível a partir desta reação:



Ao empregar misturas de gases com 75 % de H₂ e 25 % de CO, em um intervalo de temperatura de 605 °C a 1234 °C foi constatado que em temperaturas superiores a 900 °C a reação de redução ocorre completamente e com alta velocidade. Nenhuma evidência visual de deposição de carbono foi encontrada para este sistema. Em contraposição, em temperaturas inferiores de 900 °C a perda de massa foi a maior encontrada e em um tempo intermediário, com ganho de massa posterior das pelotas. Este comportamento é explicado pelo fato de que a redução e a deposição de carbono ocorrem simultaneamente.

Em composições gasosas de 50 % de H₂ e 50 % de CO (H₂/CO=1); 25 % de H₂ e 75 % de CO (H₂/CO=0,33); e 100 % de CO; em 1 atm de pressão e temperaturas variando de 600 até 1234 °C; os resultados obtidos apresentam um comportamento similar, onde a deposição de carbono é evitada em temperaturas de aproximadamente acima de 900 °C. A análise detalhada dos resultados obtidos não é simples, pois os principais processos ocorrem simultaneamente como a redução de óxidos com CO e H₂, podendo resultar em perda de peso, já a decomposição de CO sobre a superfície do sólido pode resultar em ganho de peso. Durante este processo, pode resultar também a reação entre os óxidos sólidos e o carbono sólido.

Em temperaturas entre 700 e 800 °C a redução de óxidos acontece numa significativa extensão, logo se dá a deposição de carbono.

Em temperaturas entre 700 e 800 °C verifica-se a redução de óxidos numa extensão significativa, logo se dá a deposição de carbono.

Nas experiências a baixas temperaturas, como 600 °C sobrevém grande deposição de carbono continuamente em níveis baixos de perda de peso. Inicialmente rápidas taxas de deposição de carbono são percebidas a baixas temperaturas (600 °C). Isto é explicado pelo fato da faixa não estequiométrica da wustita ser muito pequena nestas condições, porém a fase de ferro metálico pode ser formada facilmente. Também se observa que a deposição de carbono ocorre significativamente, reduzindo muito a taxa do gás na qual se sucede o processo de redução.

Em composições gasosas de 75 % H₂ e 25 % CO (H₂/CO=3); 50 % CO e 50 % H₂ (H₂/CO=1); 25 % H₂ e 75 % CO (H₂/CO=0,33) e temperatura de 500 °C, com uma pressão total de 1 atmosfera. Nestas condições a característica notável é o gás reagente contendo significativa quantidade de CO, ocorrendo em níveis muito baixos de redução de óxido de ferro, entretanto observa-se também que a taxa de deposição de carbono aumenta com adição de H₂.

É sabido que a wustita é instável abaixo de 570 °C. Nos ensaios realizados a 500 °C a fase ferro metálico pode ser formada muito cedo, atuando como um catalisador para a decomposição de monóxido de carbono. O conteúdo de hidrogênio no gás reagente possui um efeito importante sobre a taxa de decomposição de CO.

Experiências foram efetuadas utilizando misturas de H₂, CO, e N₂ para 1 atm de pressão total. Nessa mistura a pressão parcial de CO foi um valor constante de 0,5 atm, em contrapartida, as pressões parciais de hidrogênio variaram de 0,05; 0,1; 0,3 atm. Os resultados mostram claramente a complexidade do sistema. O hidrogênio tem uma dupla função para 0,3 e 0,1 atmosferas de pressão parcial, em ambos os casos, ele incrementa a taxa de redução nos estágios iniciais do processo e depois incrementa a taxa de deposição de carbono em tempos mais longos. Esses resultados indicam também que a presença de nitrogênio pode reduzir a taxa de deposição de carbono.

Verifica-se que quando a redução foi feita com 50 % de CO e 50 % de N₂, não houve deposição de carbono.

Trabalhando com uma mistura de H₂, CO e N₂ pressão total de 1 atm sendo nesta mistura a pressão parcial de H₂ fixa (0,5 atm), e pressões parciais de CO (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 atmosferas), descobriu-se que em até 20 % de conteúdo de monóxido de carbono na mistura, o CO não influencia na taxa de deposição de carbono. Portanto, uma vez que o conteúdo de CO no gás é maior que esse valor, a deposição de carbono acontece rapidamente.

Quando a redução foi realizada com 100 % de H₂ a 1234 °C, a análise de raios X demonstrou que os “pellets” com uma média de 28 % de oxigênio apresentaram as fases hematita e magnetita. Com 23 % de conteúdo de oxigênio, as fases encontradas foram hematita, magnetita e wustita e com 16,4 % de oxigênio as fases presentes foram wustita, ferro, carbono e cementita. Nota-se que muito do carbono depositado nos poros da superfície externa dos pellets parcialmente reduzidos, não estavam fortemente aderidos, podendo ser removidos facilmente.

Conejo et al. (1998), pesquisaram a conversão de hematita para cementita numa faixa de temperatura de 550 °C a 650 °C, com uma pressão total de 0,8 atm e razão de H₂/CO de 3 até 7. Eles constataram que a conversão de hematita para magnetita acontecia em aproximadamente 30 segundos, também observaram a presença de três distintas mudanças na curva de resposta gravimétrica. A primeira quando a massa tem decrescido aproximadamente 10 %, esta mudança está associada com a conversão de magnetita para wustita. A taxa final de redução está relacionada com a conversão de wustita para ferro metálico. O tempo total de redução foi aproximadamente de 4 minutos. A conversão de FeO para Fe metálico, tem a mais baixa taxa durante o processo de redução da hematita até ferro metálico. Por último, quando a redução se dá completamente, o sólido começa a ganhar massa, fato que está associado à carburização.

A análise do espectro Mössbauer mostra que o produto tem 80 % de ferro metálico e 20 % de carbeto de ferro (Fe_3C), este último advém como resultado do monóxido de carbono residual na fase gasosa.

Também concluíram que a taxa de carbonetação aumenta com a diminuição da temperatura e também se incrementa quando a razão H_2/CO decresce. Este comportamento foi uma manifestação do complexo que é o processo de carburização. A taxa de carbonetação aumenta quando a concentração de CO sobe, mas para os valores da razão (H_2/CO) iguais a seis e sete as taxas de carbonetação foram menores e a diferença entre ambas não foi muito significativa.

3.9. Impacto das propriedades do DRI/HBI no desempenho do forno Elétrico

As vantagens já foram exploradas ao longo deste trabalho nas seções anteriores, mas cabe destacar que muitas facilidades e ganhos têm sido demonstrados, a partir do uso do DRI/HBI, nos fornos elétricos.

A composição química do DRI é de uma importância significativa para a fabricação de aço, cuja quantidade de óxidos de ferro remanescente, quantidade/natureza da ganga presentes no produto metalizado são fatores relevantes.

No geral, quanto menor forem os teores residuais de fósforo e enxofre, melhores serão as condições para que estes passem nas escórias e gerem um aço com teores aceitáveis.

Os impactos da metalização, da presença de carbono e da ganga no pré-reduzido, na operação de FEA, serão descritos a seguir.

3.9.1. Impacto do grau de metalização do DRI/HBI na operação do FEA.

Nesta seção serão detalhados os benefícios em um forno elétrico, oriundos da utilização de pré-reduzidos com altos níveis de metalização.

Com relação ao efeito da metalização, deve-se lembrar de que a diferença entre os teores de ferro, na forma metálica, e de ferro total, no DRI é o ferro que não foi

completamente reduzido na etapa de redução direta. Este se encontra na forma de “FeO”, ocasionando com sua maior presença no pré-reduzido, um maior consumo de energia elétrica da operação. **Figuras 27 e 28.**

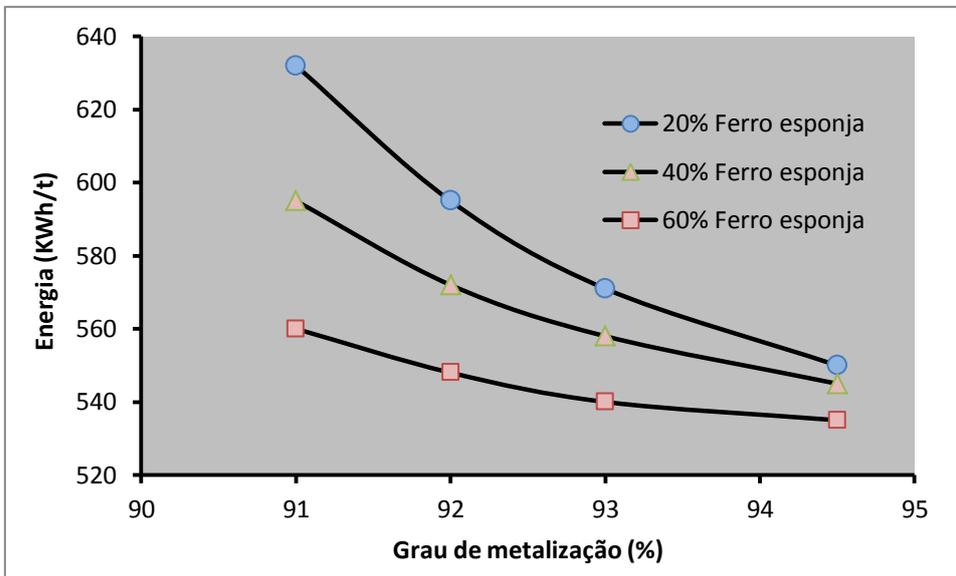


Figura 27 – Consumo de energia de FEA, em função ao grau de metalização do pré-reduzido ⁽²⁴⁾.

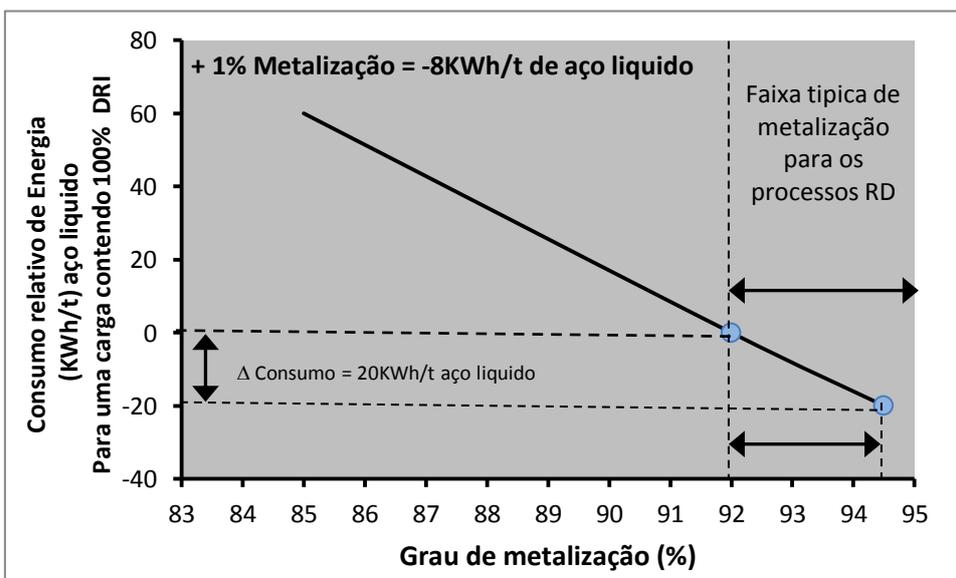
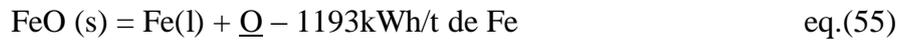


Figura 28 – Efeito do grau de metalização do pré-reduzido sobre o consumo de energia na produção em FEA ⁽²⁴⁾.

Pelas reações indicadas nas equações (55) e (56) verifica-se nas razões intrínsecas, o FeO consome significativamente mais calor do sistema do que o Fe originalmente na sua forma metalizada, ao serem assimilados no banho líquido a 1600 °C.



Na prática a dissolução da wustita encontrará a presença de carbono, dissolvido no banho líquido, tornando-se inevitável a sua conversão em ferro metálico. Esta reação dá-se à custa de um consumo adicional calor do sistema, como explicado na equação (57).



Resumindo, um maior teor de FeO no DRI, ou seja um menor grau de metalização, aumenta o consumo de energia elétrica no processo de fabricação do aço em um forno elétrico.

Outra vantagem ao se trabalhar com valores mais elevados de metalização, em um FEA é o maior rendimento metálico obtido o qual pode ser entendido a quantidade de aço líquida produzida em uma dada condição de operação de FEA, a partir de certa composição de carga metálica enforada. Por exemplo, um valor típico de 92% de rendimento metálico significa dizer que para cada 1000 kg de carga metálica se consegue produzir 920 kg de aço.

3.9.2. Impacto do teor de carbono contido no DRI/HBI na operação do FEA

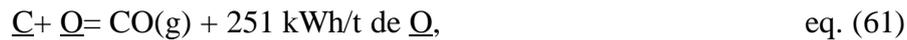
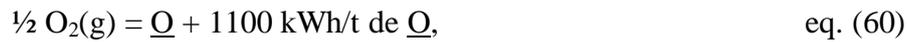
Nesta seção serão expostas algumas complementações sobre as discussões anteriores, com a finalidade de quantificar melhor os benefícios da aplicação de um pré-reduzido contendo um maior teor de carbono.

O carbono contido no DRI – HBI, tanto na forma grafitica quanta na forma cementítica, ao ser dissolvido no banho metálico, promoverá algumas reações globais:





O carbono dissolvido proveniente do pré-reduzido reagirá com o oxigênio presente no banho gerando energia térmica para o sistema, ou promoverá a redução da wustita segundo a equação (57).



Sabe-se que a wustita é uma etapa de importância fundamental nas operações de FEA. Através da eq (57) e a partir da estequiometria percebe-se

Que é necessário doze gramas de carbono para cada dezesseis gramas de oxigênio no FeO, para obtenção da conversão total da wustita em ferro metálico. Na prática atribui-se que para cada 6% de FeO adicionados ao FEA pelo pré-reduzido, será necessário 1% de carbono para a sua completa redução. Com isso obtém-se matematicamente a expressão:

$$\% C_{\text{esteq}} = (100 - \text{GM}) * \text{GM} * 0.215 / 100, \quad \text{eq. (62)}$$

Onde:

$\% C_{\text{esteq}}$ = percentual de carbono, estequiometricamente necessário para a redução de toda a wustita presente no pré-reduzido,

GM= grau de redução de um dado ferro esponja, % em peso.

Contata-se também que analisando a reação química da redução do FeO pela equação (39) temos:

$$C_{\text{DRI}} / O_{\text{FeO}} = 12\text{g} / 16\text{g} = 0.75, \quad \text{eq. (63)}$$

Onde:

C_{DRI} = quantidade de carbono total, contido no pré-reduzido.

O_{FeO} = quantidade de oxigênio presente no pré-reduzido, a partir da wustita,

Alem da equação 45 pode-se ainda considerar outra expressão matemática como segue:

$$\% C_{\text{EQ}} = \% C_{\text{DRI}} - \% C_{\text{Estequi}}, \quad \text{eq. (64)}$$

Onde:

% C_{EQ} = porcentagem de carbono equivalente no pre-reduzido

% C_{DRI} = porcentagem de carbono total, contido no pre-reduzido,

% $C_{Estequi}$ = porcentagem de carbono estequiométrico.

Baseando-se nas relações anteriores é possível afirmar:

- Condições em que % C_{EQ} apresenta um valor acima de zero, indicam um DRI/HBI com uma quantidade excedente de carbono necessária estequiometricamente para converter wustita em Fe metálico. Assim sendo, neste caso a relação de $C_{DRI}/O_{FeO} > 0.75$, sendo o carbono em excesso favorável na fabricação de aço. Esse carbono será oxidado pela injeção de oxigênio produzindo calor ao sistema.
- Condições em que % C_{EQ} apresenta um valor menor de zero, indicam um DRI/HBI com uma quantidade insuficiente de carbono necessária estequiometricamente para converter a wustita em Fe metálico. Logo neste caso, a relação de $C_{DRI}/O_{FeO} < 0.75$, e a wustita remanescente poderá ser convertido a Fe metálico através do carbono presente no banho liquido vindo de outras fontes.

Outra vantagem importante está ligado à formação de CO gasoso na forma de bolhas que contribuirá para extrair hidrogênio e nitrogênio do aço.

Com a liberação de CO do DRI/HBI ocorre a possibilidade de uma espumação mais ativa da escoria, o que aumentará o rendimento térmico do processo. Portanto por cada tonelada de aço produzida, ocorrerá uma leve diminuição de consumo de energia elétrica. **Figura 29.**

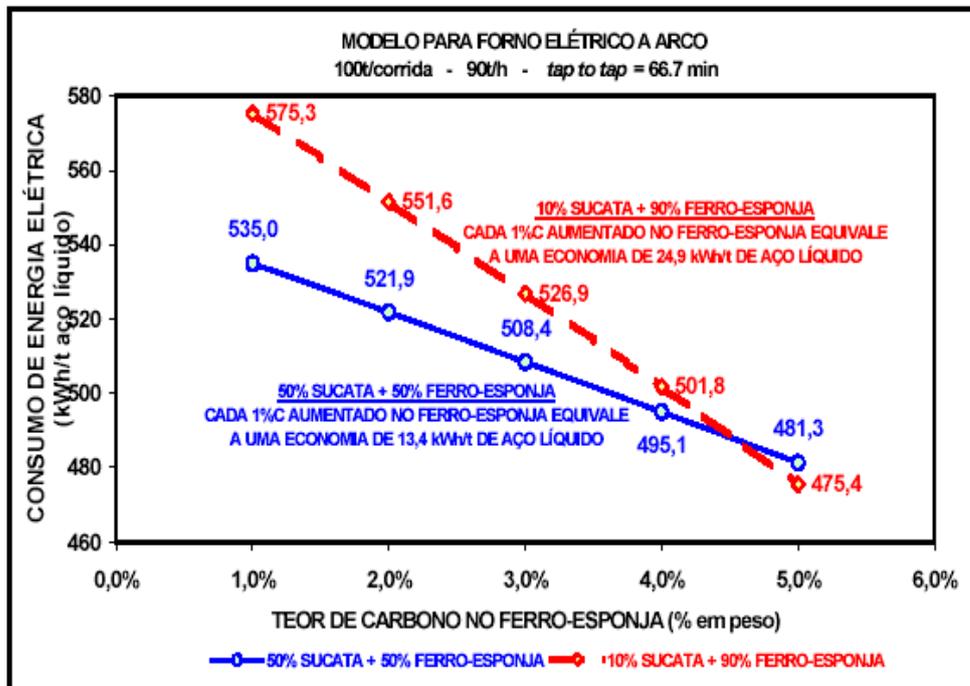


Figura 29 – Diminuição do consumo de energia elétrica na produção de aço líquido em FEA (Sampaio R., 1999).

3.9.3. Impacto do teor de ganga do DRI/HBI na operação do FEA

As composições químicas do e o teor de escoria poderão influenciar o desempenho do FEA. Indiscutivelmente, quanto maior a quantidade de ganga, menor será a quantidade de Fe total no DRI/HBI e como resultado haverá um menor rendimento metálico.

Outro ponto a ser levado em consideração é que a maioria dos fornos elétricos prioriza a prática de uma escoria altamente básica, sendo necessária a adição/injeção de fundentes.

Portanto quanto maior a presença de óxidos ácidos da escoria no pré-reduzido, maior a quantidade de cal o dolomita que serão adicionados ao FEA para manter os níveis de escoria básico.

4. Desenvolvimento do trabalho

Importantes estudos sobre a cinética de redução e carburização de pelotas de minérios de ferro, envolvendo a modelagem cinética dos processos, foram realizados pelo grupo de siderurgia da PUC-Rio. Nesses trabalhos, empregando pelotas da Samarco Mineração S/A, foram efetuadas experiências laboratoriais considerando condições predominantes na zona de redução, zona de transição e na zona de arrefecimento num forno de cuba.

4.1. Materiais e equipamentos utilizados

4.1.1. Materiais

As amostras utilizadas na experimentação do presente trabalho foram compostas de pelotas comerciais para redução direta representadas na **Figura 30**. Essas pelotas foram fornecidas pela Samarco Mineração S/A com uma faixa granulométrica de (10 -12,5 mm) 50% e (12,5 - 16 mm) 50%, com a composição química mostrada na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Composição química da amostra de pelotas para o estudo da redução e a carburização.

Composição química da amostra, (base seca) - (%)			
Fe _{total}	67,8	S	0,003
FeO	0,16	Cu	0,003
SiO ₂	1,28	K ₂ O	0,007
Al ₂ O ₃	0,52	Na ₂ O	0,034
CaO	0,75	Mn	0,062
MgO	0,10	TiO ₂	0,044
P	0,044	Basi. binária	0,59
Zn	0,003		



Figura 30 – Amostra de pelotas para redução direta.

4.1.2. Equipamentos

Os experimentos de redução e carburização que simularam as zonas de redução, de transição e de arrefecimento do reator de cuba foram executados em um forno elétrico vertical com perfil térmico conhecido. O referido forno é exibido na **Figura 31** e pode atingir temperaturas na ordem de 1300 °C.



Figura 31 – Forno elétrico vertical marca Combustol, e outros componentes (termobalança, painel de controle).

As retortas eram cilíndricas e o painel de rotômetros complementa a aparelhagem utilizada nas experiências e são expostas nas **Figuras 32 e 33**.



Figura 32 – Retorta cilíndrica externa e interna utilizada nas experiências de redução e carburização.



Figura 33 – Painel com 6 rotômetros controladores da vazão dos gases utilizados nas experiências de carburização.

O desenho esquemático do equipamento experimental completo é demonstrado na **Figura 34**.

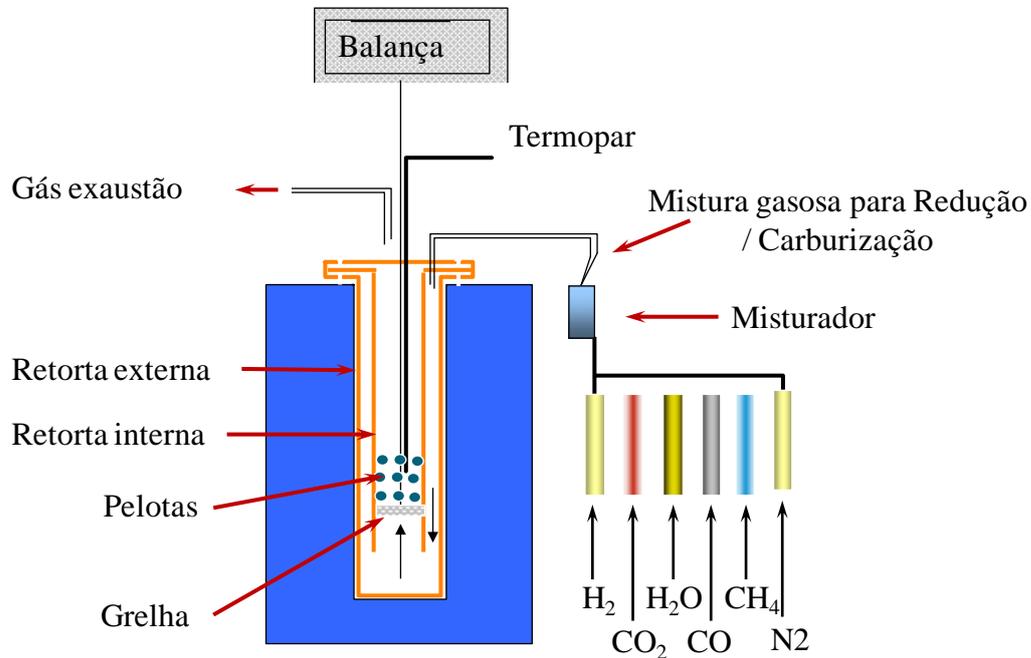


Figura 34 – Desenho esquemático do forno elétrico vertical para os experimentos de redução e carburização em diferentes condições de temperatura e composição de gases.

4.2. Experimentos

Esta parte do trabalho constitui a etapa das experimentações e do modelamento cinético que foram planejados pelo Grupo de Siderurgia da PUC-Rio e pela Samarco Mineração S/A, no intuito de desenvolver estudos fundamentais para o entendimento do processamento de pelotas de minério de ferro em reatores de redução direta. Essas experimentações e modelamento cinético permitiram finalmente desenvolver um programa capaz de modelar os fenômenos de redução e carburização detalhado em cada uma das zonas de um forno de cuba de tipo Midrex.

As etapas de pesquisa do programa cooperativo entre o Grupo de Siderurgia da PUC- Rio e a Samarco Mineração S/A, para o estudo da carburização do DRI no processo industrial de forno de cuba são apresentados na **Figura 35**.

Na referida Figura nota-se que o forno de cuba foi dividido em três zonas, representando também as quatro etapas pelas quais este projeto foi realizado, sendo que, os estudos relacionados às zonas de redução (ZR) e transição (ZT) já foram parcialmente desenvolvidos pelo Grupo de Siderurgia anteriormente ^(25, 26, 64).

A terceira parte do programa cooperativo entre o Grupo de Siderurgia da PUC- Rio e a Samarco Mineração S/A, compreende o estudo da carburização na zona de arrefecimento (ZA). Para tal, cada zona do forno teve um planejamento experimental, passando pelas experiências de redução, carburização, seguidas da análise química e posterior modelagem cinética dos resultados obtidos.

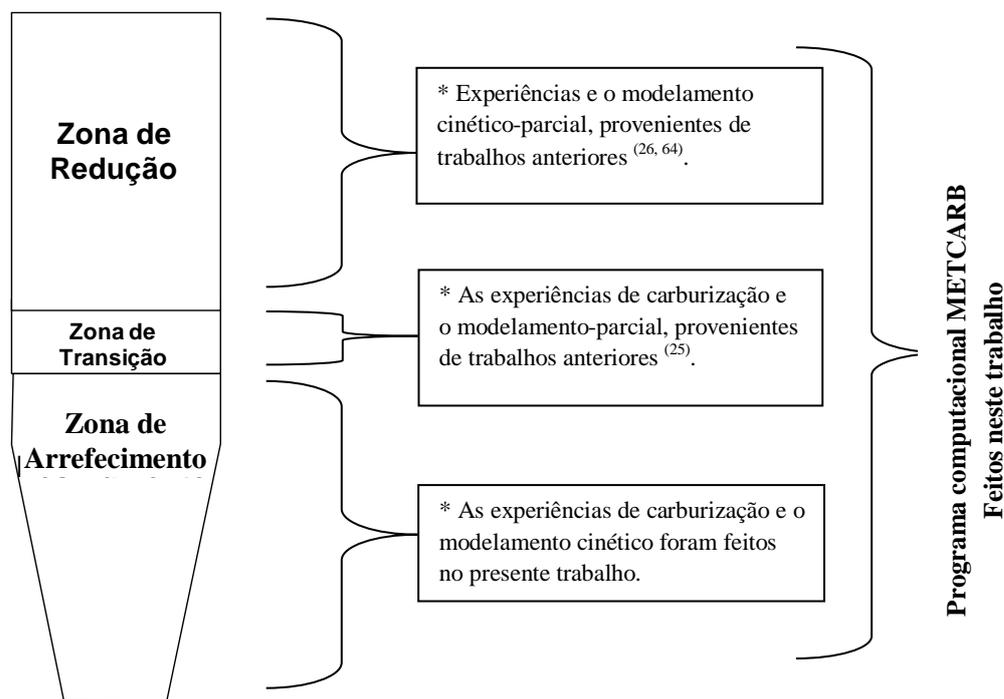


Figura 35 – Etapas de experimentos sobre a redução de pelotas e carburização do DRI de acordo com as zonas do forno de cuba.

4.2.1. Condições experimentais da conversão (redução) e carburização na Zona de Redução (ZR)

Nos testes na zona de redução (ZR), 2000 g de pelotas com as características já mostradas no item 4.1.1, foram carregadas dentro da retorta. Após serem postas no forno acoplado a uma balança termogravimétrica, são aquecidos numa atmosfera de nitrogênio, antes do tratamento com o respectivo gás e temperaturas reinantes no “bustle” e no topo da zona de redução, depois do resfriamento numa atmosfera de nitrogênio, foram analisadas o grau de conversão e os conteúdos de carbono total, grafita e cementita no DRI.

As experiências iniciais realizadas com as condições da zona de redução mostraram que a vazão crítica de redução foi de 40 L/min. A partir daí foram consideradas duas vazões (60 e 90 L/min) para avaliar seu impacto sobre a carburização. 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 sopra), nas temperaturas de 500 e 900 °C.

A **Tabela 4** resume as condições experimentais que foram utilizadas na zona de redução.

Tabela 4 – Condições experimentais na zona de redução (ZR).

Massa, (g)	2 000 (pelotas comerciais RD).		
Faixa granulométrica, (mm)	10 - 12,5 (50%); 12,5 - 16 (50%)		
Composição gasosa, (%)	H ₂ : 53,5	CO : 32,1	CO ₂ : 2,3
	CH ₄ : 4,5	H ₂ O : 7	N ₂ : 0,7
Temperatura, (°C)	500, 700 e 900		
Tempo, (h)	0,9 ; 1,8 ; 2,7 ; 3,6		
FATOR	Nível		
	Mínimo	Máximo	
Fator carburante $f_c = (p_{CO} + p_{CH_4}) / P_T$	$f_c : 0,23$ (para o gás de topo)	$f_c : 0,37$ (para o gás de sopra)	
Pressão absoluta, (atm)	1,2	2,5	
Vazão, (L/min)	60	90	

4.2.2. Planejamento experimental da carburização na Zona de Transição (ZT)

Para simular a carburização na zona de transição (ZT) no forno de cuba, foi realizada uma série de experiências laboratoriais utilizando como amostra as pelotas. Essas pelotas passaram, previamente, pelas condições da zona de redução (ZR), seguidas pelas condições da zona de transição. No final de cada experiência, a amostra foi analisada pelo método da combustão no forno LECO para determinar o carbono total.

4.2.2.1. Condições experimentais na ZT

As condições experimentais utilizadas na zona de transição estão indicadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Condições experimentais para a carburização na zona de transição (ZT).

	Zona de Redução (ZR)	Zona de Transição (ZT)
Massa, (g)	2000	Pelotas proveniente da ZR
Faixa granulométrica, (mm)	10,0 - 12,5 (50%) 12,5 - 16 (50%)	10,0 - 12,5 (50%) 12,5 - 16 (50%)
Composição gasosa, (%)	H ₂ : 53 CO : 32 CO ₂ : 3 CH ₄ : 5 H ₂ O : 7	CO ₂ : 1,5 CH ₄ : 98,5
Temperatura, (°C)	900	850; 600; 300
Tempo, (h)	1,8; 3,6	0,3; 0,6; 0,9; 1,1
Vazão, (l/min)	60	20
Pressão absoluta, (atm)	1,2	1,5

4.2.3. Planejamento experimental da carburização na Zona de Arrefecimento (ZA)

Para simular o processo de carburização na zona de arrefecimento do forno de cuba, foi conduzida uma série de experiências utilizando como amostra as pelotas. Essas pelotas passaram, previamente, pelas condições da zona de redução (ZR) e de transição (ZT), isto significa que cada experiência foi iniciada com as condições típicas da zona de redução, seguida imediatamente pelas condições da zona de transição e finalmente, submetida às condições da zona de arrefecimento. Ao final de cada experiência, ou seja, no final da zona de arrefecimento, a amostra de pelotas reduzidas foi analisada quimicamente para determinar o carbono total, ferro metálico e ferro total.

A metodologia experimental para a zona de arrefecimento incorpora uma estratégia de escolha paramétrica e variacional obedecendo às características do reator de cuba, sob os aspectos térmicos e composicionais. A estratégia resultou num total de 16 testes de carburização em duplicata. Os testes foram conduzidos simulando as condições operacionais das três zonas subsequentes, considerando as composições gasosas, tempos de residência e temperaturas em cada zona, o que demandou um tempo efetivo por ensaio de (10 horas) aproximadamente, incluindo o tempo necessário na preparação das pelotas e o aquecimento e resfriamento da retorta. Uma amostra do DRI, obtida após cada experimento, no final da zona de arrefecimento, foi moída e levada ao laboratório químico para análise, e finalmente, com os resultados obtidos, permitiram o modelamento cinético da carburização.

4.2.3.1. Estratégia experimental para a carburização na ZA

Baseado nos conhecimentos da operação de fornos industriais e resultados de trabalhos anteriores ^(26, 64), referentes à conversão e carburização na zona de redução e carburização na zona de transição do forno de cuba, foi elaborado o planejamento geral dos experimentos realizados objetivando completar o modelamento do referido forno industrial, incluindo desta vez o estudo da carburização na zona de arrefecimento.

A **Figura 36** apresenta as condições experimentais globais do processo de conversão e carburização no forno de cuba devido à necessidade de passar

obrigatoriamente pelos estágios nas zonas de redução e transição, antes de realizar as experiências na zona de arrefecimento. O referido desenho esquematiza as pelotas RD (pelotas de redução direta) sendo carregadas pelo topo do forno. Nota-se que um grupo de pelotas desce pela periferia e outro grupo, pelo centro do forno. Na descida, cada grupo de pelotas foi submetido às condições de temperatura, tempo, composição e vazão gasosa, reinantes em cada uma das zonas do forno (ZR, ZT e ZA).

O tempo de residência das pelotas na zona de redução (ZR) foi de 3,6 horas e na de transição (ZT), 0,67 horas. Os tempos experimentados na zona de arrefecimento (ZA) foram 1,14; 2,14 e 3,14 horas. No final de cada batelada, é obtido o DRI que foi levado para análise química. O gás de arrefecimento (gás misturado) ingressa pela parte mais inferior da zona de arrefecimento, este gás é composto pelo somatório do gás off-take (gás que sobe na zona de arrefecimento) e o gás natural injetado.

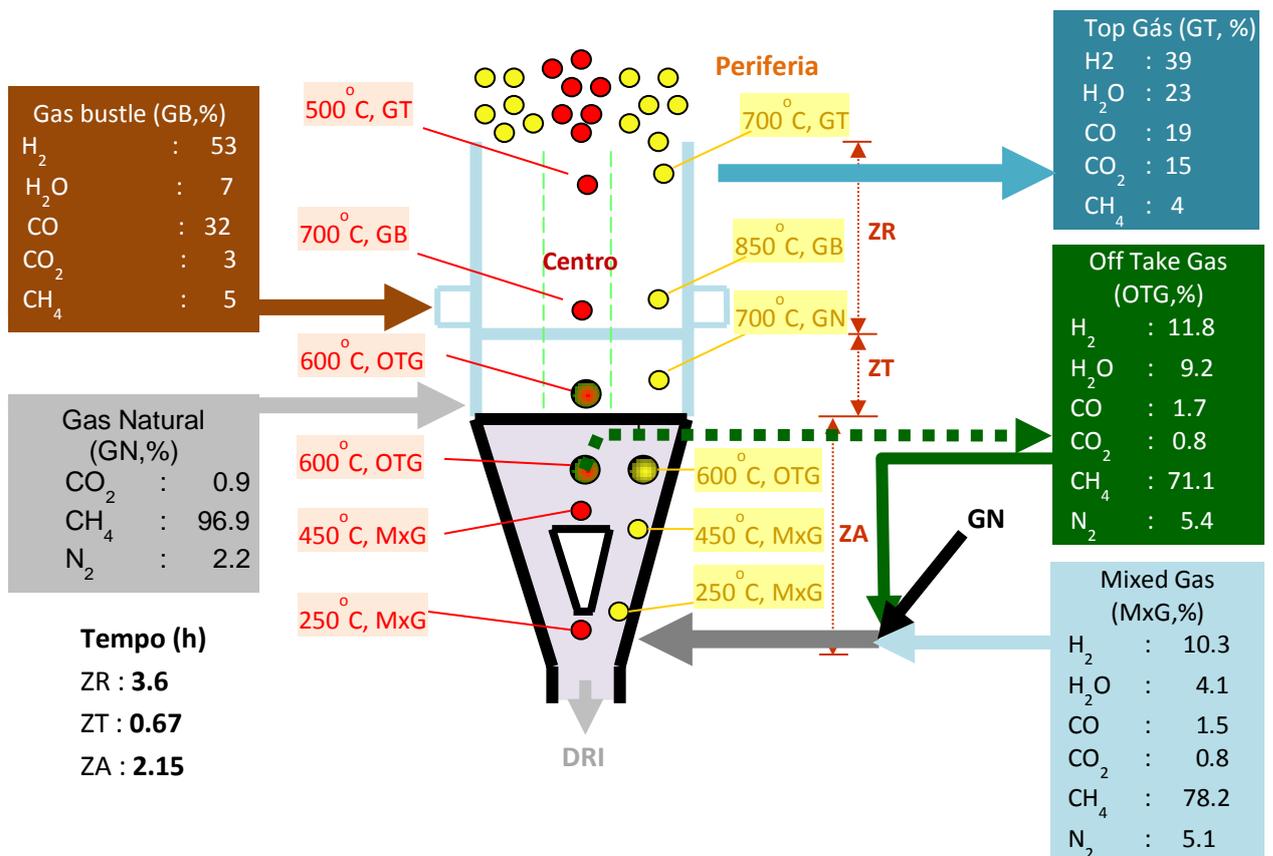


Figura 36 – Condições experimentais de temperatura e composição de gases para a carburização do DRI nas três zonas do reator.

4.2.3.2.Descrição do ciclo experimental na ZA

Inicialmente, a amostra de DRI ~ (2000 g) é colocada na retorta interna contendo uma placa perfurada na parte inferior. Em seguida, este conjunto é colocado dentro de uma retorta externa que possui duas conexões: uma conexão de entrada da mistura dos gases (reduzora/carburante) e a outra à linha de saída dos gases. A montagem experimental completa-se colocando a retorta externa dentro do forno elétrico vertical. A temperatura e a variação da massa na amostra são monitoradas por um termopar e uma balança gravimétrica, respectivamente, acoplados a retorta externa. Na sequência, inicia-se o aquecimento do forno até à temperatura desejada, com a passagem de gás inerte (N₂). Quando a amostra atinge a temperatura desejada, inicia-se a experiência abrindo as válvulas dos rotômetros controladores das vazões dos gases utilizados no processo de carburização na ZA.

4.2.3.2.1.Condições experimentais na periferia e no centro do forno na ZA

Nas informações contidas nas **Tabelas 6 e 7** estão todas as condições experimentais das experiências de carburização do DRI simulando o comportamento das pelotas que percorrem pela periferia e o centro do forno de cuba.

Tabela 6 – Condições experimentais para determinar a carburização do DRI na periferia do forno de cuba.

Experiência	Redução-ZR				Transição-ZT				Arrefecimento-ZA				
	Temp.	Tem.	Gás	Vazão	Temp.	Tem.	Gás	Vazão	Temp.	Tem.	Vazão	Gás	
	°C	min		NL/min	°C	min		NL/min	°C	min	NL/min		
1	700 850	30 186	Top Gás Bustle	90	700	40,2	Gás Natural	50	250	68,4	50	MXG DRY	
2										188,4			
5										128,4			
3										68,4			OTG DRY
4										188,4			
11										68,4			MxG WET
12										188,4			
13										68,4			OTG WET
14										188,4			

Tabela 7 – Condições experimentais para determinar a carburização do DRI no centro do forno de cuba.

Experiência	Redução-ZR				Transição-ZT				Arrefecimento-ZA			
	Temp.	Tempo	Gás	Vazão	Temp.	Tempo	Gás	Vazão	Temp.	Tempo	Vazão	Gás
	°C	min		NL/min	°C	min		NL/min	°C	Min	NL/min	
6	500 700	30 186	Top Gás Bustle	90	600	40,2	Off take Gás	20	250 500 600 250 600	68,4	50	MXG DRY OTG DRY MxG WET OTG WET
7										188,4		
10										128,4		
8										68,4		
9										188,4		
15										128,4		
16										128,4		

Com a finalidade de entender o efeito do vapor de água na carburização na zona de arrefecimento, consideraram-se dois tipos de gases sendo alimentados nesta zona. Esses gases foram um gás seco (MxG - DRY) e outro úmido (MxG - WET), com seus respectivos gases OTG (composição do gás no início desta zona), como indicado na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Composição dos gases usados na zona de arrefecimento (ZA).

	MxG DRY	MxG WET	OTG (MxG DRY)	OTG (MxG WET)	
H ₂	10,70	10,30	12,70	11,80	%
CO	1,60	1,50	1,90	1,70	
CO ₂	0,80	0,80	0,70	0,80	
CH ₄	81,50	78,20	77,10	71,10	
H ₂ O	0,00	4,10	1,80	9,20	
N ₂	5,40	5,10	5,80	5,40	

A **Figura 37** retrata os ciclos térmicos das experiências em função do tempo, considerados para composição gasosa seca, utilizados nas experiências de carburização que simulam o percurso pela periferia, em cada zona do forno (ZR, ZT e ZA). E a **Figura 38** para as experiências que simulam o percurso pelo centro.

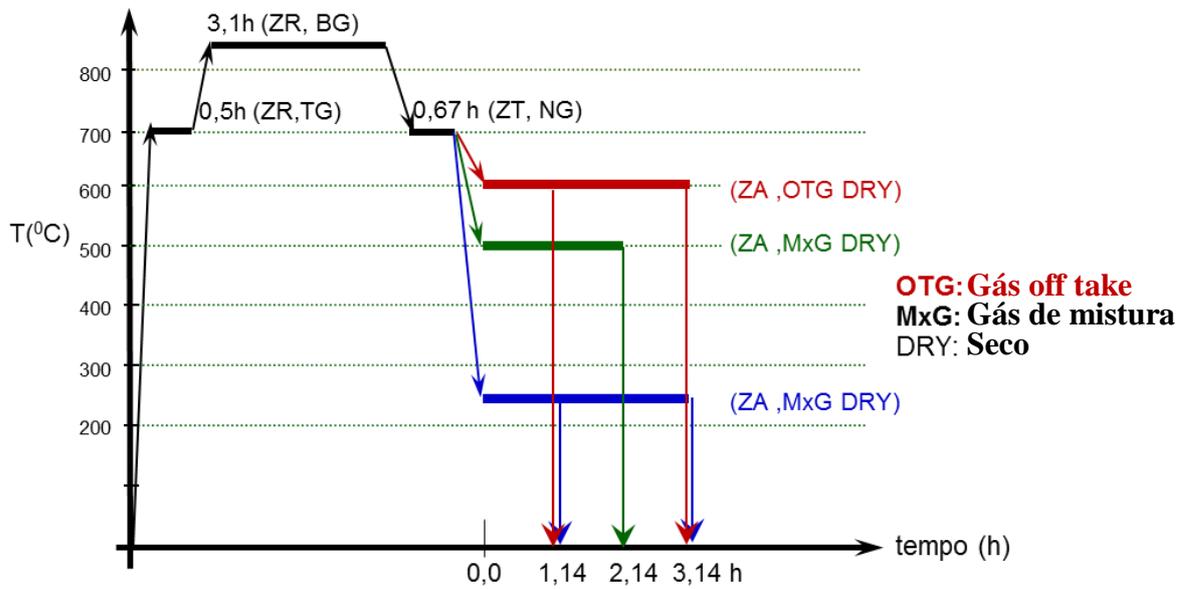


Figura 37 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás DRY, simulando a periferia.

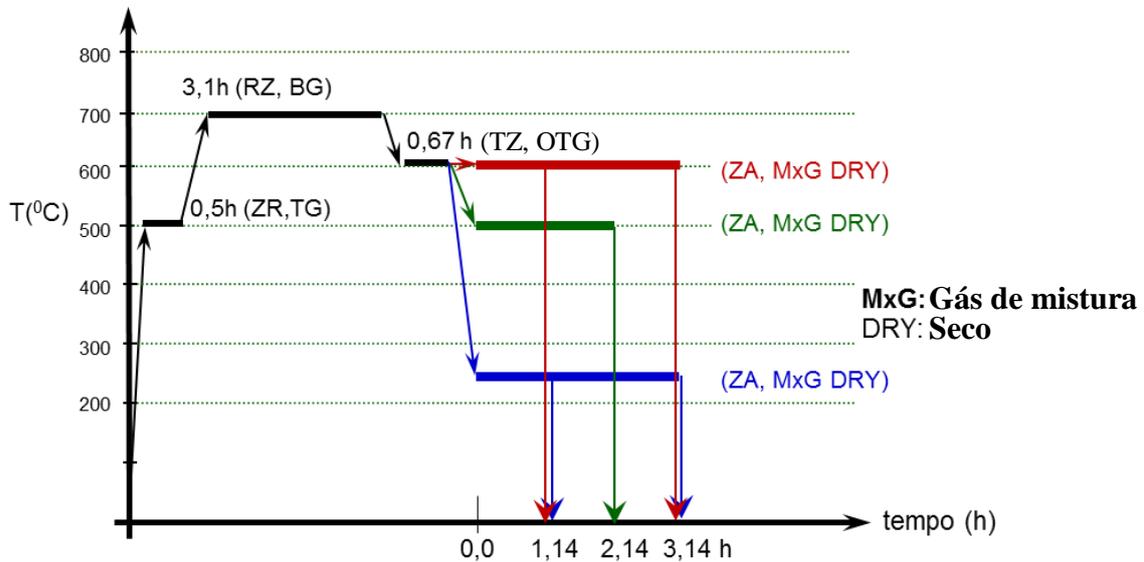


Figura 38 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás DRY, simulando o centro.

A **Figura 39** retrata os ciclos térmicos das experiências em função do tempo, considerados para composição gasosa úmida, utilizados nas experiências de carburização que simulam o percurso pela periferia, em cada zona do forno (ZR, ZT e ZA). E a **Figura 40** para as experiências que simulam o percurso pelo centro.

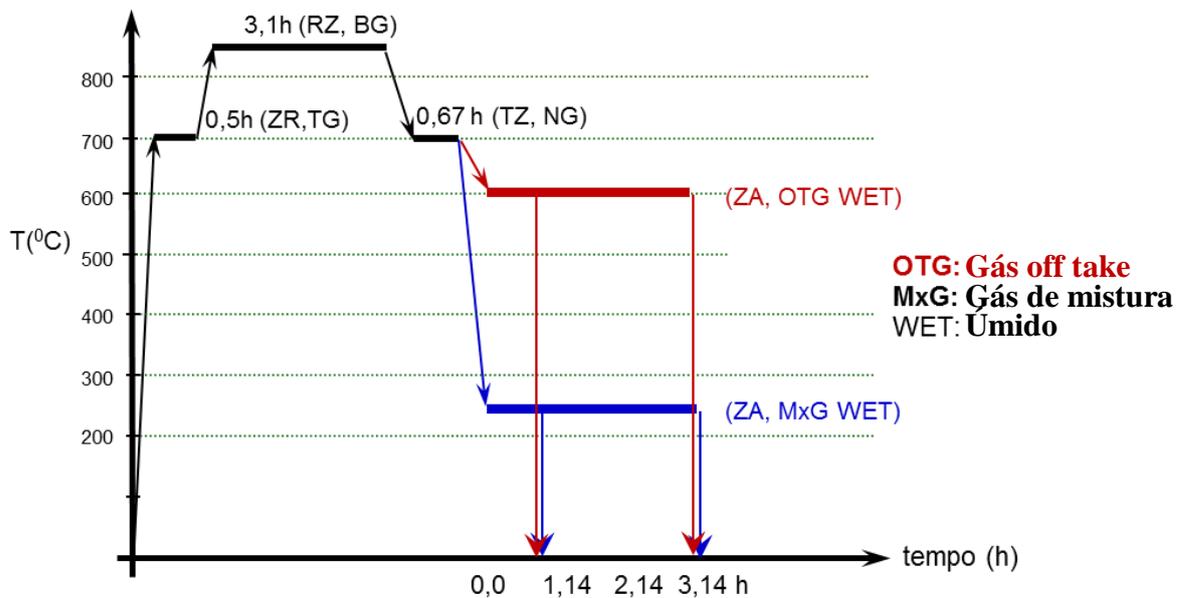


Figura 39 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás WET, simulando a periferia.

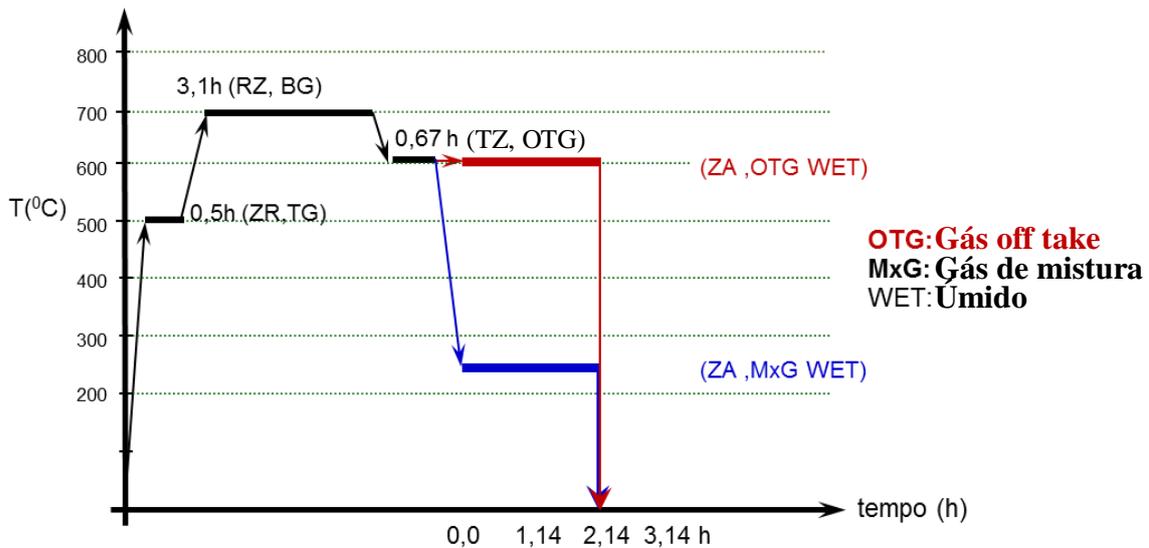


Figura 40 – Ciclos térmicos e temporais das experiências de carburização realizadas com gás WET, simulando o centro.

4.3. Resultados e equacionamentos cinéticos

4.3.1. Equacionamento cinético da conversão (redução) e carburização na Zona de Redução (ZR)

4.3.1.1. Equacionamento da conversão (redução) na ZR

O equacionamento cinético que prevalece para a conversão na zona de redução do forno de cuba é representado pela seguinte expressão ⁽²⁶⁾:

$$R_{\text{calc}} = B(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{eq. (37)}$$

Onde R_{calc} é o grau de redução (% em peso), B é o coeficiente de saturação da redução, isto é, o nível máximo de redução quando a curva se torna assintótica, e τ é o parâmetro da escala temporal, relacionado à taxa de reação no início da conversão, e t o tempo de reação.

O equacionamento foi ajustado aos pontos experimentais, mostrando que o grau de redução aumenta com o acréscimo da temperatura. A **Figura 41** apresenta a influência da temperatura no grau de redução nas experiências realizadas com uma composição gasosa típica das condições reinantes na região de injeção do “bustle gás”, ou seja, na entrada do gás redutor na zona de redução de um forno de cuba. Da mesma forma, a **Figura 42** exhibe a influência da temperatura sob a redução nas experiências que utilizaram a composição gasosa semelhante àquela existente nas regiões de topo ou próximas à linha de carga na zona de redução do forno. Como era de se esperar, a velocidade de redução é bem mais pronunciadas nas condições próximas à zona de injeção dos gases redutores.

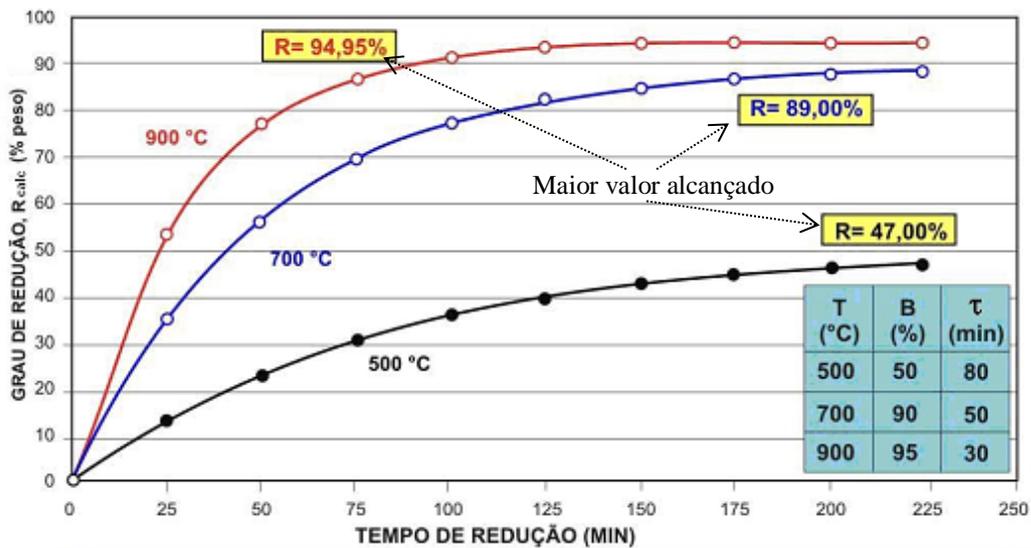


Figura 41 – Influência da temperatura no grau de redução (conversão) de pelotas de minério de ferro sob as condições de entrada na zona de redução do forno de cuba ⁽²⁶⁾.

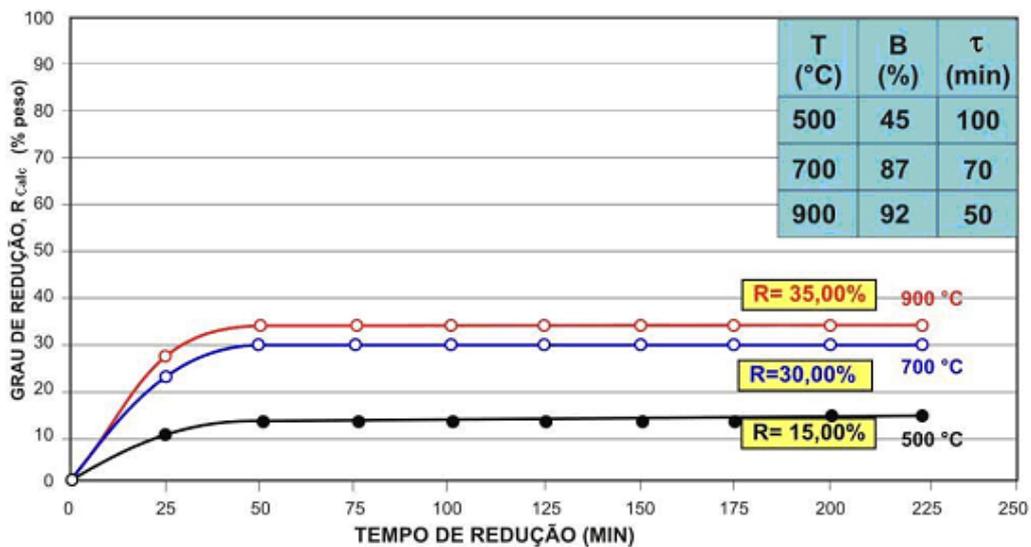


Figura 42 – Influência da temperatura no grau de redução (conversão) de pelotas de minério de ferro sob as condições de gás de topo na zona de redução do forno de cuba ⁽²⁶⁾.

A Figura 43 mostra o grau de redução em função do tempo para a experiência realizada na temperatura de 900 $^{\circ}C$ com um potencial redutor de 0,85. Nestas condições operacionais, encontrou-se uma curva exponencial, mostrando a predominância da redução dos óxidos de ferro.

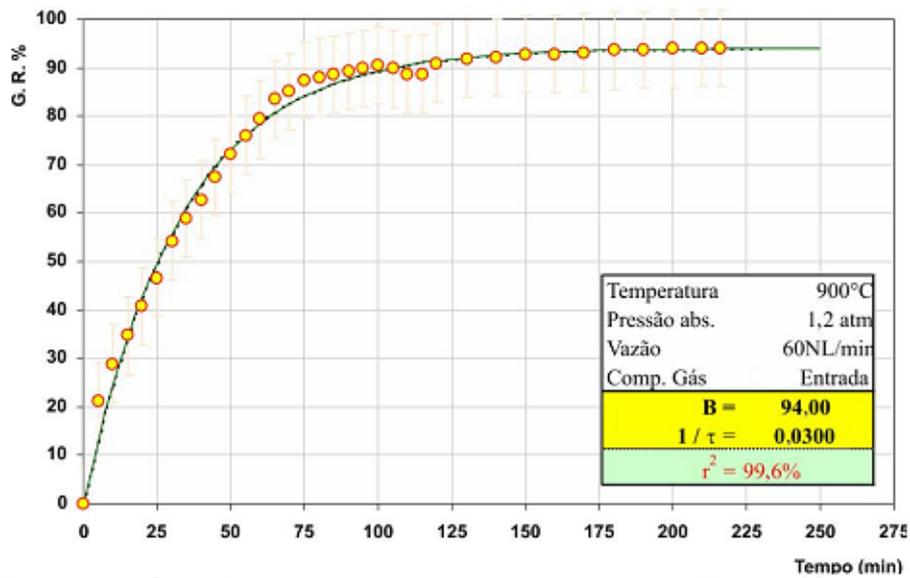


Figura 43 – Grau de redução em função do tempo para temperatura de 900 °C e um poder redutor de 0,85 ⁽²⁶⁾.

Mamani L.J (2010) também efetuou experiências na temperatura de 700°C e com o mesmo poder redutor, de gás de 0,85, encontrando uma curva com um comportamento crescente no início da redução e decrescente no período final, como verificado na **Figura 44**. O decréscimo na curva foi atribuído ao ganho de massa no período final da redução, causado pela formação de espécies contendo carbono. O comportamento foi representado pela seguinte equação:

$$C = k_g (t - t_{\text{incub}}) \quad \text{eq. (38)}$$

Onde:

C : variação relativa de massa devido à formação de carbono no tempo **t** (% em peso).

kg : coeficiente de transferência de massa (% peso/tempo).

t : tempo de reação (em minutos).

t_{incub} : tempo necessário para o início da formação de carbono (em minutos).

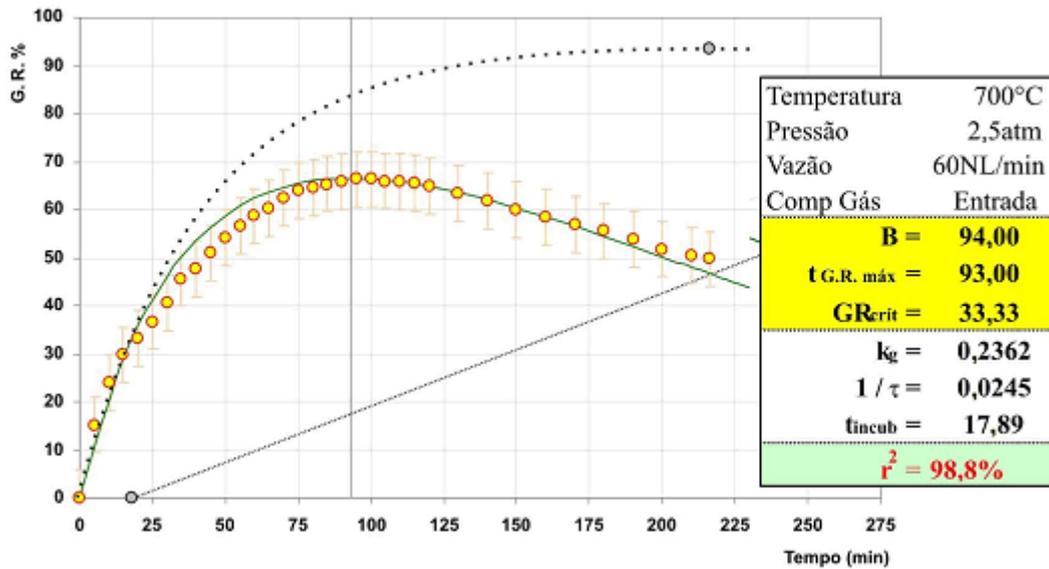


Figura 44 – Grau de redução (conversão) em função do tempo para temperatura de 700°C e um poder redutor de 0,85⁽²⁶⁾. A linha pontilhada representa a remoção de oxigênio, a linha contínua a carburização e a linha que se ajusta aos pontos experimentais, a diferença.

Conclui-se, portanto que, nos processos de redução em fornos de cuba, existe a ocorrência simultânea do processo de redução (perda de massa) e de formação de carbono (ganho de massa). Para tais situações foi descrita a seguinte equação⁽²⁶⁾:

$$\text{G.R.} = R_{\text{calc}} - C \quad \text{eq. (39)}$$

Onde:

G.R. : grau de reação global para o tempo t (% em peso).

R_{calc} : grau de redução para o tempo t (% em peso).

C : variação relativa de massa devido à formação de carbono no tempo t (% em peso).

4.3.1.1.1. Análise estatística fatorial

A Análise estatística fatorial, permitiu avaliar os efeitos da vazão, pressão, composição gasosa, temperatura e suas interações sobre a constante B e $t_{\text{GR-máx}}$.

Após realizar a análise da variância, encontrou-se a significância dos efeitos, a media quadrada (MQ) e o parâmetro fisher (F).

A **Tabela 8** apresenta os resultados da análise estatística fatorial para a constante de saturação B , concluindo-se que a temperatura e a composição gasosa são os fatores que mais influenciam.

Tabela 9 – Análise estatística fatorial da constante B .

Trat	T	R	P	Q	B	Efeito	MQ	F
()	500	E (1.6)	1,2	60	56,0			
Q				90	73,0	2,96	0,23	0,347
P			2,5	60	50,0	13,73	4,94	0,923
PQ				90	62,3			0,112
R		S (2.1)	1,2	60	13,5	-39,21	40,25	0,999
RQ				90	11,5			0,135
RP			2,5	60	10,1			0,961
RPQ				90	17,0			
T	900	E (1.6)	1,2	60	94,0	41,52	45,14	0,999
TQ				90	92,0			0,592
TP			2,5	60	100,0			0,963
TPQ				90	89,0			
TR		S (2.1)	1,2	60	31,0			0,752
TRQ				90	33,5			
TRP			2,5	60	93,0			
TRPQ				90	93,0			

4.3.1.1.2. Equacionamento dos parâmetros (B , τ), da equação da redução

O equacionamento do coeficiente de saturação da redução, B , do parâmetro da escala temporal, τ , foi realizado dos resultados da análise estatística.

4.3.1.1.2.1. Equacionamento do coeficiente de saturação, B

A análise do parâmetro da probabilidade F da estatística mostrou que B é dependente da temperatura e também da composição gasosa. O modelo apresenta um comportamento exponencial, onde B modelado está definido por:

$$B = (af_R + b) \times \left(1 - e^{-\frac{T-T_0}{E}}\right) \quad \text{eq. (40)}$$

O parâmetro f_R definido pela equação (41) está em função do potencial dos gases redutores (CO e H₂).

$$f_R = (P_{CO} + P_{H_2}) / P_{total} \quad \text{eq. (41)}$$

E , T_0 , a e b são valores de ajuste do modelo, obedecendo ao critério de erro mínimo e foram determinados como 167; 380°C; 251,9 e -114,1 respectivamente.

Na **Figura 45** observam-se as curvas do parâmetro B para duas composições de gases (bustle e top gás), sendo para o gás bustle representado pela linha em vermelho e o gás de topo pela linha azul. Correspondendo nestas últimas condições menores valores de B .

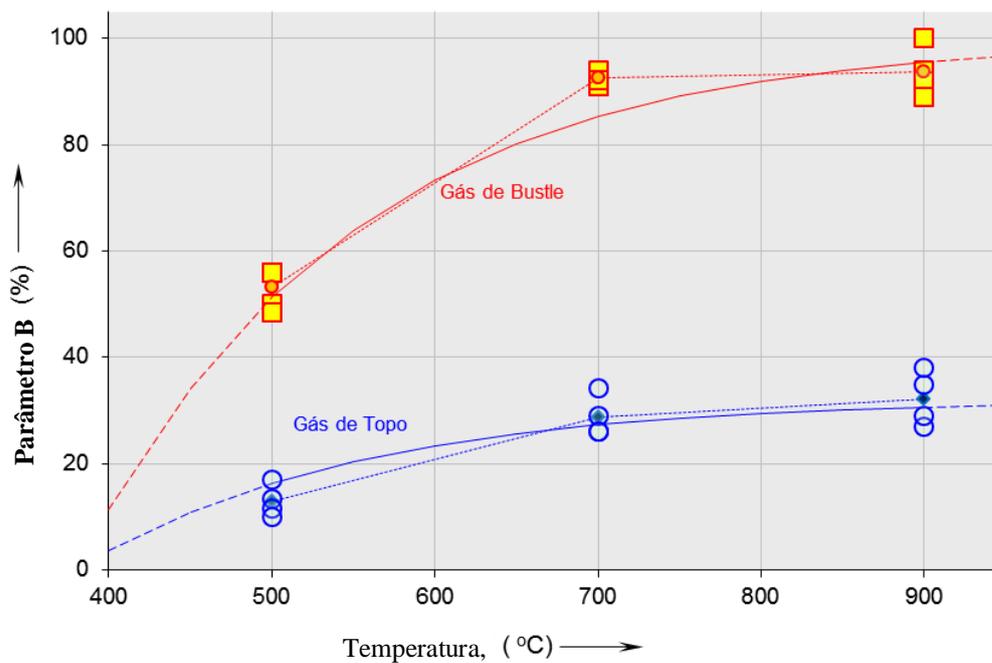


Figura 45 – Equacionamento do parâmetro de saturação B.

4.3.1.1.2.2. Equacionamento do parâmetro da escala temporal, τ

O parâmetro da escala temporal (τ) foi modelado em função da temperatura e apresentou-se também dependente da composição gasosa segundo a **Figura 46**, onde se observa valores mais altos de τ para a mistura do gás de bustle e valores mais baixos para a mistura do gás de topo.

τ admite a definição:

$$\tau = 10^6 [cf_R + d]/T^2 \quad \text{eq. (42)}$$

f_R é o termo dependente do potencial dos gases redutores definido por:

$$f_R = (P_{CO} + P_{H_2}) / P_{total}$$

c e d são valores de ajuste do modelo, e foram determinados como 55.6 e 31.8 respectivamente.

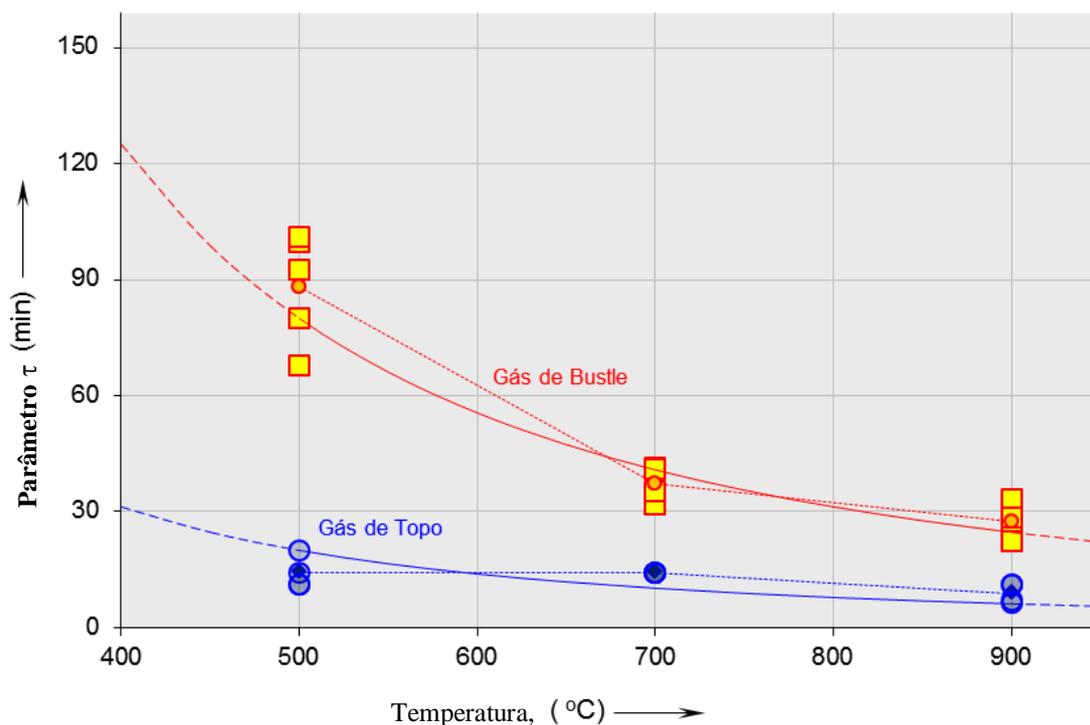


Figura 46 – Equacionamento do parâmetro da escala temporal τ .

4.3.1.2. Equacionamento da Carburização na ZR

Com o objetivo de equacionar o fenômeno de carburização na zona de redução do reator de cuba, foi proposta uma equação não linear. O modelo é semi-empírico porque não leva em consideração de como acontece o fenômeno da carburização e sua validade é baseada no ajuste com resultados experimentais. O modelo fica expresso pela seguinte equação:

$$(\%C) = A(1 - e^{-(t-t_{inc})/\tau}) \quad \text{eq.(43)}$$

Onde:

%C : porcentagem de carbono depositado no ferro esponja,

(A) : porcentagem de saturação do carbono,

(t_{inc}): tempo de incubação

(τ) : fator temporal.

Na **Figura 47** são exemplificados os valores experimentais da carburização e as curvas da carburização modelada para condições isotérmicas. É possível observar que a carburização é muito sensível com a composição dos gases e a temperatura, encontrando-se nas condições de composição gasosa de topo ($f_C = 0,23$), temperatura 500 °C e pressão de 1,2 atm, valores de carburização muito pequenas numa média de 0,013 % de carbono total. E nas condições de composição gasosa de sopro ($f_C = 0,37$), temperatura 500 e 900 °C valores máximos de carburização de 3, 0 e 0,143 % de carbono, sendo ainda mais favorecida por temperaturas baixas.

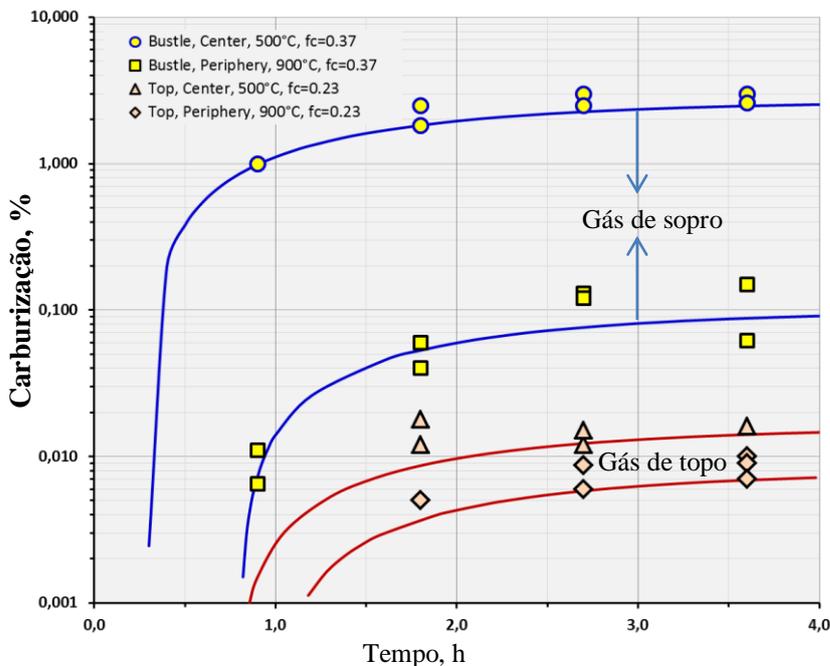


Figura 47 – Dados experimentais dos ensaios de carburização ⁽⁶⁴⁾.

Finalmente, através dos resultados do trabalho sobre a carburização de ferro esponja, verificou-se que a carburização na zona de redução do forno de cuba é pequena, portanto, sugere que este fenômeno deve ser mais relevante nas zonas de transição e possivelmente no arrefecimento do referido forno. As conclusões deste estudo mostraram que, na temperatura de 900 °C, a carburização foi fortemente inibida pela presença de ferro metálico que se encontrava na forma austenítica (Fe- γ) por este ser cataliticamente inativo. Por outro lado, isto não ocorre em temperaturas na ordem de 500 °C, pois a estrutura cristalina do ferro metálico é predominantemente ferrítica (Fe- α) apresentando um comportamento cataliticamente ativo sobre a carburização.

4.3.1.2.1. Análise fatorial

A análise fatorial do carbono total (C_{Total}) obtida na carburização das pelotas na zona de redução apresentou a significância F-Snedecor superiores a 87% para o fator de carburização (f_C) e temperatura. Já para a vazão gasosa, indicou um efeito marginal, como indicado na **Tabela 10**.

Como resultado desta análise, fica claro que numa primeira aproximação as curvas de carbono total atenderam a um modelo que tem como fatores principais a temperatura e a composição gasosa.

Tabela 10 – Resumo da análise fatorial realizada sobre os fatores da carburização obtida em 3,6h.

Trat	P	f_C	T	Q	C_{Total}	Efeito	pF
	atm	$(p_{CO}+p_{CH_4})/P$	°C	NL/min	%		%
()	(-) 1,2	(-) 0,23 {gás de topo}	(-) 500	(-) 60	0,010	0,125	0,14
Q				(+) 90	0,015		
T			(+) 900	(-) 60	0,008	-1,329	0,88
TQ				(+) 90	0,008		
R		(+) 0,37 {gás de sopra}	(-) 500	(-) 60	2,549	1,419	0,90
RQ				(+) 90	2,963		
RT			(+) 900	(-) 60	0,062		
RTQ				(+) 90	0,143		

4.3.1.2.2. Equacionamento dos parâmetros (A, t_{inc}), da equação da carburização na ZT

O equacionamento do coeficiente de saturação da carburização A, e do parâmetro tempo de incubação, t_{inc} foi encontrado através de uma boa aproximação das curvas modeladas com os valores experimentais da carburização.

A **Tabela 11** expõe os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelamento.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos da carburização (t_{inc} , A, τ).

τ	79,20	min
t_{inc} (500 °C), $f_c = 0.37$	18,00	
t_{inc} (900 °C), $f_c = 0.37$	48,00	
t_{inc} (500 °C), $f_c = 0.23$	46,20	
t_{inc} (900 °C), $f_c = 0.23$	58,80	
A (60 NL/min, 500°C, $f_c = 0.37$).	2,700	%
A (60 NL/min, 900°C, $f_c = 0.37$).	0,100	
A (60 NL/min, 500°C, $f_c = 0.23$).	0,016	
A (60 NL/min, 900°C, $f_c = 0.23$).	0,008	

O aumento do tempo de incubação com o aumento da temperatura pode ser explicado pela transformação alotrópica que sofre o ferro metálico nas vizinhanças da temperatura de 800 °C, quando sua capacidade catalítica para adsorver carbono fica diminuída. Pode-se também ressaltar que a 900 °C a redução das pelotas é intensa no início do processo, produzindo uma atmosfera de CO₂ que também tem um efeito inibidor na geração de carbono pelo CO na reação de Boudouard invertida.

Os valores de saturação de carbono (A) foram relacionados com a temperatura e o poder de carburização através da equação (44) como indicada embaixo:

$$A = \exp \left\{ (\alpha_\alpha \times f_c + \beta_\alpha) \times \frac{10^3}{T} + \beta \right\} \quad \text{eq. (44)}$$

Sendo:

T: Temperatura, em °C,

f_c : poder de carburização,

α_a , β_a e β são constantes que têm os seguintes valores 30.15, -4.43 e -7.32 respectivamente.

Na **Figura 48** observa-se que os valores de saturação de carbono (A) tanto para os gases de topo e para o gás bustle, mostraram ter um comportamento linear com a inversa da temperatura, que diminuem com o incremento da temperatura.

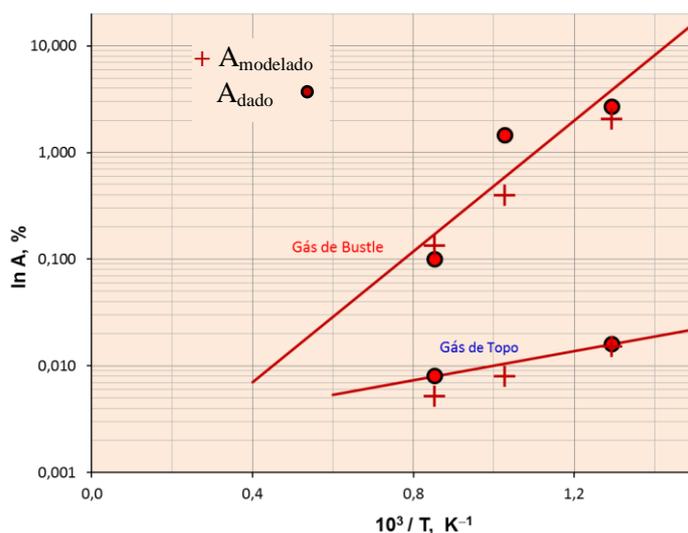


Figura 48 – Fator de saturação de carbono (A). vs Temperatura.

Os valores do tempo de incubação (t_{inc}) foram relacionados com a temperatura e o poder de carburização através da equação (45), provando ter um comportamento satisfatório.

$$t_{inc} = \{(m \times 10^3 / T) + n\} / f_c \quad (T \text{ em K}) \quad \text{eq. (45)}$$

Sendo:

T: temperatura em K,

f_c : Poder de carburização,

m, n: constantes cujos valores são -15.87 e 29.17,

Na **Figura 49** evidencia-se que o produto dos valores de fator de carburização e o tempo de incubação apresentaram um comportamento linear com a inversão da temperatura. Por questões práticas, foi considerada uma única curva definindo o comportamento do fator t_{inc} para condições do gás de topo e o gás de bustle.

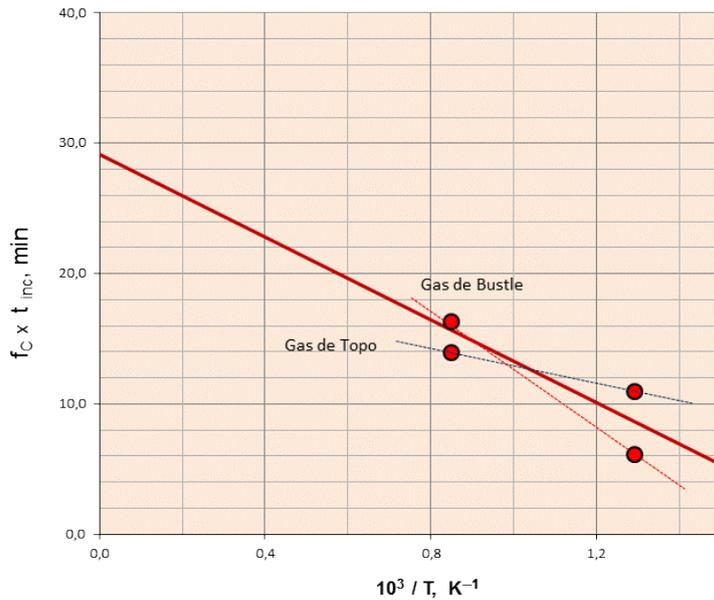


Figura 49 – Fator tempo de incubação (t_{inc}). vs Temperatura.

4.3.2. Equacionamento cinético da carburização na Zona de Transição (ZT)

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

$$\Rightarrow (\%C)_t = Z \times t^n \times e^{-k/(f_c^{1/2}T)} \quad \text{eq. (46)}$$

onde:

Z: fator de frequência, em h^{-1} .

k: fator de sensibilidade térmica, em kelvin, (K).

T: temperatura absoluta de carburização na zona de transição, em kelvin.

n: expoente da velocidade de carburização; $n \in [0.5 : 1]$

f_c : fator de carburização na zona de transição, cte.

A **Tabela 12** apresenta os valores dos parâmetros cinéticos, da função (modelo cinético) que descreve satisfatoriamente os pontos experimentais da carburização na zona de transição para as temperaturas de 300, 600, 700 e 850 °C.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos obtidos no modelamento da carburização na ZT.

	Parâmetros de (%C) na ZT			
	300°C	600°C	700°C	850°C
Z	1750			
k	5900	6300	5840	5600
n	0,50	0,80	0,98	1,00
f _c	0,82		0,97	

A **Figura 50** exibe os resultados experimentais e modelados do teor de carbono total (%) no DRI após a zona de transição em função do tempo na faixa de temperatura entre 300 e 850°C de acordo com a eq. (46). Baseado nesses dados foi possível concluir que o maior teor de carbono foi obtido em temperaturas elevadas, concordando com Zhang & Ostrovski^(50,51) que indicam que o aumento da temperatura incrementa a taxa de carburização em atmosferas contendo metano.

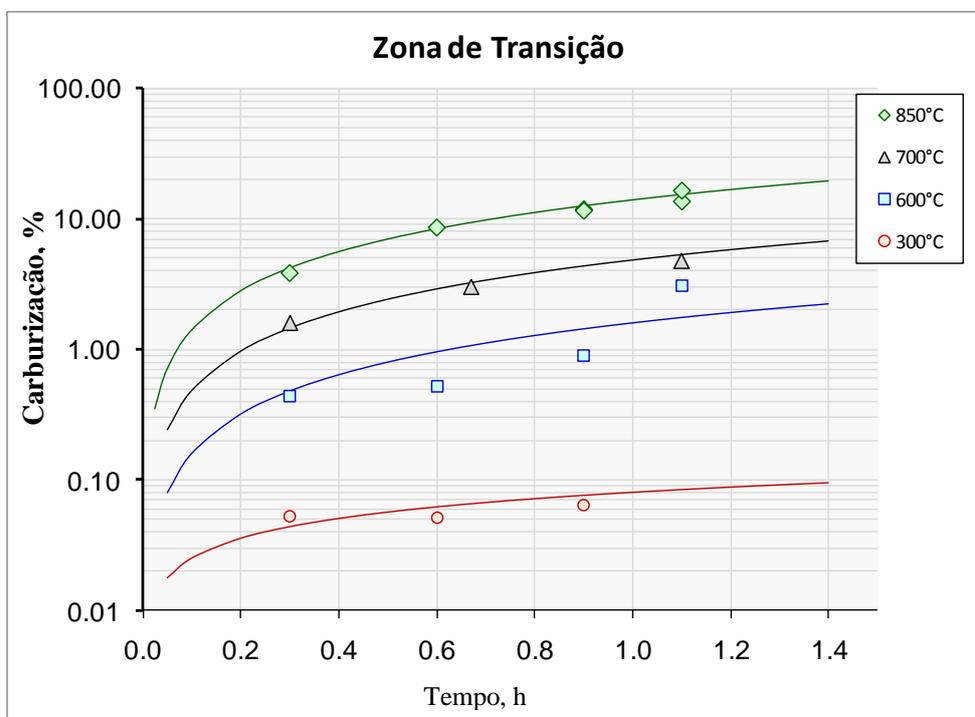


Figura 50 – Variação do carbono total no DRI em função da temperatura e do tempo para as condições experimentais na zona de transição⁽²⁵⁾.

4.3.2.1. Equacionamento dos parâmetros (n, k) da equação da carburização na ZT

Os parâmetros n, k que definem a função da carburização na ZT foram equacionados baseados no ajuste dos valores experimentais da carburização.

4.3.2.1.1. Equacionamento do parâmetro n

Os valores de n mostraram-se dependentes da temperatura, seguindo o comportamento da seguinte expressão:

$$n(\theta) = n_0 + (1 - n_0) \times \operatorname{tgh}\{(\theta - \theta_0)/\sigma\} \quad \text{eq. (47)}$$

Sendo os valores das constantes de ajuste:

θ : temperatura em °C,

n_0, θ_0 e σ : constantes de ajuste com os seguintes valores, 0,75, 590 e 61,0 respectivamente,

Os valores do fator (n) guardam uma relação proporcional com a temperatura como pode ser observado na **Figura 51**, ajustando-se satisfatoriamente com a função escolhida.

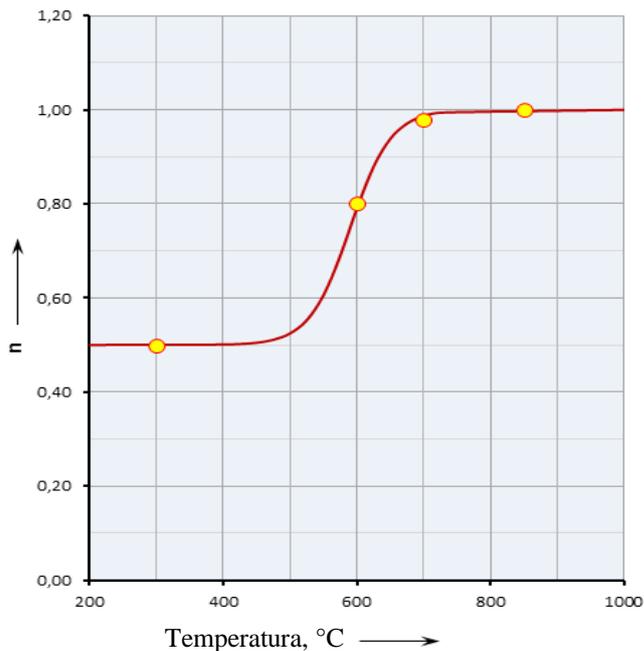


Figura 51 – Variação do fator n com a temperatura.

4.3.2.1.2. Equacionamento do parâmetro k

Em relação ao parâmetro k, estes manifestaram valores muito próximos para todas as temperaturas sendo considerada uma linha reta horizontal com valores praticamente constantes e iguais 5727, esquematizado na **Figura 52**.

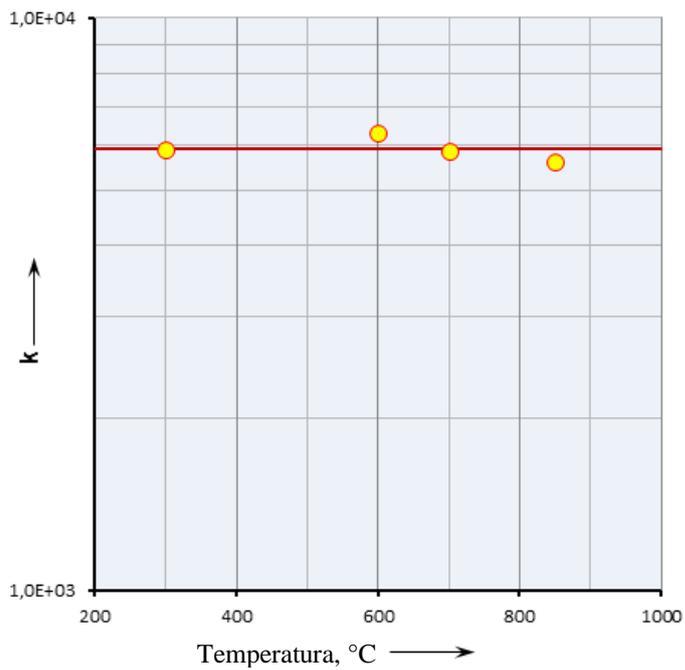


Figura 52 – Variação do fator k com a temperatura.

4.3.3. Resultados e Equacionamento cinético da carburização na Zona de Arrefecimento (ZA)

Nesta seção, são apresentados os resultados e o equacionamento do processo de carburização que acontece na zona de arrefecimento do reator de cuba.

4.3.3.1. Resultados das experiências de carburização na ZA

Após cada experiência simulando a carburização do DRI na zona de arrefecimento do forno, foi realizada uma análise química visando à determinação de carbono total do DRI diretamente no forno de combustão LECO.

Todos os resultados obtidos pela análise química das experiências de carburização do DRI, na periferia e no centro do forno, são mostrados nas tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13 – Análise química do DRI obtido da ZA através das experiências de carburização simulando a periferia do forno.

Experiência	Redução-ZR				Transição-ZT				Arrefecimento-ZA				Análises Químicas na ZA	Condições	
	Temp.	Tempo	Gás	Vazão	Temp.	Tempo	Gás	Vazão	Temp.	Tempo	Vazão	Gás			
	°C	Min		NL/min	°C	Min		NL/min	°C	Min	NL/min		%C		
1	700 850	30 186	Top Gás Bustle	90	700	40,2	Gás Natural	50	250	40	50	MXG DRY	5,686	Periferia	
2										80			6,021		
3										40			6,483		
4										80			6,079		
5										600		30	OTG DRY		5,935
6										250		40	MXG WET		3,896
7												80			4,690
8										450		40	MXG WET		4,138
9												80			4,256
10										600		30	OTG WET		5,009

Tabela 14 – Análise química do DRI obtido da ZA através das experiências de carburização simulando o centro do forno.

Experiência	Redução-ZR				Transição-ZT				Arrefecimento-ZA				Análises Químicas na ZA	Condições		
	Temp.	Tempo	Gás	Vazão	Temp.	Tempo	Gás	Vazão	Temp.	Tempo	Vazão	Gás				
	°C	Min		NL/min	°C	Min		NL/min	°C	Min	NL/min		%C			
11	500 700	30 186	Top Gás Bustle	90	600	40,2	Off take Gás	20	50	250	40	MXG DRY	0,523	Centro		
12											80		0,483			
13											450		40		0,885	
14													80		0,636	
15											600		25		OTG DRY	0,928
16													45		0,236	
17											250		40		MXG WET	0,193
18													80			0,209
19											450		40		0,374	
20													80		0,182	
21											600		25		OTG WET	0,774
22													45		0,344	

4.3.3.2. Equacionamento cinético da carburização na ZA

Conforme mostrado na revisão bibliográfica, o processo de carburização é complexo, tendo como fatores influentes a composição da mistura gasosa, a temperatura e o efeito catalítico do ferro metálico.

Com os resultados obtidos das experiências de carburização exibidos nas **Tabelas 13 e 14**, pode-se propor um equacionamento para a carburização do DRI na zona de arrefecimento no reator de cuba. Este equacionamento cinético trata os dados da análise química do carbono total.

Na zona de arrefecimento, o equacionamento cinético da carburização do DRI foi realizado utilizando o método de mínimos quadrados sobre os pontos experimentais. A carburização do DRI nas temperaturas de 250, 450 e 600 °C, assume uma taxa de reação de primeira ordem em relação ao carbono (C) no DRI, em moles, de acordo à seguinte equação cinética:

$$\frac{d}{dt} \Delta C_t = \delta [C_{sat} - C_t] \quad \text{eq. (48)}$$

Fazendo:

$$\Delta C_t \equiv C_t - C_0; C_{sat} \equiv C_0 + \alpha \quad \text{eq. (49)}$$

Da equação (48), por transformação de variáveis, assumindo as igualdades da equação (49), obtém-se:

$$(\%C)_t = C_0 + \alpha(1 - e^{-\delta t}) \quad \text{eq. (50)}$$

Onde:

$(\%C)_t$: carburização percentual para o tempo t na ZA,

(C_0) : carburização percentual inicial, (t=0) na fronteira ZT-ZA-

α : constante de integração adimensional, f(T, composição do gás)

δ : constante cinética, em h⁻¹.

Portanto, a equação (50) representa o equacionamento cinético da carburização do DRI na zona de arrefecimento em relação ao carbono total.

Os valores dos parâmetros cinéticos (α , γ) foram determinados através dos ajustes das curvas das equações cinéticas aos valores experimentais da carburização com um gás seco, os quais estão representados na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos (α , γ) obtidos do ajuste da equação cinética da carburização do DRI na zona de arrefecimento com gás seco (DRY).

Fatores da eq. (71)	Periferia-DRY			Centro-DRY		
	250°C	450°C	600°C	250°C	450°C	600°C
C_0	6,079	5,935	6,200	0,636	0,236	1,637
α	-0,298	0,449	-0,396	-0,138	0,550	-1,153
γ	2,00	2,00	2,212	4,015	4,015	4,329

Na **figura 53**, percebe-se uma queda da carburização na faixa das temperaturas mais altas e correspondente a uma composição de gás OTG (1,8% de vapor de água), em seguida correspondentes à composição do gás MxG totalmente seco e temperatura em torno de 450°C observa-se um incremento da carburização e no final, mantendo o mesmo gás, nota-se uma ligeira queda da carburização quando se está em temperaturas mais baixas (na faixa de 250°C).

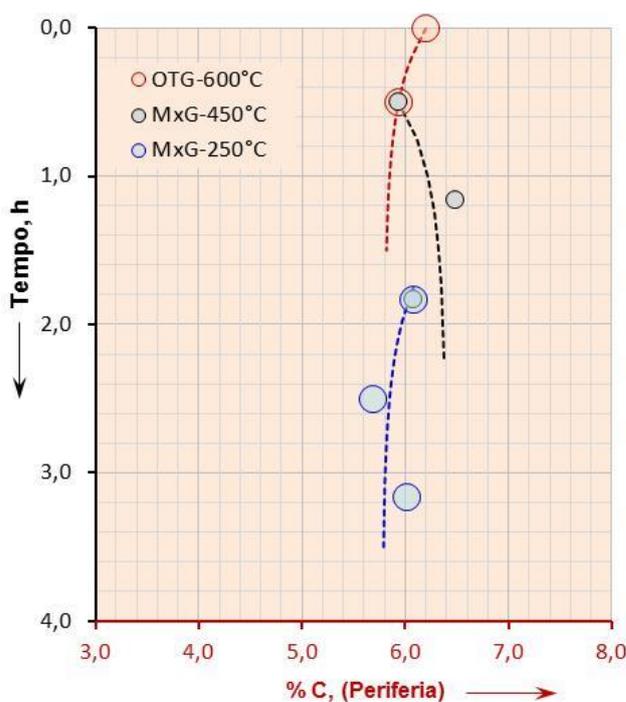


Figura 53 – Equacionamento cinético da carburização nas condições da periferia com um gás seco.

Com as condições do centro, foi obtido o mesmo comportamento da carburização, sendo a sua queda mais acentuada no início, como comprovado na **Figura 54**.

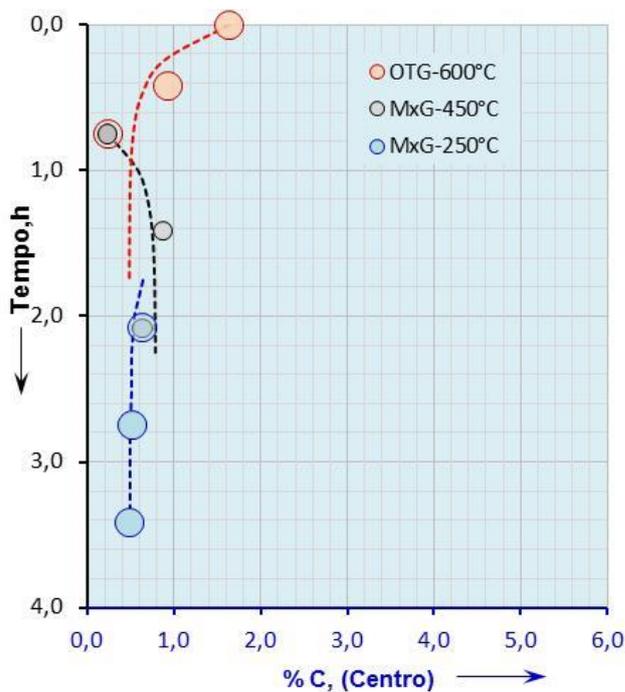


Figura 54 – Equacionamento cinético da carburização nas condições do centro com um gás seco.

Em ambos os casos da carburização na periferia e centro do reator, obteve-se uma diminuição da carburização no início pelo fato do gás adquirir vapor de água na sua composição conforme ele vai se aproximando do início desta zona.

Os valores dos parâmetros cinéticos determinados através do ajuste das curvas das equações cinéticas com os valores experimentais da carburização de um gás úmido estão representados na **Tabela 16**.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste da equação cinética da carburização do DRI na ZA com gás úmido (WET).

Fatores da eq. (71)	Periferia-WET			Centro-WET		
	250°C	450°C	600°C	250°C	450°C	600°C
C_0	4,256	5,009	6,847	0,181	0,344	0,919
α	-0,358	-0,883	-2,051	0,020	-0,098	-0,392
γ	4,646	4,646	4,529	4,043	4,043	3,997

Na **figura 55**, verifica-se uma forte queda da carburização no início da zona de arrefecimento. As condições nesta região correspondem a temperaturas em torno de 600°C e um gás OTG com (9.2% e vapor de água). Em seguida para composição do gás MxG (4,10% de vapor de água), e temperaturas de 450 e 250°C a queda da carburização continua comprovando o efeito desfavorável à carburização do vapor de água, porém com um efeito mais suave à temperaturas mais baixas (250°C). Para as condições do centro. Este comportamento se repetindo unicamente mais discretos como evidenciados na **Figura 56**.

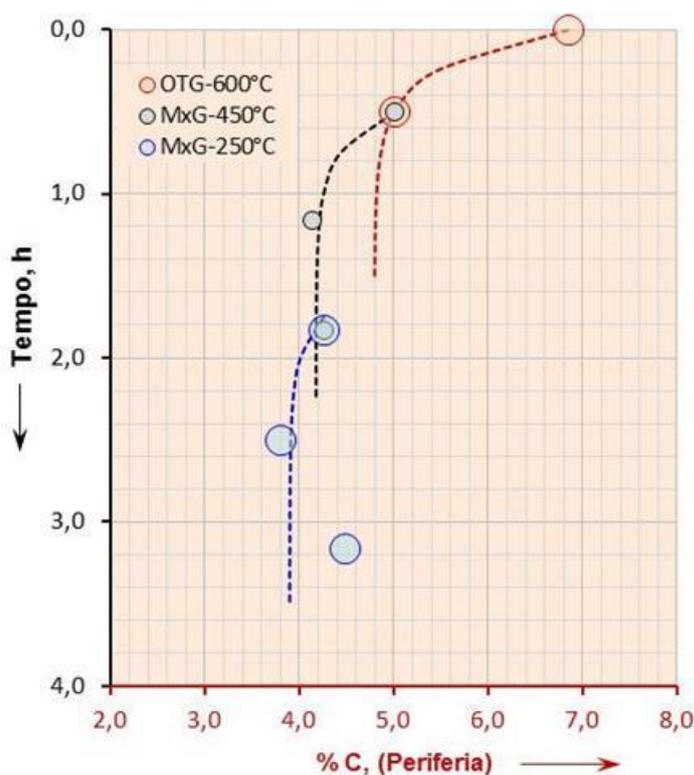


Figura 55 – Equacionamento cinético da carburização nas condições da periferia com um gás úmido.

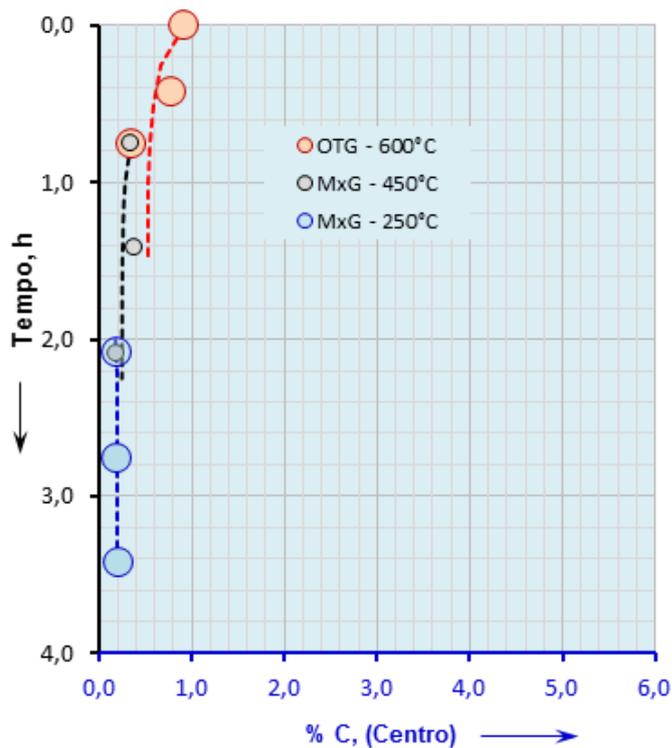


Figura 56 – Equacionamento cinético da carburização nas condições do centro com um gás úmido.

4.3.3.2.1. Equacionamento dos parâmetros (α , δ). da equação da carburização na ZA

O equacionamento dos parâmetros α e δ da carburização na ZA foi realizado a partir do tratamento dos valores de α e δ na curva modelada, aproximando-os com os valores experimentais da carburização nesta zona.

4.3.3.2.1.1. Modelamento do parâmetro α

Ao correlacionar os diferentes valores de α com a temperatura, foi possível determinar uma expressão que descreve satisfatoriamente os valores do parâmetro alfa modelado como indicada na equação (51).

$$\ln(\alpha_{mod}) = \frac{10^3}{T} \times \left(\frac{\Delta E}{R} \right) + \alpha_g \quad \text{eq. (51)}$$

Onde:

α_{mod} : fator α modelado.

T: temperatura

α_g , $\Delta E/R$ são constantes cinéticas da carburização cujos valores dependem da posição do forno (periferia, Centro) e do tipo de gás.

Na **Tabela 17** visualizam-se os valores das componentes que definem os valores do fator α_{mod} . para o gás seco.

Tabela 17 – Parâmetros do fator α_{mod} para gás seco.

DRY					
$-\Delta E/R$		α_g		r^2	
Periferia	Centro	Periferia	Centro	Periferia	Centro
-0,439	-2,750	0,719	25,936	0,818	0,999

Na **Figura 57**, as retas descrevem o comportamento do fator α_{mod} caso o gás alimentado na CZ seja seco. Foi considerado inicialmente que o material dentro do forno tivesse mais de uma trajetória, logo, a curva azul simboliza os valores de α para as condições do centro, e a vermelha para a periferia.

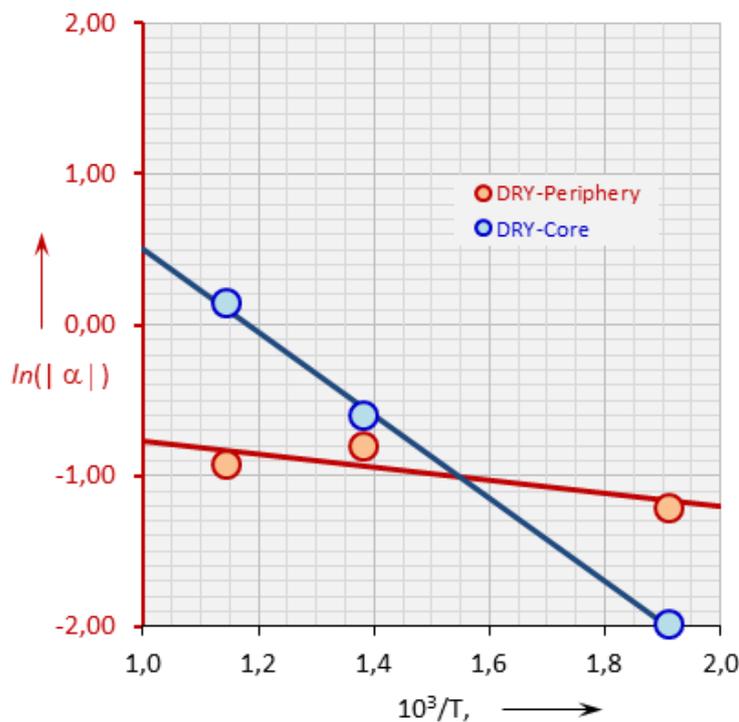


Figura 57 – Comportamento do fator α para gases secos em função da temperatura, nas condições da periferia e do centro.

Na **Tabela 18** apresentam-se os valores das componentes que definem os valores do fator α_{mod} para o gás úmido.

Tabela 18 – Parâmetros do fator α_{mod} para o gás úmido.

WET					
$-\Delta E/R$		α_g		r^2	
Periferia	Centro	Periferia	Centro	Periferia	Centro
-2,164	-3,740	20,891	23,184	0,973	0,984

Se o gás alimentado na CZ for úmido, o comportamento dos fatores α apresenta um comportamento como descrito na **Figura 58**, levando em conta a procedência inicial do material (periferia ou centro).

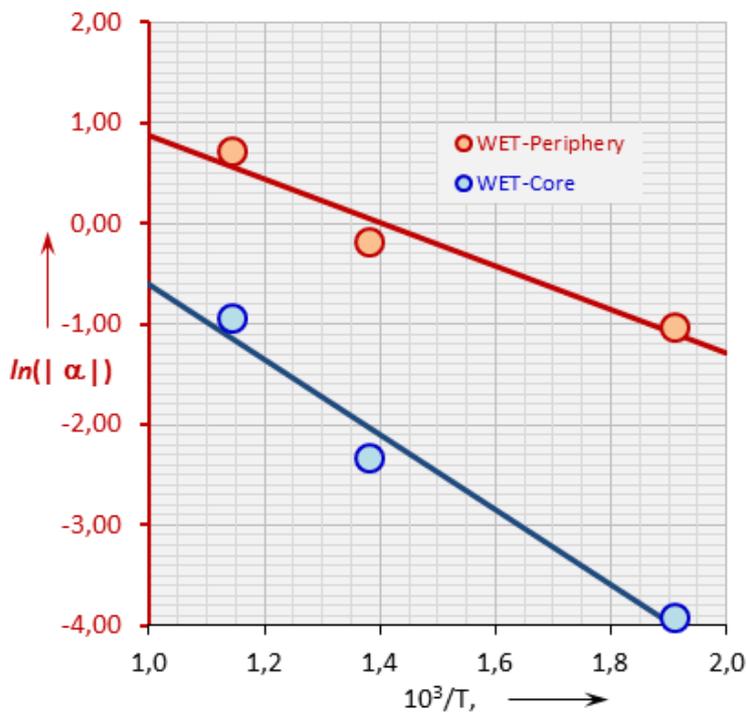


Figura 58 – Comportamento do fator α para gases úmidos em função da temperatura nas condições da periferia e do centro.

4.3.3.2.1.2. Equacionamento do parâmetro, δ

Através da análise dos valores de δ , observou-se que estes apresentam uma variação muito pequena com a temperatura, resolvendo então considerar δ constante.

Dependendo do caso ponderam-se valores de δ como indicado na **Tabela 19**.

Tabela 19 –Valores médios do fator δ .

DRY-Periferia	$\delta_{\text{médio}} =$	2,0707	
	s =	0,1225	($\pm 5,9\%$)
DRY-Centro	$\delta_{\text{médio}} =$	4,120	
	s =	0,181	($\pm 4,4\%$)
WET-Periferia	$\delta_{\text{médio}} =$	4,6073	
	s =	0,0675	($\pm 1,5\%$)
WET-Centro	$\delta_{\text{médio}} =$	4,028	
	s =	0,027	($\pm 0,7\%$)

4.4. Desenvolvimento do software de modelamento computacional da redução e carburização simultânea “METCARB”

4.4.1. Considerações Iniciais

O modelamento da metalização e redução em fornos de redução direta de cuba é produto de um convênio da PUC-Rio e SAMARCO Mineração, visando gerar um sistema informático para o cálculo do grau de metalização e carburização, a partir de dados operacionais, do DRI produzido por aquele tipo de reator.

O processo de produção do referido software envolve três etapas distintas e não sequenciais: a primeira constitui-se na fase experimental, a segunda, o modelamento dos dados obtidos e a terceira, a engenharia de programação do sistema em plataforma Excel e em ambiente *Visual Basic for Applications*. Esta última etapa contempla a determinação e modelagem de uma série de parâmetros chaves na seguinte sequência:

- O primeiro parâmetro de modelagem são as temperaturas de trabalho nas diversas zonas no qual o forno é classicamente dividido, Zonas de Redução, Transição e Arrefecimento (respectivamente denominadas ZR, ZT e ZA) e ainda setores transversais dos volumes destas mesmas zonas, nomeados setores Periférico, Intermediário e Central.
- O segundo parâmetro contemplado são os tempos de residência da carga ao longo do forno baseados na produtividade, volumes das diversas zonas e na equação de continuidade combinada aos fluxos de massa.
- O terceiro são os fatores das composições gasosas que permeiam a carga ao longo da direção vertical do reator assim como suas vazões volumétricas.

Esse grupo de parâmetros será empregado no modelamento global dos fenômenos de metalização e carburização em cada uma das zonas do reator. Finalmente, com base nessas etapas, criou-se um software nomeado “METCARB” de simulação computacional dos fenômenos de metalização e carburização em fornos RD.

4.4.2. Modelamento dos perfis de temperatura parametrizados pelo posicionamento, baseados em dados industriais

O perfil da temperatura do forno foi criado a partir dos valores das temperaturas registradas pelos termopares localizados nas diferentes profundidades do reator como demonstra o esquema do forno na **Figura 59**

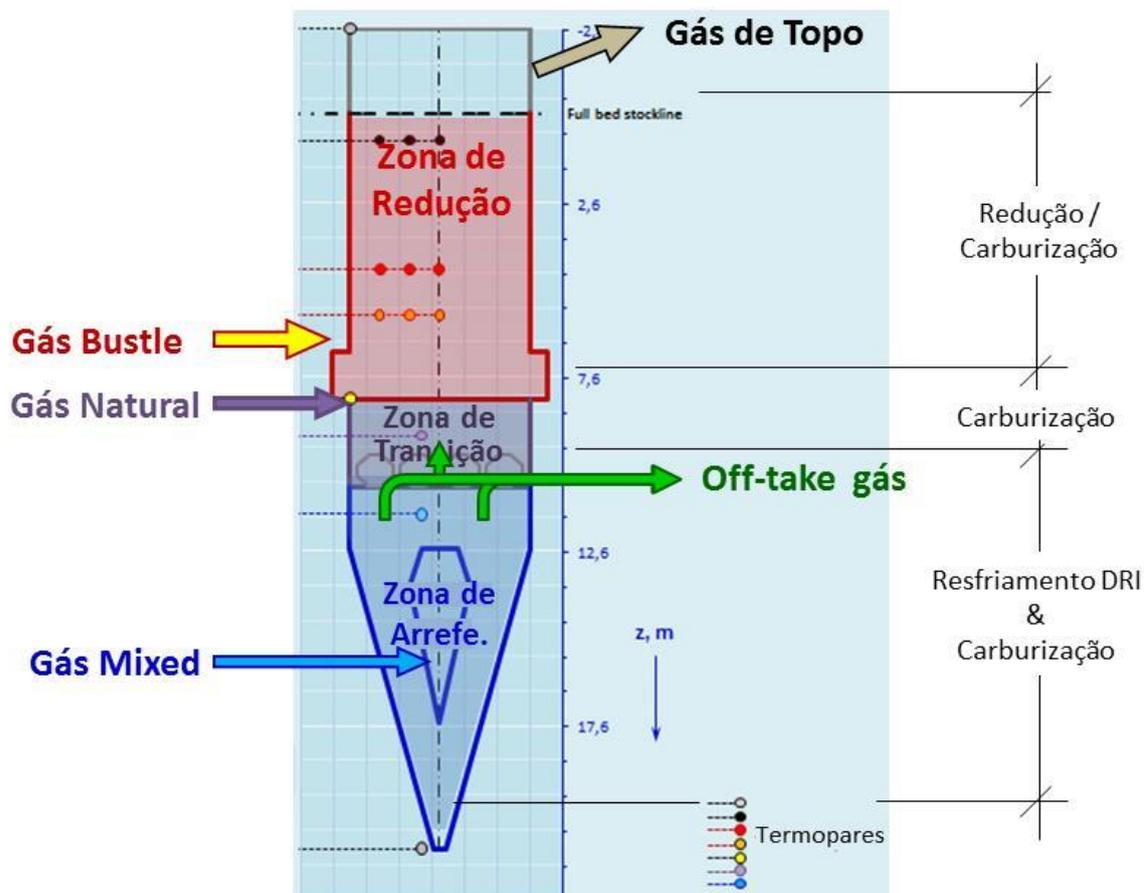


Figura 59 – Esquema da seção longitudinal do reator de cuba.

A partir deste esquema do forno, foram extraídas além das temperaturas correspondentes a uma determinada profundidade nas diferentes zonas do reator mostrada na **Tabela 20**, outras medidas, como diâmetros e dimensões dos periféricos internos do forno, etc. Estes são dados de suma importância que serão utilizados nas próximas etapas deste trabalho.

Tabela 20 – Localização dos termopares e as temperaturas registradas.

TERMOPARES				
R. altura*, []	Altura, m	Periferia	Médio	Centro
		T, °C		
0,00	-2,43	356,91	343,76	271,15
0,15	1,08	824,0	805,7	627,0
0,30	4,56	849,5	821,5	676,0
0,36	5,85	874,5	834,5	727,0
0,44	7,78	964,0		
0,49	8,97	796,3		
0,60	11,39	480,0		
1,00	20,72	60,0	60,0	60,0

O ajuste das curvas de temperatura às medidas industriais e operacionais de termopares é obtido por espinhas cúbicas, garantindo, dentro da acuidade dos dados, perfis térmicos suficientemente confiáveis para os cálculos subsequentes, de redução e carburização.

As espinhas utilizadas que garantem o atendimento dos dados experimentais e a continuidade da curva tiveram a forma algébrica indicada na equação (52). Um aspecto exemplificador desta curva é apresentado na **Figura 60**.

$$T(z) = I/z + K + [L + (Q + Cz)]z \quad \begin{cases} T: \text{temperatura} \\ z: \text{profundidade à partir do full stockline} \end{cases} \quad \text{eq. (52)}$$

I, K, L, Q e C: coeficiente dos polinômios considerados em função da profundidade.

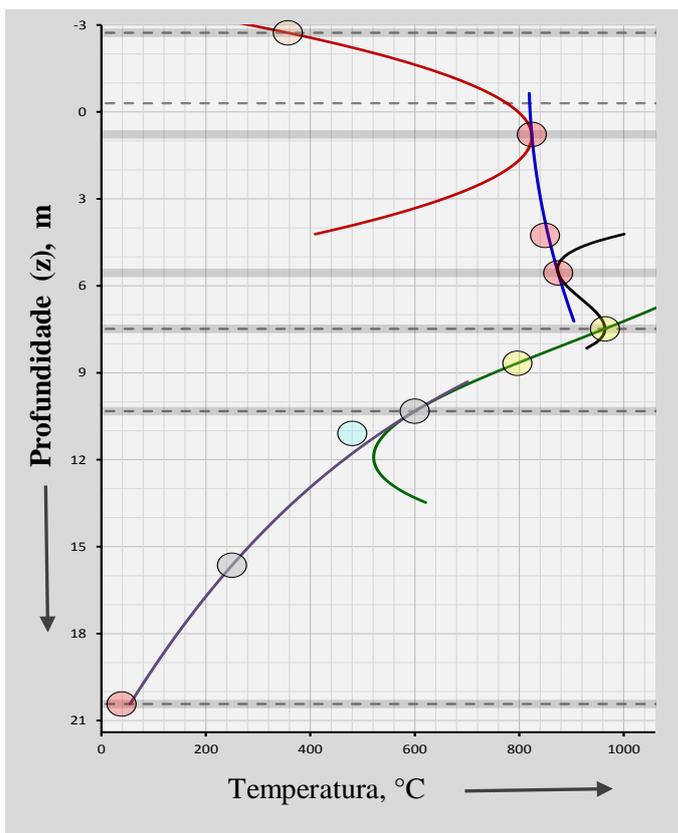


Figura 60 – Aplicação da espinha cúbica na determinação do perfil térmico do forno.

Na determinação do perfil de temperatura no forno de cuba, em cada faixa de profundidade, empregou-se um determinado polinômio. Foi escolhido o polinômio mais adequado que se ajustava aos pontos representados pelas temperaturas registradas nos termopares ao longo do forno, como indicado na **Tabela 21**. Como consequência gerou-se os perfis de temperatura para cada uma das zonas e para as condições da periferia, médio e centro, demonstrado na **Figura 61**.

Tabela 21 – Coeficientes dos polinômios usados para plotar as curvas de temperatura, segundo as faixas das profundidades.

Tipo de equação	Inv (I)	Cub (C)	Quad (Q)	Lin (L)	Konst (K)	Zinf	Zsup
Quadrática	0	0	-37,92	81,79	779,89	-2,43	1,08
Quadrática	0	0	2,21	-4,78	826,58	1,08	5,85
Cubica	0	-19,23	387,84	-2542,81	6326,50	5,85	7,78
Cubica	0	3,036	-75,23	479,04	361,41	7,78	10,62
hipérbole	8679,3	0	0	-14,56	-62,20	10,62	15,94

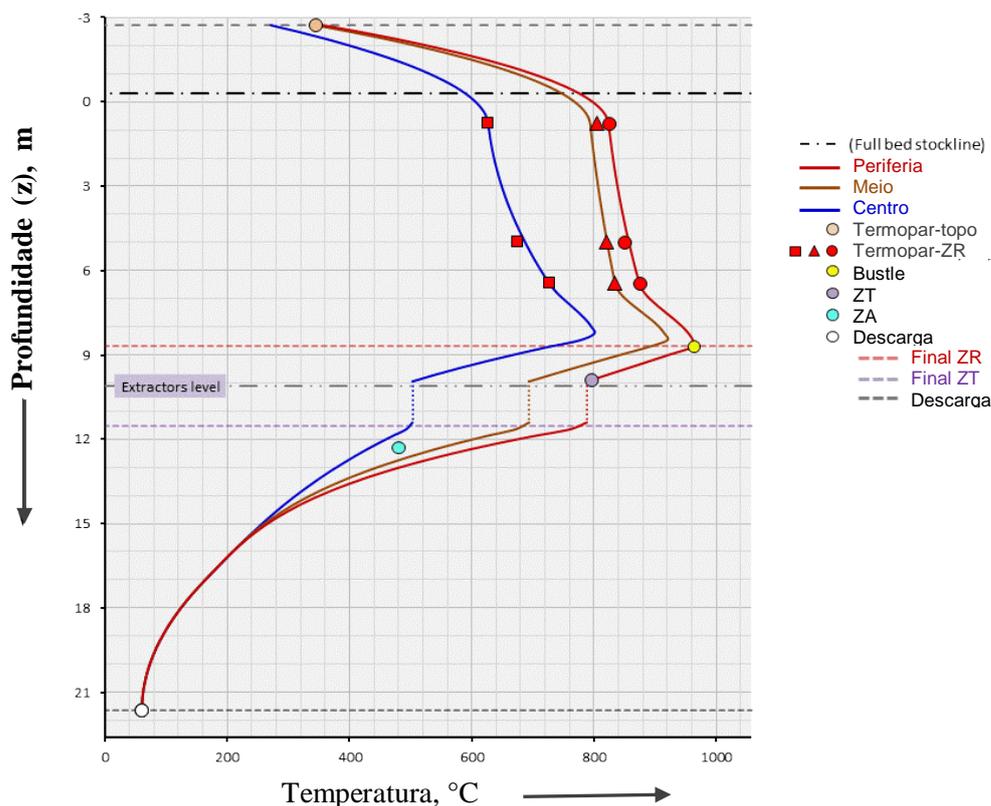


Figura 61 – Perfil térmico versus profundidade (a curva vermelha corresponde ao setor periférico do forno, a marrom ao setor intermediário e a azul ao centro).

4.4.3. Cálculo do perfil de tempo de residência versus profundidade para as zonas (ZR, ZT e ZA) do reator

Para determinar o tempo de residência, e o progresso temporal da carga sólida ao longo do reator, foram coletadas as velocidades de descida do leito baseadas nas seguintes afirmações:

Como na ZR ocorre uma permanente variação de massa nas pelotas pela perda de oxigênio, considera-se a conservação da equação (53) a partir do qual são determinadas as velocidades do material nessa região. No caso das outras regiões (ZT e ZA), foi considerada a conservação do fluxo mássico na determinação das velocidades, como indicado na equação (54). Isso se deve pelo fato do material já se encontrar na forma de DRI nestas regiões, sem apresentar praticamente nenhuma variação de massa, nem de valor do peso específico até o final do trajeto dentro do reator.

$$(\gamma_{\text{pelota}} \cdot \% \text{Fe}_{\text{pelota}} \cdot V_{\text{pelota}})_{t=i} = \text{Cte} \quad \text{eq. (53)}$$

Sendo:

γ_{pelota} = peso específico da pelota

$\% \text{Fe}$ = porcentagem de ferro da pelota

V_{pelota} = velocidade da pelota dentro do forno.

$$(\gamma_{\text{DRI}} \cdot A \cdot V_{\text{DRI}})_{t=i} = \text{Cte} \quad \text{eq. (54)}$$

Sendo:

γ_{DRI} = peso específico do DRI,

A = Área da seção transversal por onde passa o DRI,

V_{DRI} = velocidade do DRI dentro do forno,

Partindo deste critério, foram definidas as velocidades essenciais no início e no final de cada zona do forno, começando pela última zona ZA. Nela foi determinada a velocidade de descarga no reator, igualando a produtividade do produto final (DRI) com a equação (54). As outras velocidades essenciais, na zona ZA e na ZT, foram calculadas a partir da velocidade de descarga e da equação de conservação do fluxo volumétrico $(AV)_{\text{DRI}}$.

Finalmente para o caso da ZR, as velocidades essenciais foram determinadas a partir do valor inicial da velocidade na ZT e da equação (53).

Para atingir as outras velocidades intermediárias entre os dados de velocidades essenciais já conhecidos, foi considerada uma determinada relação (quadrática ou lineal) entre a velocidade e a profundidade, cujos fatores se mostram na **Tabela 22**. Estes valores serviram para obter os valores do tempo de residência substituindo-os na expressão da equação (55), o que finalmente permite gerar o perfil do tempo de residência das amostras dentro do forno como mostrado na **Figura 62**.

$$t_i = t_{i-1} + \Delta z_{(i, i-1)} / V_{(i, i-1)} \quad \text{eq. (55)}$$

Sendo:

t_{i-1} = tempo anterior, h

$\Delta z_{(i, i-1)}$ = variação da profundidade, m.

$V_{(i, i-1)}$ = valor media das velocidades, m/h,

Tabela 22 – Valores das velocidades essenciais e os seus coeficientes de distribuição.

Velocidades m/h	Profundidade		Coeficientes da Distribuição das velocidades			Ref.
	Descrição	m	Indep (I)	Linear (L)	Quadr (Q)	
3,808	Nível da carga	-2,429	Indep (I)	Linear (L)	Quadr (Q)	Ref.
3,129	Stockline	0,078	3,15	-0,27		V(z)
2,571	Final da RZ	7,783	242,09	-154,69	24,7201	Z(v)
2,729	Topo do cone trunc.	12,361	2,57	0,03		V(z)
4,117	Topo da arvore de natal inv.	13,411	-13,62	1,32		V(z)
11,898	Ponta da arvore de natal inv.	17,209	-23,36	2,05		V(z)
436,290	Descarga	20,724	17,01	0,02	-0,00002	Z(v)
	Topo dos Extratores	9,204	1,00E+05	1		V(z)
	Final da TZ	10,624				

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1121783/CA

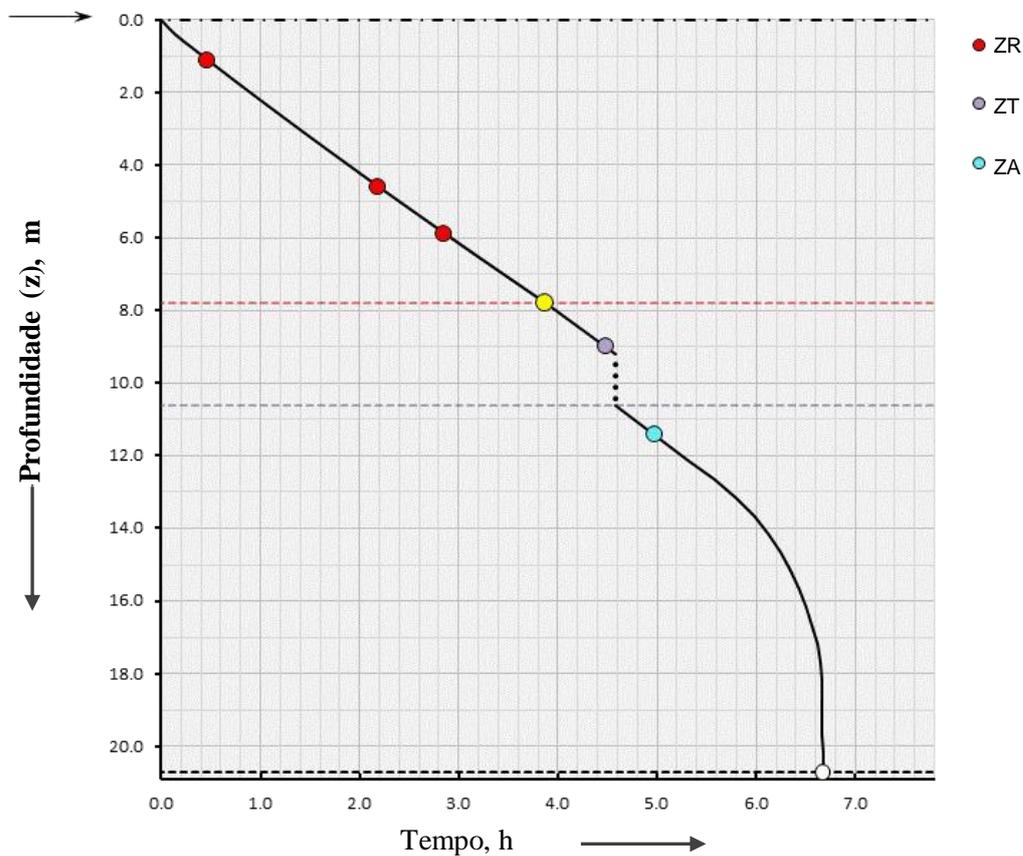


Figura 62 – Perfil do tempo de residência.

No perfil do tempo de residência, observa-se na faixa correspondente à zona de redução e parte da zona de transição uma variação do perfil do tempo constante, até chegar à região da ZT onde se encontram os extratores. Esses extratores reduzem a seção transversal por onde passa o material, gerando um incremento

altamente significativo da velocidade de descida da carga. Como consequência, a variação do tempo é praticamente nula na região onde se situam os extratores.

A última zona do reator corresponde à de arrefecimento (ZA), onde a variação do perfil do tempo de residência aumenta gradativamente, passando o material mais rapidamente à medida que a seção transversal diminui progressivamente.

4.4.4. Geração do perfil composicional dos gases redutores e carburantes na Zona de Redução (ZR)

4.4.4.1. Geração do perfil do poder de redução f_R da ZR

O poder de redução (f_R) foi definido como a relação entre os gases redutores (CO, H₂) e a soma total dos componentes presentes na mistura do gás, o fator (f_R) é conhecido somente no início e no final da zona de redução. Ao longo da zona (ZR), as variações destas são desconhecidas. Logo foi necessário efetuar um tratamento específico e único, baseado nos dados experimentais de graus de redução isotérmicos provenientes de trabalhos anteriores do grupo de siderurgia⁽²⁶⁾. Essas experiências foram efetuadas em diferentes condições de temperaturas (500, 700 e 900°C) e composições de gases (Gás de Bustle e Gás de Topo).

4.4.4.1.1. Geração dos pontos não isotérmicos do grau de redução básico na ZR

A partir da superposição das curvas de grau de redução isotérmica considera-se uma porção de cada uma delas gerando uma única curva representando o perfil de grau de redução não isotérmico-básico. Na **Figura 63**, os pontos circulares amarelos apontam os valores dos graus de redução básicos não isotérmicos nas condições de temperatura e composição dos gases na periferia da ZR.

Já na **Figura 64**, os pontos azuis evidenciam os valores dos graus de redução básicos não isotérmicos às condições de temperatura e composição dos gases do centro da ZR.

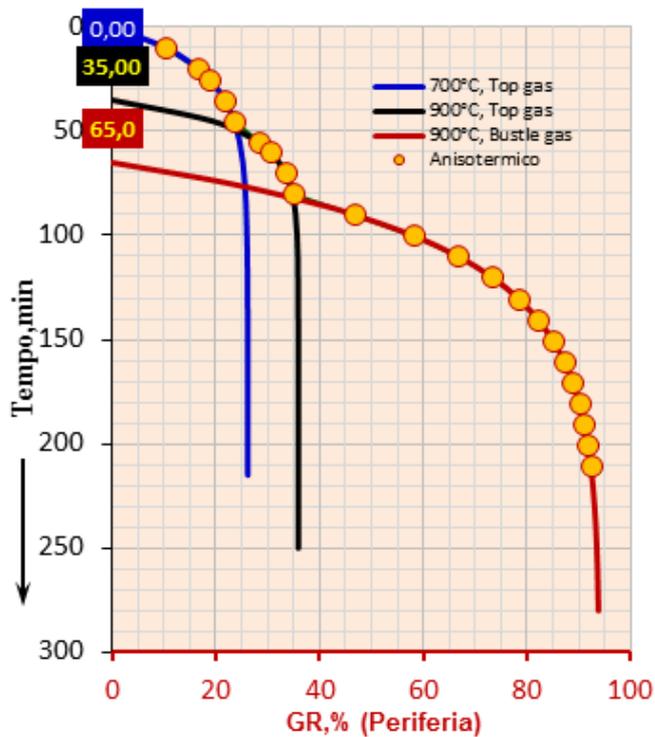


Figura 63 – Grau de redução não isotérmico básicos nas condições da periferia da RZ.

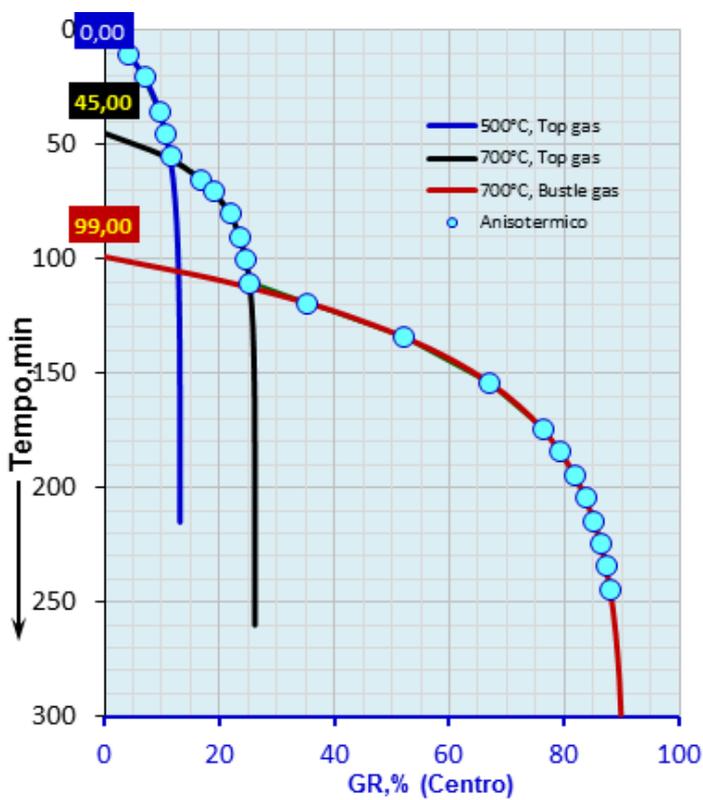


Figura 64 – Graus de redução não isotérmico básicos nas condições do centro da ZR.

Com o propósito de determinar as curvas do grau de redução não isotérmicas para outras condições de temperatura e composição dos gases, foram efetuadas análises das influências da composição do gás e da temperatura nos valores dos graus de redução no momento em que foram praticadas as experiências de redução isotérmica, conforme descrito a seguir.

4.4.4.1.2. Influência da temperatura sobre as conversões máximas

Os valores das conversões máximas das diferentes curvas do grau de redução isotérmicas, correspondentes às temperaturas (500, 700 e 900°C), e composição do gás (bustle e top gás), foram relacionados com a temperatura, conforme indicado na equação (56), que descreve um comportamento satisfatório ($r_1^2=0.80$, $r_2^2=0.99$) como observado na **Figura 66**.

$$2\chi_{max} = \{1 + \tanh[(T - T_{1/2})/\sigma]\} \quad \text{eq. (56)}$$

Onde:

χ_{max} : Conversão máxima.

T: Temperatura (K)

$T_{1/2}$, σ adquiriram os valores de 496,32 e 252,66 para as condições do gás bustle e 1046,99 e 594,03 para as condições do gás de topo.

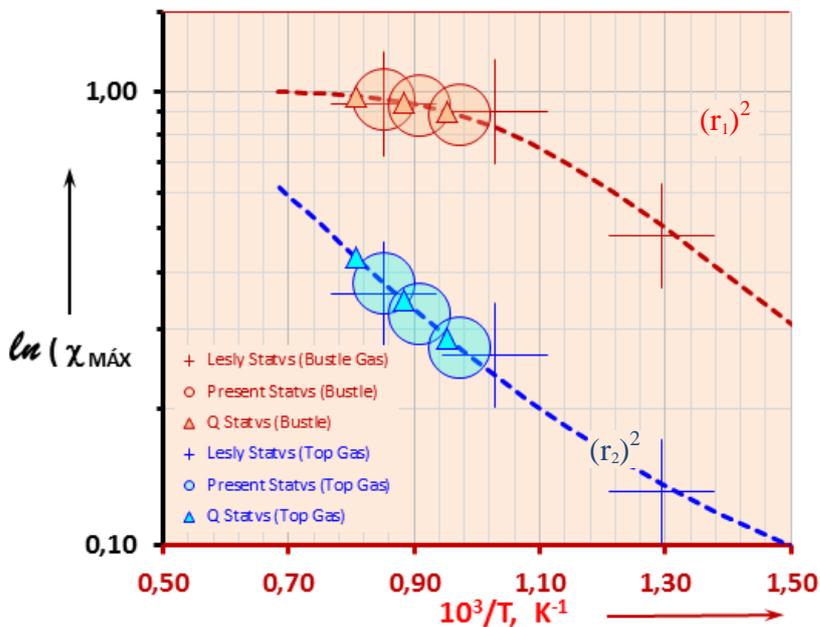


Figura 65 – Relação da conversão máxima com a temperatura.

A **Figura 65** apresenta o resultado da linearização da equação (56), onde as cruzes em vermelho e azul representam os valores das máximas conversões extraídas das experiências isotérmicas do grau de redução a (500, 700 e 900°C) e composições do gás (Bustle e top gás); os triângulos referem-se aos valores das conversões máximas correspondentes aos graus de redução que seriam alcançados com as temperaturas (máxima, mediana e mínima) dos perfis de temperatura da periferia da ZR do forno padrão nas duas composições dos gases (Bustle e top gás). Os círculos representam as conversões correspondentes aos graus de redução obtidos a partir de valores de temperaturas (máximo, mediano e mínimo) dos perfis de temperatura da periferia da ZR do reator a ser simulada. Da relação entre estes dois grupos de conversões máximas (parametrizadas e modeladas) determina-se o valor do efeito (E_1), conforme indicado na equação (57), o qual foi gerado em virtude de uma variação na temperatura em que foram realizadas as experimentações básicas de redução.

$$E_1 = \chi_{\text{máx-mod}} / \chi_{\text{máx-padr}} \quad \text{eq. (57)}$$

Sendo:

E_1 : efeito gerado pela variação da temperatura,

$\chi_{\text{máx-mod}}$: conversão máxima modelada,

$\chi_{\text{máx-padr}}$: conversão máxima padrão,

4.4.4.1.2.1. Influência do poder de redução do gás (f_R) sobre as conversões máximas (χ_{max})

Os valores máximos de conversão obtidos de experimentações isotérmicas de redução a temperaturas (500, 700 e 900°C), foram relacionados com o poder de redução dos gases usados nestas experiências, seguindo a função tangente hiperbólica, indicado na equação (58).

$$2\chi_{max} = \{1 + \tanh[(f_R - f_{1/2})/\sigma]\} \quad \text{eq. (58)}$$

Onde:

χ_{max} : Conversão máxima.

f_R : fator de redução

$f_{1/2}, \sigma$: fatores de ajustes cujos valores estão mostrados na **Tabela 23**.

Tabela 23 – Valores dos fatores de ajuste em diferentes temperaturas

	Temperatura °C		
	500°C	700°C	900°C
σ	0,410	0,229	0,225
$f_{1/2}$	0,870	0,602	0,548

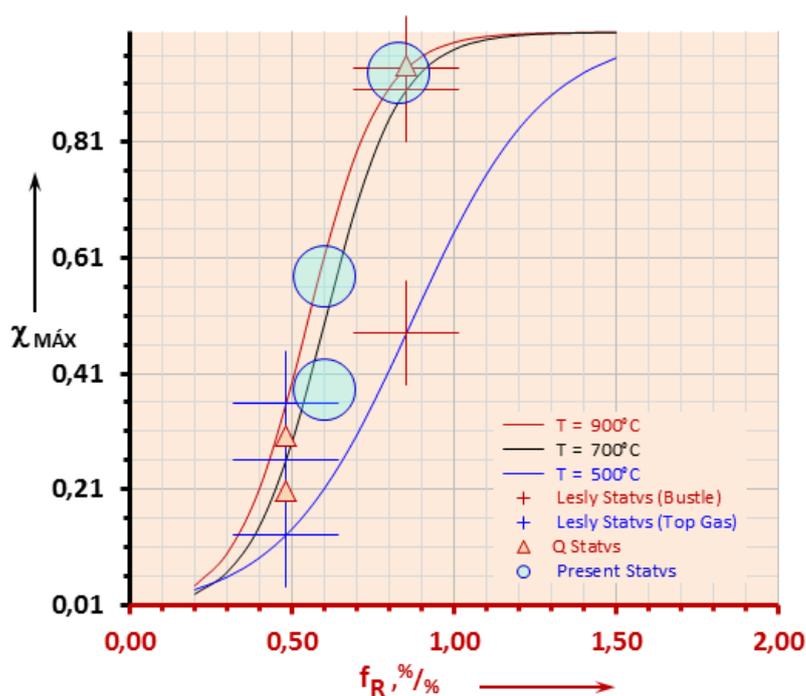


Figura 66 – Relação do poder de redução dos gases com a conversão máxima.

Na **Figura 66** deduz-se que a conversão máxima (χ_{max}) é favorecida com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo ela apresenta uma relação proporcional com o poder redutor dos gases (f_R). As cruzes em vermelho correspondem aos valores de conversão máxima das experiências de redução isotérmicas com poder de redução correspondente ao gás de “Bustle”. Já as cruzes

em azul equivalem aos valores de conversão máxima das experiências de redução isotérmicas com poder de redução correspondente ao gás de “topo”. Os triângulos representam os valores da conversão máxima obtidos da redução com os gases que possuem o poder de redução referencial (padrão) e finalmente os círculos mostram os valores das conversões máximas correspondentes às reduções obtidas com um poder de redução aleatório dos gases avaliados pelo usuário (modelado). Com base na relação entre estes valores máximos da conversão modelada e os valores das conversões máximas padrões, determina-se o valor do efeito E_2 resultante de uma variação na composição dos gases com referência aos usados nas experiências básicas.

$$E_2 = \chi'_{\text{máx-mod}} / \chi'_{\text{máx-padr}} \quad \text{eq. (59)}$$

Sendo:

E_2 : efeito gerado pela variação da composição dos gases,

$\chi'_{\text{máx-mod}}$: conversão máxima modelada,

$\chi'_{\text{máx.-padrão}}$: conversão máxima padrão,

4.4.4.1.2.2. Geração dos pontos não isotérmicos do grau de redução geral

Foram definidos os valores do grau de redução geral (GR_i), a partir dos valores não isotérmicos básicos dos graus de redução (GR_0), que foram corrigidos pelos efeitos: E_1 (devido a variação de temperatura) e E_2 (devido a variação do poder redutor da composição dos gases), como indicado na equação (60). Estes valores (GR_i), correspondem às condições aleatórias de temperaturas e composições dos gases e são representados pelos pontos verdes como indicados na **Figura 67**.

$$GR_i = GR_0 * E_1 * E_2 \quad \text{eq. (60)}$$

Sendo:

GR_i : grau de redução não isotérmico geral,

GR_0 : grau de redução não isotérmico básico,

E_1 : efeito gerado pela variação da temperatura,

E_2 : efeito gerado pela variação da composição dos gases,

Tendo em vista os pontos de redução geral como a meta a ser atingida pela curva modelada (curva em linha vermelha), inicia-se as suas primeiras tentativas avaliando os valores do poder de redução básica f_{Rb} , valores de tempo e temperaturas definidas dos respectivos perfis atuais. Esta curva modelada vai sendo afinada pela procura de tangentes paralelas em comum entre as curvas de redução modelada e as curva de redução geral, nos pontos inicial, intermediário e final destas curvas, como mostrada na **Figura 67**. A partir do momento em que a curva modelada atinge a condição das tangentes paralelas comum, é definida a curva de redução modelada final. Partindo desta curva, são definidos os valores do poder de redução básico que depois de normalizados em função das composições conhecidas dos gases (no topo e bustle), determina o perfil do poder de redução final do gás ao longo da zona de redução nas condições da periferia do forno.

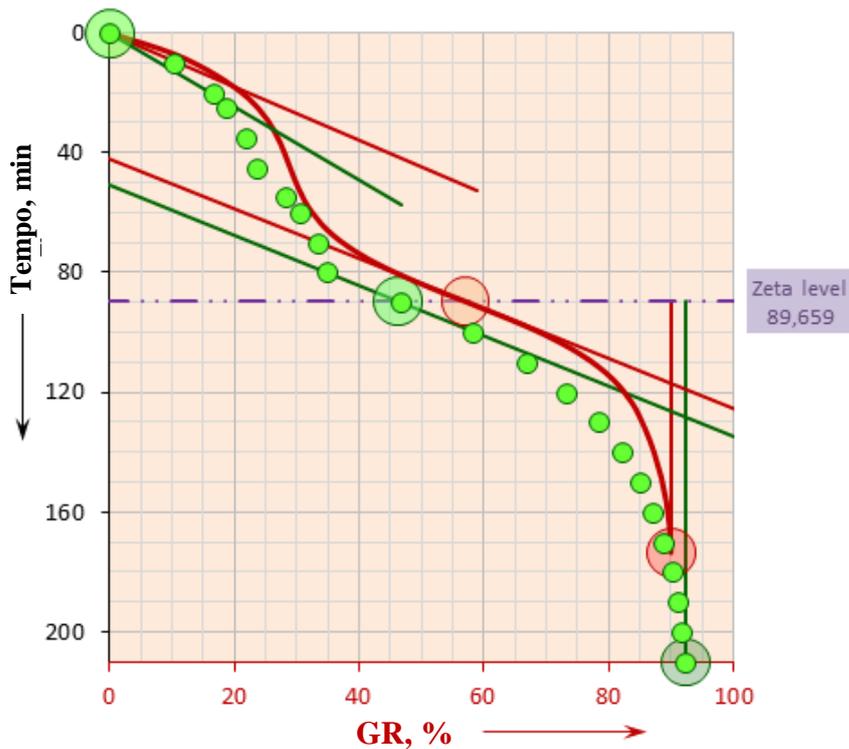


Figura 67 – Curva do grau de redução geral.

O procedimento anterior foi realizado para determinar o poder de redução nas condições da periferia então esta sequencia é repetido para determinar o perfil do poder de redução nas condições do centro. Finalmente o perfil nas condições do médio e obtido de interpolar estes dois perfis (periferia, centro) resultando definida o poder de redução na zona de redução como indicado na **Figura 68**.

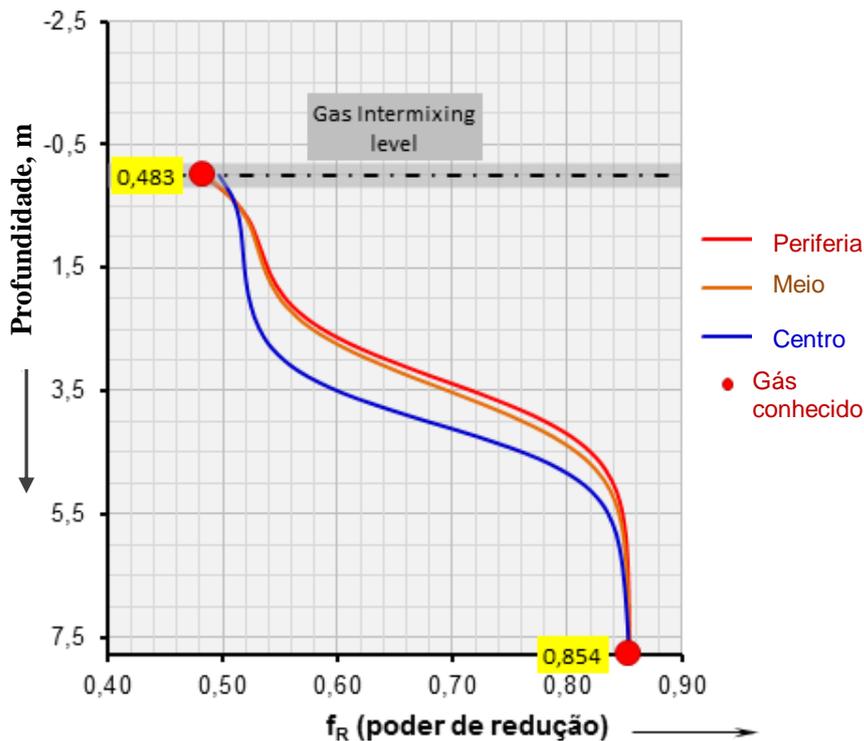


Figura 68 – Perfil do poder de redução f_R na ZR.

4.4.4.1.2.2.1. Geração do perfil de poder de redução básico f_{Rb}

O poder de redução básico para condições de redução na periferia e centro da zona de redução do forno são evidenciados na **Figura 69** e **Figura 70** respectivamente. Estas são estabelecidas na sua concepção inicial pela soma de duas curvas tangentes hiperbólicas (harmônica da “hematita-magnetita” e harmônica da “wustita”), como indicadas na equação (61), onde B_0 , σ_0 , são os parâmetros da harmônica da “hematita-magnetita” que foram calculados através da aproximação desta curva com os valores iniciais da curva da redução não isotérmica geral. Os outros parâmetros A , B , ξ e σ da harmônica da “wustita” foram determinados da aproximação desta curva com os valores de redução não isotérmica geral após o primeiro ponto de inflexão. Em ambos os casos da aproximação das harmônicas, nas respectivas faixas das curvas de redução geral, considera-se uma tolerância de erro $<0,0005$ ou # iterações de no máximo 25, para ficar definida a curva final do poder de redução básica.

$$f_{RB} = B_0 \tanh[z/\sigma_0] + A + B \tanh[(z - \xi)/\sigma] \quad \text{eq. (61)}$$

Onde:

f_{RB} = poder de redução básico

z = profundidade, (m)

B_0, σ_0 = parâmetros da harmônica da “hematita-magnetita”,

A, B, ζ, σ = parâmetros da harmônica da “wustita”,

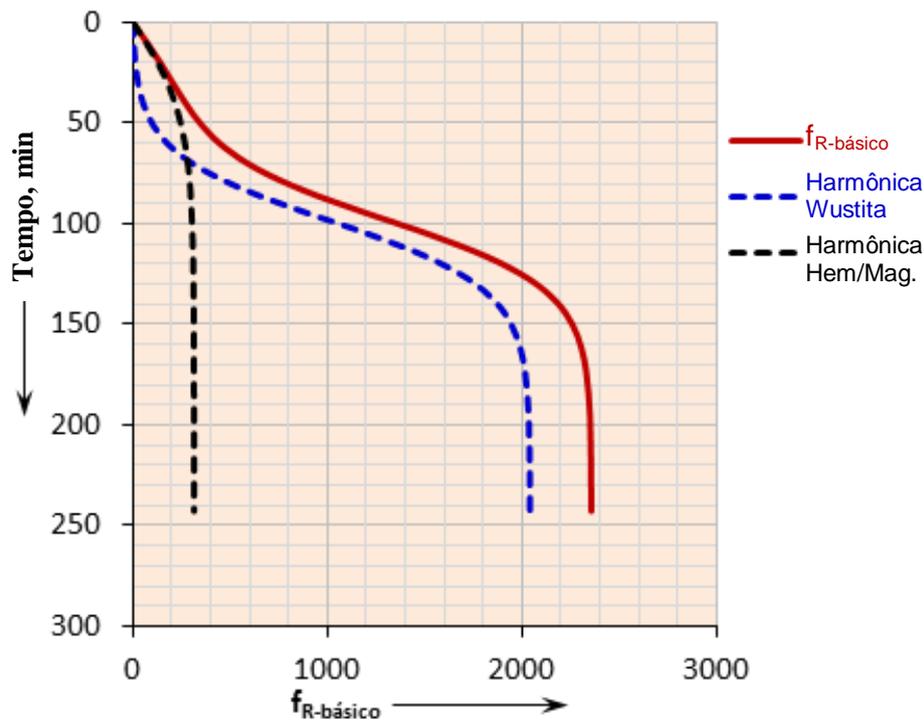


Figura 69 – Determinação do poder de redução básica nas condições da periferia da ZR.

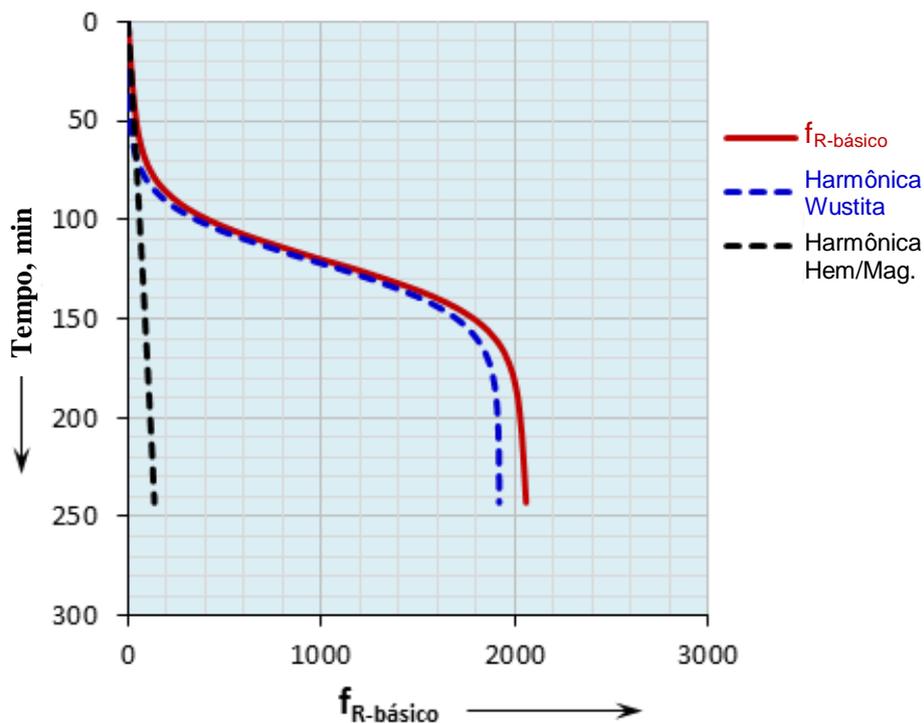


Figura 70 – Determinação do poder de redução básica nas condições do centro da ZR.

4.4.4.2. Geração do perfil do poder de carburização f_c

O poder de carburização na zona da redução está definido como a relação entre as porcentagens dos gases carburantes (CH_4 , CO) e a soma das porcentagens de todos os gases presentes na mistura dos gases alimentados no reator.

A determinação do perfil da curva do poder de carburização (f_c) mostrada na **Figura 71**, foi obtida a partir das relações entre o poder de carburização correspondentes às composições do gás de bustle (f_{cB}), gás de topo (f_{cT}) e ao fator de incremento do poder de carburização (f_c''), indicadas na equação (62). O fator (f_c'') é calculado segundo os valores da curva do poder de redução final (f_R), das relações consideradas e deduzidas como indicadas nas equações (63-67).

$$f_c = f_{cT} + f_c'' \times (f_{cB} - f_{cT}) \quad \text{eq. (62)}$$

$$f_c'' = (f_{c i} - f_{c \min}) / (f_{c \max} - f_{c i}) \quad \text{eq. (63)}$$

Sendo:

f_c = poder de carburização

f_{cT} , f_{cB} = poder de carburização dos gases de topo e bustle respectivamente,

f_c'' = fator de incremento do poder de carburização,

f'_{ci} = incremento do poder de carburização,

$$\Delta f_c = \frac{\Delta P_{CO} + \Delta P_{CH_4}}{\Sigma PG} \approx \frac{\Delta P_{CO}}{\Sigma PG}, \text{ em virtude da variação de } CH_4 \text{ ser mínima. eq. (64)}$$

$$\Delta f_R = \frac{\Delta P_{CO} + \Delta P_{H_2}}{\Sigma PG}, \quad \left. \begin{array}{l} \Delta P_{CO} = k' e^{-\Delta E_{CO}/RT} \\ \Delta P_{H_2} = k'' e^{-\Delta E_{H_2}/RT} \end{array} \right\} \text{ eq. (65)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta P_{CO} = \frac{k'}{k''} e^{-(\Delta E_{CO} - \Delta E_{H_2})/RT} * \Delta P_{H_2} \\ \Delta P_{CO} = \frac{\Delta f_R * \Sigma PG}{(1 + k e^{-(\Delta E_{CO} - \Delta E_{H_2})/RT})} \end{array} \right\} \text{ eq. (66)}$$

$$\therefore \Delta f'_{ci} = \frac{\Delta f_R}{(1 + k e^{-(\Delta E_{CO} - \Delta E_{H_2})/RT})} \text{ eq. (67)}$$

Sendo $k = k''/k'$, e os valores das constantes de ajuste k' , k'' são, 0.0028 e 0.095. Os valores das energias de ajuste da variação do potencial de monóxido de carbono (ΔE_{CO}) e Hidrogênio (ΔE_{H_2}), 30910 e 28500J/molK respectivamente.

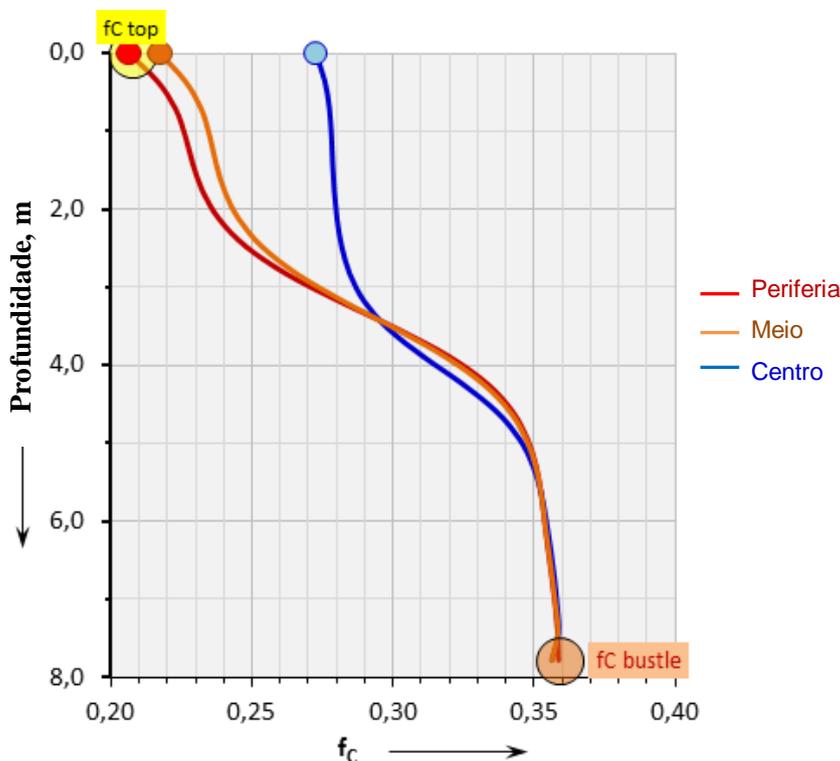


Figura 71 – Perfil do poder de carburização f_c na ZR.

4.4.5. Modelamento global das curvas de redução e carburização no reator de cuba

O modelo descreve o comportamento dos fenômenos da metalização e carburização que ocorrem dentro do reator desde quando o material é alimentado até a sua evacuação no final do forno.

Com os perfis de temperatura, de composição dos gases e os parâmetros cinéticos de cada uma das equações que descrevem os fenômenos (redução e carburização), foi possível a geração das curvas representadas nas **Figuras 72 e 73**. Essas curvas nos permite compreender de forma mais detalhada o comportamento de cada um destes fenômenos (metalização e carburização) ao longo do forno.

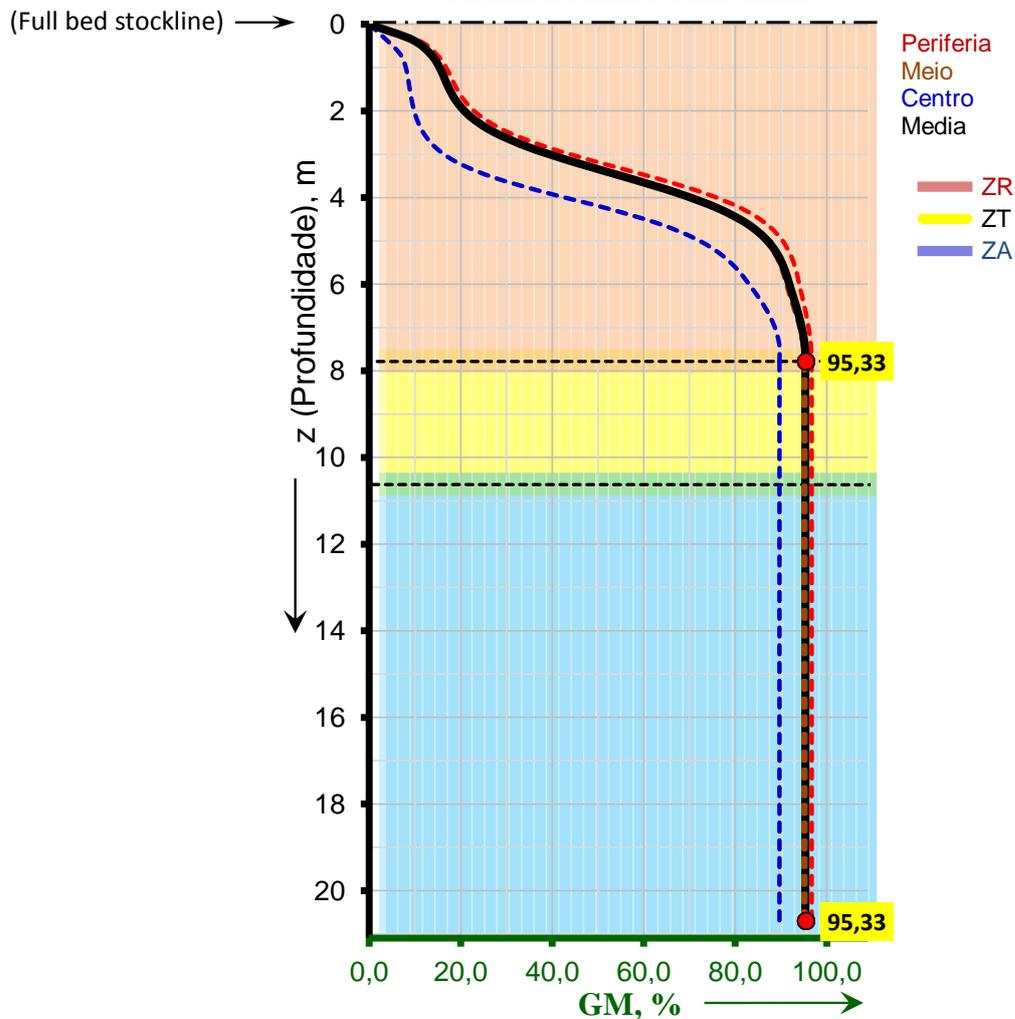


Figura 72 – Curva de metalização global no reator RD de cuba.

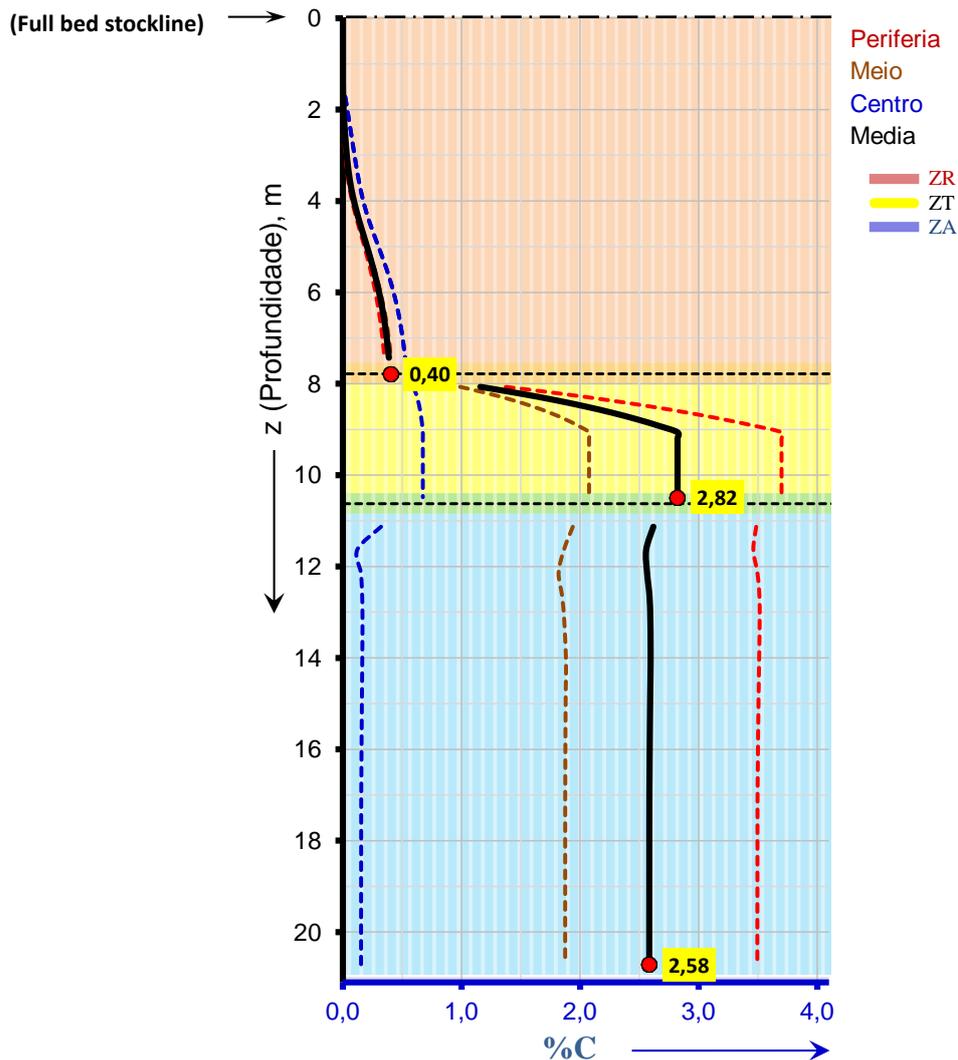


Figura 73 – Curva de carburização global no reator RD de cuba.

4.4.5.1. Modelamento na Zona e Redução

Nesta zona do reator ocorrem os fenômenos de redução e carburização em simultâneo.

4.4.5.1.1. Modelamento da conversão (redução) na Zona de Redução (ZR)

Baseado na equação generalizada da redução na ZR do reator RD ⁽²⁶⁾, como indicado na equação (68) e a determinação da cinética generalizada e isotérmica dos fatores (tempo, temperatura e poder redutor dos gases) no item anterior deste trabalho, é possível modelar a metalização nesta zona do reator.

$$GR = B [1 - e^{-t/\tau}] \quad \left\{ \begin{array}{l} B = (af_R + b) [1 - e^{-(\theta - \theta_0)/\Xi}] \\ \tau = 10^6 (cf_R + d) / \theta^2 \end{array} \right. \quad \text{eq. (68)}$$

Sendo:

θ = Temperatura em °C.

$B, \tau = f(f_R, T)$ fatores dependentes da composição do gás e da temperatura que são extraídos dos perfis correspondentes,

θ_0, a, b, c, d e $\Xi = \text{ctes}$

Uma demonstração da simulação do progresso da redução anisoplética e anisotérmica com o tempo, obtida com os dados industriais, aparece na **Figura 74**. Esta figura revela o incremento progressivo da metalização conforme se distancia do topo, devido ao incremento da temperatura e do poder de redução dos gases aumentarem na medida em que se aproximam do final da zona de redução por onde se alimentam os gases aquecidos (bustle gás $\approx 950^\circ\text{C}$).

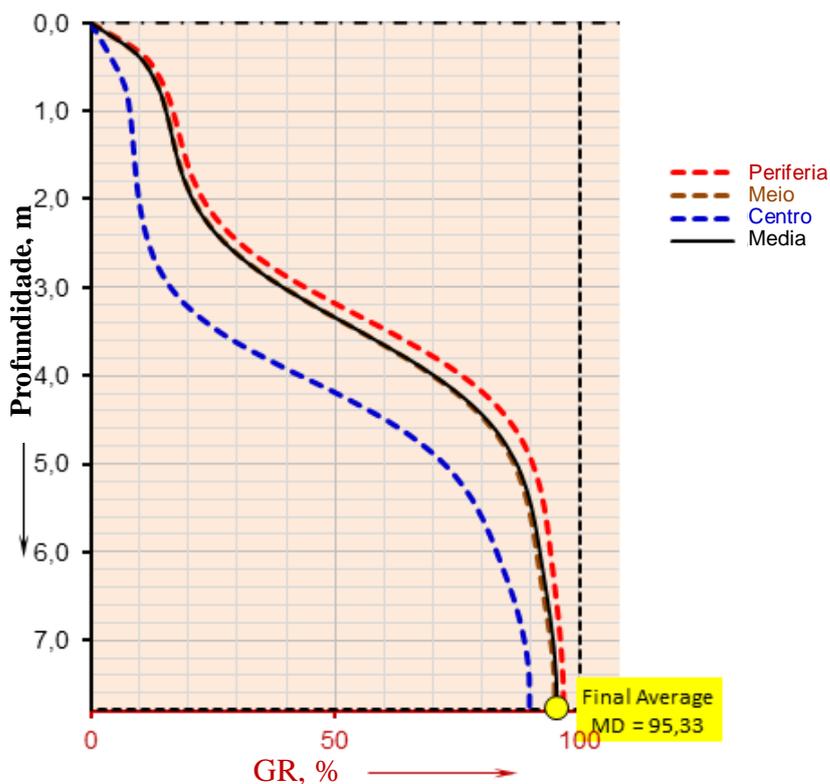


Figura 74 – Progresso típico da metalização na ZR.

O gráfico acima exibe em linha descontínua a metalização nas três subzonas: periferia (Mp), médio (Mm) e centro (Mc), correspondendo os maiores valores da grau metalização às condições da periferia. Estas diminuem conforme se aproximam do centro que possui temperaturas mais baixas. As linhas contínuas representam a metalização média (GM) que foi determinado como indicado na equação (69). Esse grau reflete a introdução dos aportes de cada subzona (Ai) que depende da relação volumétrica entre elas. Adicionalmente como complemento, nota-se que a redução é praticamente completada nos $\frac{3}{4}$ da altura total do forno.

$$\overline{GM} = A_p \times M_p + A_m \times M_m + A_c \times M_c \quad \left\{ \begin{array}{l} A_i = v_i / (v_p + v_m + v_c) \\ i = p, m \text{ ou } c \end{array} \right. \quad \text{eq. (69)}$$

Onde:

\overline{GM} : grau da metalização média

M_i : grau de metalização na subzona

A_i : aporte de cada subzona

v_i : volume de cada subzona

4.4.5.1.2. Carburização na zona de redução (ZR)

Baseados na equação cinética da carburização na ZR ⁽⁶⁴⁾, conforme indicado na equação (70) e dos perfis de temperatura e do poder de carburização dos quais provêm os valores de T (temperatura absoluta) e f_c (poder carburante do gás) para definir os parâmetros (A, t_{inc}), o que nos permite modelar a carburização na ZR.

$$(\%C)_t = A \left[1 - e^{-(t - t_{inc}) / \tau} \right] \quad \text{eq. (70)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \exp\{ \alpha (\alpha_\alpha f_c + \beta_\alpha) \times 10^3 / T + \beta \} \\ t_{inc} = \{ m \times 10^3 / T + n \} / f_c \\ \tau = Ct_e \end{array} \right.$$

Onde:

T = temperatura em K,

t = tempo

f_c = poder de carburização

A, t_{inc} = fatores da carburização dependentes da temperatura e do poder de carburização, os quais são extraídos dos perfis,

$$\alpha, \alpha_{\alpha}, \beta, \beta_{\beta}, m \text{ e } n = \text{ctes},$$

Uma mostra deste modelamento é salientada na **Figura 75**, onde nota-se que o início da zona de redução aponta ausência de carburização, possivelmente devido à falta de ferro metálico que catalisa a reação de carburização. Depois de atingido o tempo de incubação, evidencia-se um aumento da carburização graças ao incremento da temperatura e do poder de carburização, porém, alcançando somente em valores da carburização em torno de 0,6% pelo fato do efeito catalizador do ferro- α perder-se a temperaturas altas quando este transformar-se em ferro- γ .

Baseados na comparação da composição do gás de saída (top gás) e do gás alimentado (Bustle gás), nesta zona considera-se a carburização principalmente pelo gás CO, devido que a variação do gás CH₄ é mínima.

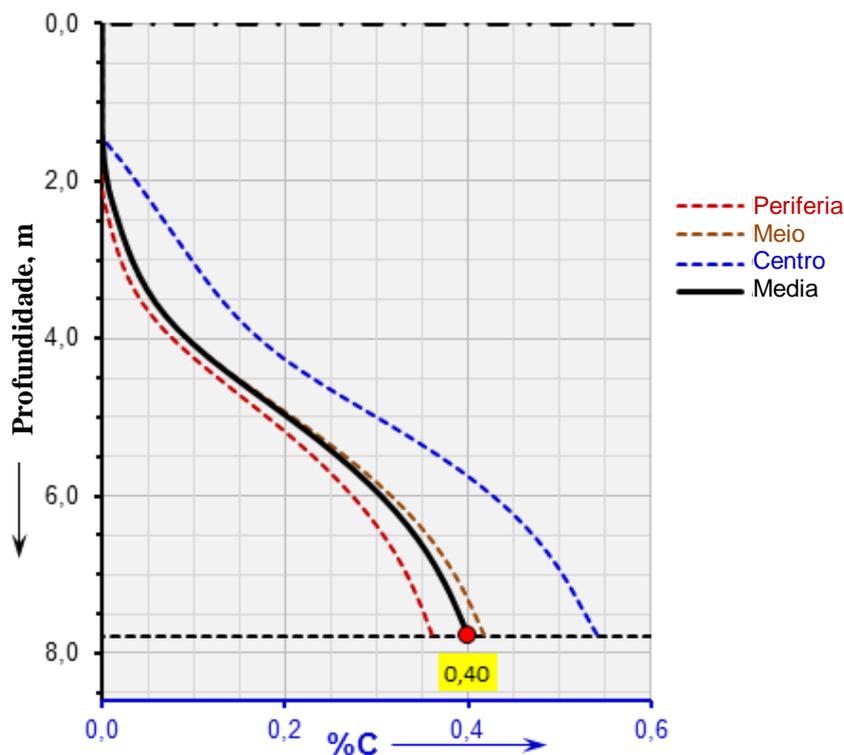


Figura 75 – Progresso típico da carburização na ZR num reator RD.

A **Figura 75** esquematiza em linhas descontínuas o grau de carburização nas três subzonas: periferia (C_p), médio (C_m) e centro (C_c), correspondendo os

valores mais altos da carburização nas condições do centro. Isto se deve pelo fato da carburização pelo CO ser favorecida em baixas temperaturas. Esses valores diminuem conforme se aproximam das regiões mais quentes como as que se apresentam nas condições da periferia. As linhas contínuas representam a carburização média (%CM) que foi calculada como informada na equação (71). Esta equação considera os aportes de cada subzona (A_i) que depende da relação volumétrica entre elas.

$$\% \overline{CM} = A_p \times \%C_p + A_m \times \%C_m + A_c \times \%C_c \quad \left\{ \begin{array}{l} A_i = v_i / (v_p + v_m + v_c) \\ i = p, m \text{ ou } c \end{array} \right. \quad \text{eq. (71)}$$

Onde:

$\% \overline{CM}$: Porcentagem de carburização média

$\%C_i$: Porcentagem de carburização da subzona

A_i : aporte de cada subzona

v_i : volume de cada subzona

4.4.5.2. Modelamento na zona de Transição (ZT)

Nesta zona do reator ocorre somente a carburização, pois as reduções já foram completadas e as condições de temperatura ($< 650^\circ\text{C}$) e composição do gás rico em CH_4 não são mais adequadas para acontecer à redução. Motivo pelo qual foram considerados ao longo desta zona (ZT) os mesmos valores finais de redução alcançados na zona de redução.

4.4.5.2.1. Carburização na zona de Transição

O modelamento da carburização na TZ foi criado considerando as temperaturas e tempos que provêm dos perfis de temperatura e tempo de residência desta zona na equação cinética da carburização na ZT⁽²⁵⁾ indicados nas equações (72).

Nesta etapa considerou-se f_c constante por ser uma região muito curta. Neste caso foi cogitada unicamente nas condições do centro da TZ, a mesma composição do gás da CZ, e como consequência o uso das mesmas equações desta zona.

$$\left. \begin{array}{l} (\%C)_t = Z \times t^n \times e^{-k/(f_c^{1/2}T)} \\ n(\theta) = n_0 + (1 - n_0) \times \text{tgh}\{(\theta - \theta_0)/\sigma\} \\ Z = \text{cte} \end{array} \right\} \quad \text{eq. (72)}$$

Onde:

T, θ = temperaturas expressados em K e °C respectivamente,

t = tempo, h

n = expoente do tempo

k, f_c, θ_0, n_0 e σ = constantes da carburização na TZ,

A zona de transição é a zona mais curta do reator, sem contar que nesta região encontram-se os extratores. É também nessa zona onde se injeta o gás natural, fazendo com que a composição do gás na zona de transição seja rica em CH_4 , sendo este altamente carburante em temperaturas superiores a 450°C .

Nessa zona de transição sucede um incremento da carburização mais significativo essencialmente nas condições das subzonas (médio e periferia). Essas subzonas apresentam as temperaturas mais elevadas desta zona em torno de 650 e 700°C respectivamente. Estas reações de carburização terminam antes de culminar a zona de transição devido à presença dos extratores, cujo trabalho principal é de puxar o material na direção da descarga.

Na parte inferior da **Figura 76** são expostas em linhas descontínuas o grau de carburização nas três subzonas (periferia (R_p), média (R_m) e centro (R_c)), o que correspondem a valores mais elevados da carburização nas condições da periferia. Estes valores vão diminuindo conforme se aproximam do centro, principalmente pela queda da temperatura e do empobrecimento do gás carburante onde praticamente o gás natural não atua mais, sendo o gás da zona de arrefecimento (gás off-take) quem prevalece. Em linha contínua, a carburização média ($\%C_M$), calculada como indicado na equação (71) introduz os aportes de cada subzona (A_i), as que dependem da relação volumétrica entre elas. Nesta zona foi encontrada valores de carburização diferenciados para pequenas variações de temperaturas, manifestando serem muito sensíveis a elas, sobretudo a temperaturas altas ($>400^\circ\text{C}$).

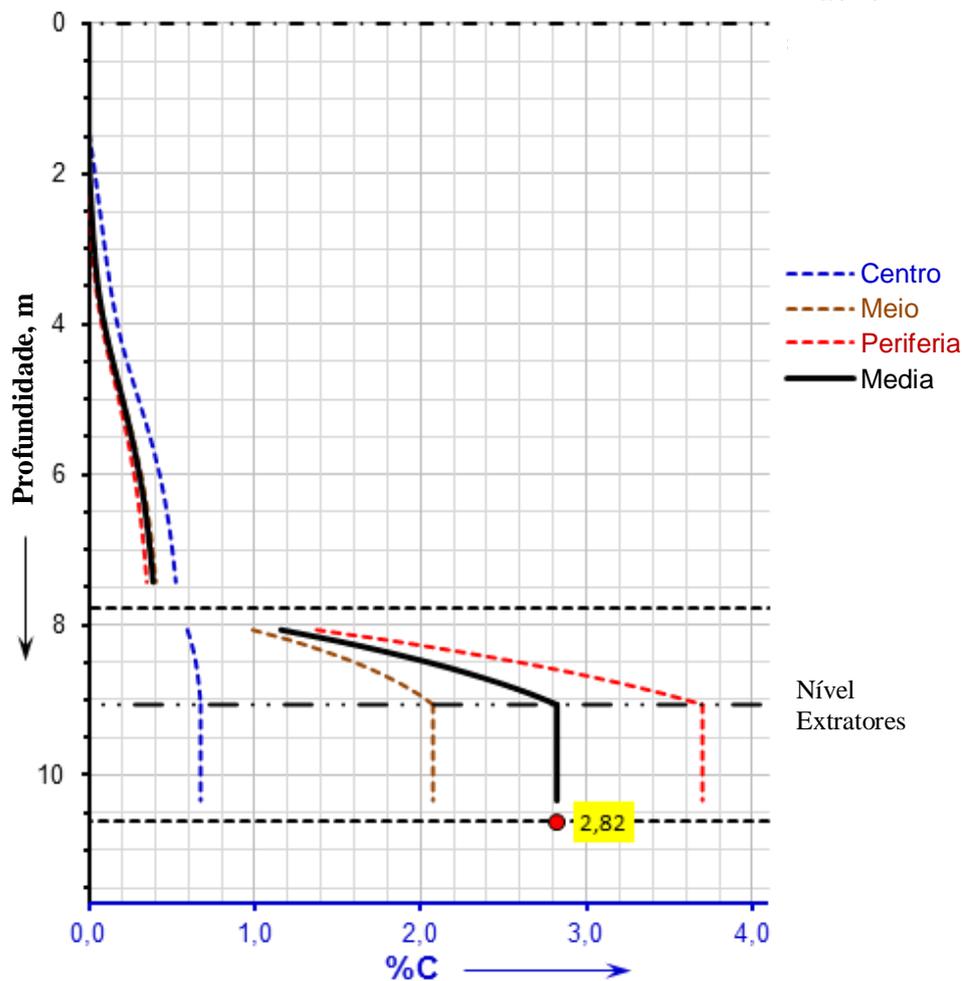


Figura 76 – Progresso típico da carburização na ZT num reator RD.

4.4.5.3. Modelamento na zona de Arrefecimento (ZA)

Nesta última zona do reator ocorre unicamente a carburização, idêntico ao caso anterior da zona de transição, devido às condições de temperatura e composição de gases não serem mais favoráveis para ocorrer à redução.

4.4.5.3.1. Carburização na zona de Arrefecimento

O modelamento da carburização na ZA foi criado considerando as temperaturas e tempos que provêm dos perfis de temperatura e tempo de residência desta zona, nas equações cinéticas obtidas do modelamento da carburização do DRI na ZA como especificados nas equações (73).

$$\left. \begin{aligned} (\%C)_t &= C_0 + \alpha(1 - e^{-\delta t}) \\ \ln(\alpha_{mod}) &= \frac{10^3}{T} \times \left(\frac{\Delta E}{R}\right) + \alpha_g \\ \delta &= \text{cte} \end{aligned} \right\} \text{eq. (73)}$$

Onde:

C_0 = conteúdo de carbono no limite TZ-CZ

α_{mod} = f(composição do gás, T) parâmetro da carburização na CZ,

$\alpha_g, \Delta E, R$ = constantes,

Nesta zona foi cogitada nas condições da periferia e do centro a mesma composição do gás e da temperatura. As escolhas dos valores dos fatores α e δ deverão levar em consideração o seguinte: quando as temperaturas forem altas > 450°C, estes fatores corresponderão aos valores de α e δ da composição do gás Off-Take, e nas temperaturas mais baixas estes fatores corresponderão ao gás Mixed Gás. Sendo o “Mixed gás” o gás alimentado no final desta zona e o “Off Take Gás”, o gás menos nobre que sai no início desta zona para ser tratado.

A zona de arrefecimento é a zona mais comprida e estreita do reator, isto acontece também pela presença de um componente interno (Arvore de natal invertida) nesta região. Na parte superior os gases chegam com maior porcentagem de vapor de água, menor porcentagem de CH₄ e praticamente o mesmo valor de CO. Esses gases passam por uma eliminação parcial de vapor de água para depois serem misturados com o gás natural. Essa mistura é novamente injetada no forno por uma entrada localizada no nível inferior do componente interno (Arvore de natal invertida), fazendo com que a composição do gás na parte inferior da zona de arrefecimento fique mais rica em CH₄ e com menor umidade.

As temperaturas mais elevadas desta zona são na sua parte inicial em torno de 650°C que vão diminuindo enquanto se aproximam da saída do material (DRI) no final do reator, terminando numa temperatura média de 60°C.

Na parte inferior da **Figura 77**, o grau de carburização nas três subzonas, periferia (Rp), média (Rm) e centro (Rc), aparecem em linhas descontínuas. Essas linhas mostram uma queda no início da zona de arrefecimento por causa do efeito negativo do vapor de água (presente no gás) na carburização e posteriormente um ligeiro aumento, produto da diminuição do vapor de água e incremento do CH₄ na

composição do gás. Esse grau de carburização não obtém grandes ganhos pelo fato da temperatura estar muito baixa ($< 450^{\circ}\text{C}$) para o CH_4 reagir em favor da carburização.

Observam-se valores mais elevados da carburização nas condições da periferia que vai diminuindo conforme se aproxima do centro. Isto se deve principalmente aos valores iniciais da carburização (C_0), que são os valores finais de carburização obtidos na etapa anterior da zona de transição. Outra característica observada nestas subzonas são as quedas da carburização no início do arrefecimento que vão ficando cada vez mais significativas para as condições do centro pelo fato do gás carburante CH_4 reagir a temperaturas altas.

A linha contínua representa a carburização média ($\%C_{M-CZ}$) que foi calculada como indicado na equação (71), introduzindo os aportes de cada subzona (A_i) que dependem da relação volumétrica entre elas.

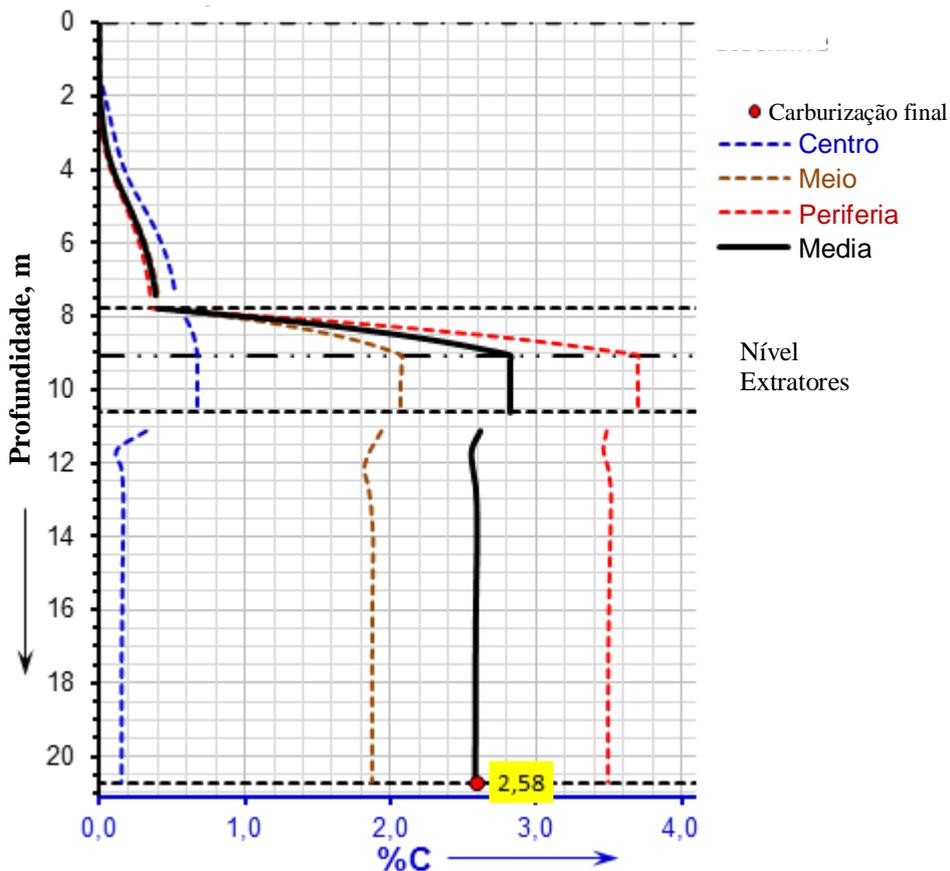


Figura 77 – Progresso típico da carburização na ZA num reator RD.

4.5. Estudo do Programa Computacional de Redução e Carburização: Generalizações

Nesta etapa foi desenvolvida a programação e funcionalidades do sistema de modelamento da metalização e carburização para a plataforma Excel no ambiente VBA.

As telas de abertura do sistema são apresentadas a seguir:

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1121783/CA

Figura 78 – Tela do menu principal: modelo computacional da redução e carburização.

O software tem a sua funcionalidade garantida pela tela principal representado na **Figura 78**. Neste menu da tela, todos os dados necessários para a simulação são alimentados.

Entre os dados a serem fornecidos ao sistema, podem ser enfatizados: as dimensões e produtividade, temperaturas operacionais escolhidos e localizados previamente, composições e vazões de gás como também os parâmetros de calibragem.

4.5.1. Adequação do software ao dimensionamento e instrumentação do forno RD

Visando a generalização do uso do sistema de modelamento, foram criadas funcionalidades para liberdade de definição dimensional dos fornos sob esse modelamento. Além de dimensões internas, o programa também designa o conjunto de termopares, de acordo com as características do reator, para levantamento de perfis térmicos.

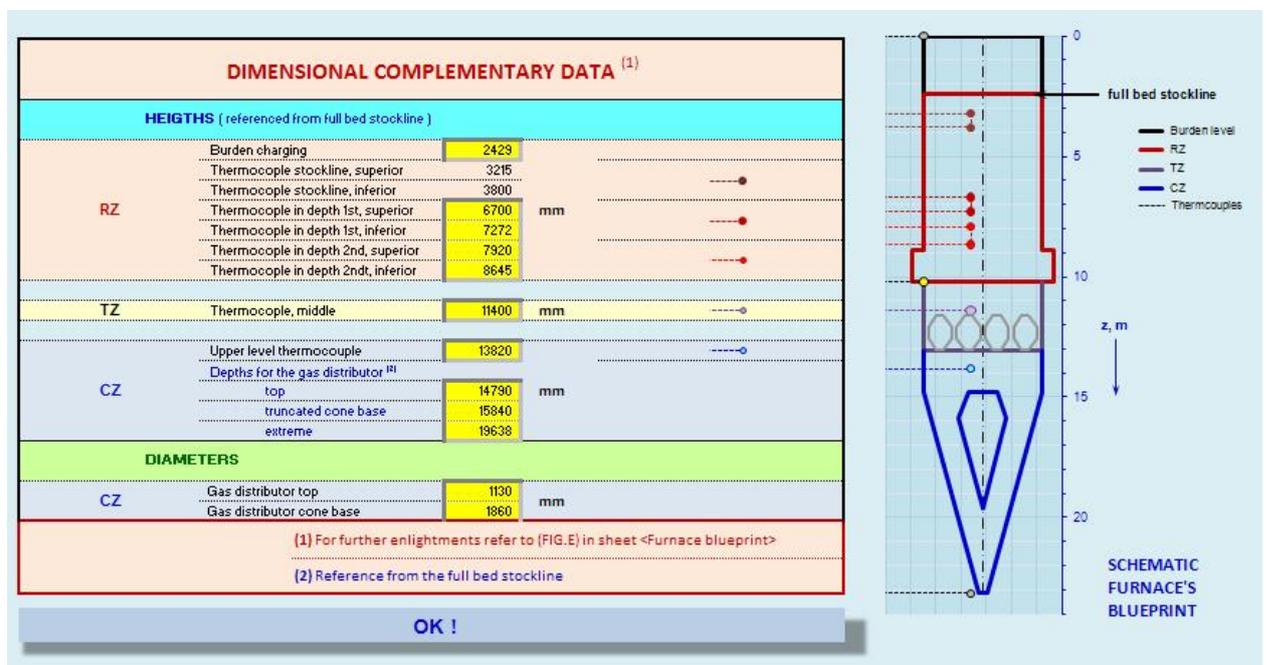


Figura 79 – Funcionalidade do dimensionamento do reator RD.

Para garantir que todas as dimensões complementares do reator e o posicionamento dos termopares sejam corretamente escolhidos, o software

METCARB apresenta um diagrama prévio do forno em escala, como mostrado na **Figura 79**.

4.5.2. Concepção e instrumentação do banco de dados de operação do reator RD e das características das pelotas

O banco de dados desenvolvido para o sistema acomoda os cenários operacionais que o usuário pode definir, assim como, independentemente, os dados relativos às características das pelotas carregadas no reator.

A **Figura 80** ilustra um banco de dados que permanece sempre disponível, a fim de registrar os casos modelados e para futuras referências em estudo.

OPERACIONAL SCENARIO		PELLET DATA	
Label	Recorded ...	Denomination	Registrated ...
Reference 0	14/5/14 7:24 PM	REFERENCE	18/4/14 12:27 PM
Reference 1	14/5/14 9:00 PM	NOVAE	21/4/14 5:25 PM
Reference 2	14/5/14 9:05 PM	SIBILA	22/4/14 11:12 AM
Reference 3	14/5/14 9:08 PM		
Reference 4	14/5/14 9:09 PM		
Reference 5	14/5/14 9:38 PM		
Reference 6	14/5/14 9:41 PM		
Reference 7	14/5/14 9:21 PM		
Reference 8	14/5/14 9:23 PM		
Reference 9	14/5/14 9:24 PM		
Reference 10	14/5/14 9:30 PM		
Reference 11	26/8/14 4:06 PM		
Reference 12	27/8/14 11:45 AM		
Reference 13	27/8/14 12:01 PM		

Figura 80 – Interface do banco de dados, Cenário e dados de Pelotas.

5. Validação do Modelo “METCARB”/ Discussão

5.1.1. Estudo de casos

O programa computacional “METCARB” foi utilizado para realizar dois estudos de casos (A e B) escalas de produção distintos, sendo o caso A um forno RD convencional, e o caso B um mega módulo, como exemplificação da aplicação do modelo.

Na **Tabela 24** estão listados os principais parâmetros dos reatores (A e B), e os principais índices operacionais industriais necessários para introduzir no programa METCARB. A **Tabela 25** descreve os dados de produtividade e os valores de metalização e carburização que são obtidos nos processos a nível industrial nos diferentes reatores.

Tabela 24 – 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	
Pellet data		Tabela 1		
Dados de processo:	Produtividade	110	140	t_{DR}/h
		150	191	t_{Pellet}/h
Medida de Temperaturas	Top gás	343	343	°C
	ZR region superior	824	800	
	ZR nível das ventaneiras	964	900	
	ZT	796	750	
	ZA	480	490	
	Descarga	60	60	
Composição do gás		Tabela 2		
Blast	Bustle	1290	1642	Nm^3/t_{DF}
	TZ NG	22	29	
	CZ MxG	520	660	

Tabela 25 – Dados de processo dos fornos em estudo

Estudo de caso	A	B	Unid.	
Dados de processo: Produtividade	110	140	t_{DRI}/h	
	150	191	$t_{pellets}/h$	
DRI	Metalização	94.8	92.8	%
	Carburização	2.67	2.29	
Tempo de residência	6.28	7.17	h	

Previamente aos resultados dos perfis dos graus de redução e carburização da simulação geral do programa “METCARB”, os seguintes perfis de temperatura dos fornos A e B foram gerados, de acordo com as **Figuras 81 e 82**.

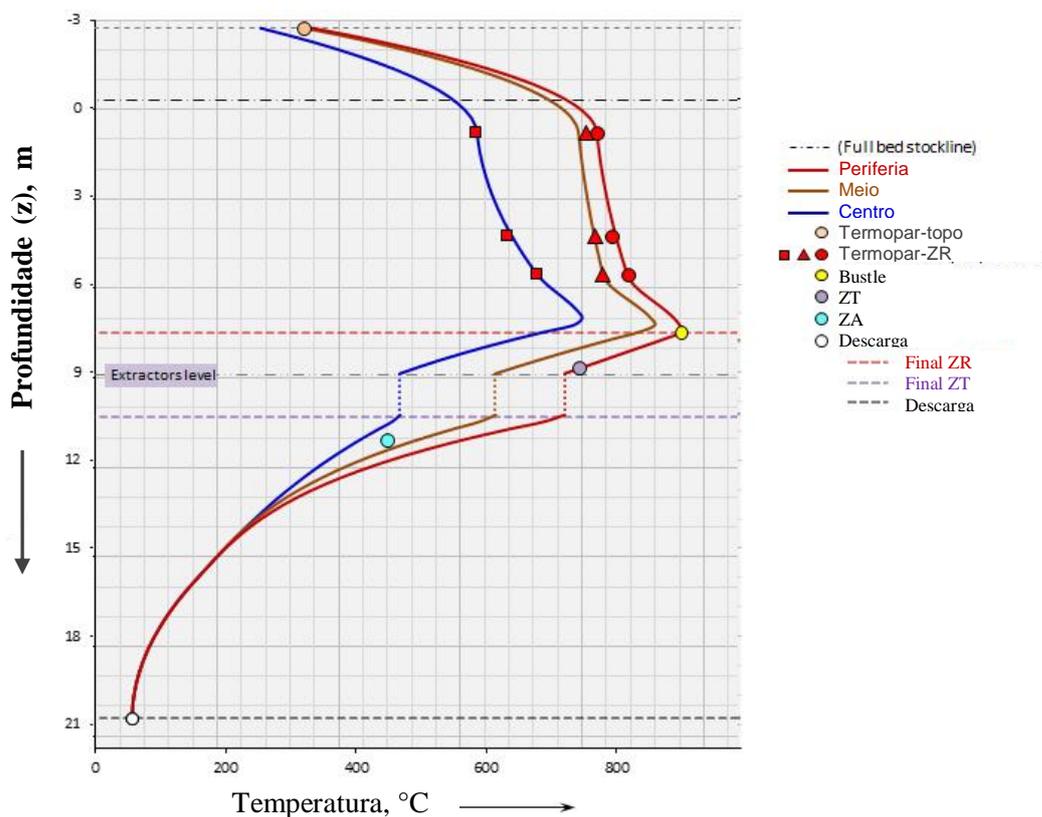


Figura 81 – Perfil de Temperatura estudo de caso A.

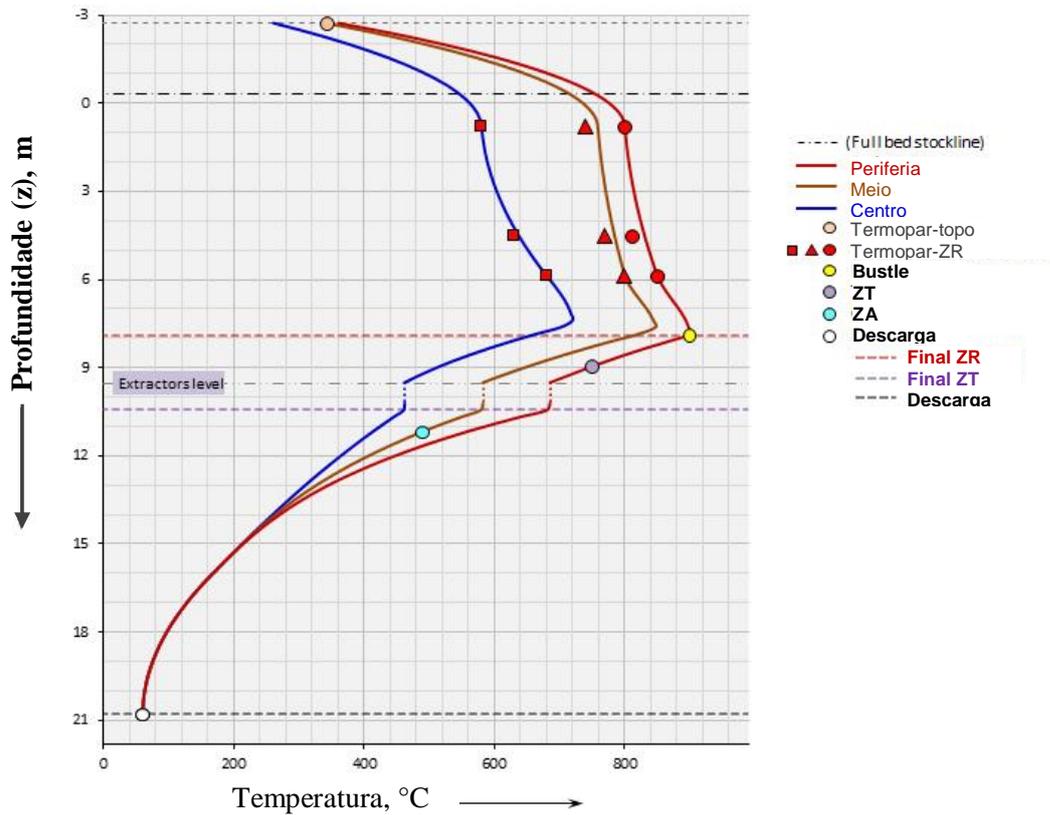


Figura 82 – Perfil de Temperatura estudo de caso B.

Continuando, o programa “METCARB” apresenta os perfis do poder de redução (f_R) e poder de carburização (f_C), para ambos os estudos de casos A e B nas **Figuras 83 e 84**. Expressas como: $f_R = (P_{CO} + P_{H_2}) / P_{total}$ e $f_C = (P_{CO} + P_{CH_4}) / P_{total}$

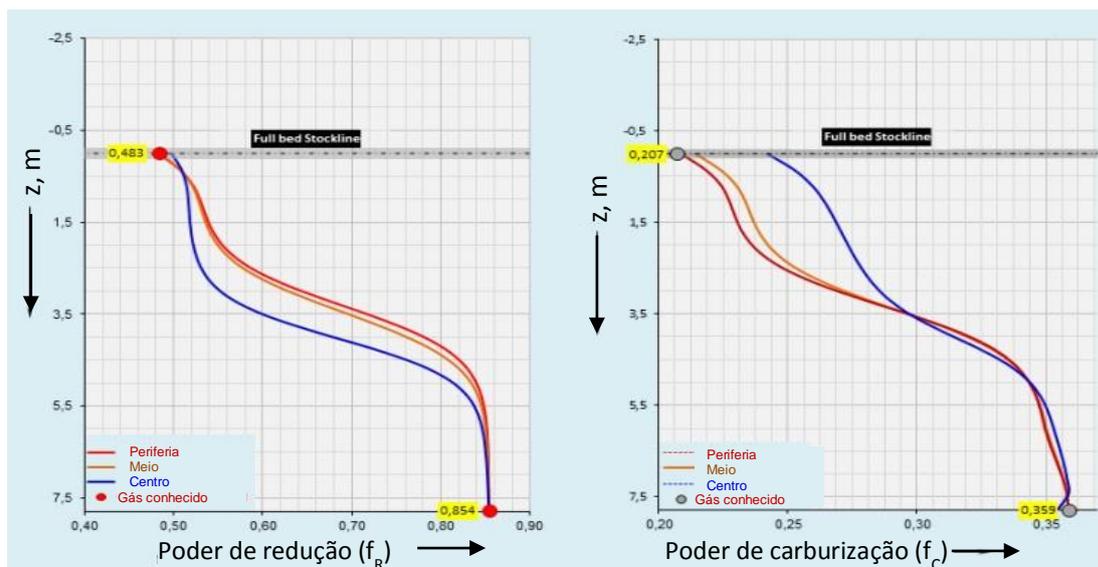


Figura 83 – Potencial de redução f_R (esquerda) e potencial de carburização f_C (direita) para o caso A.

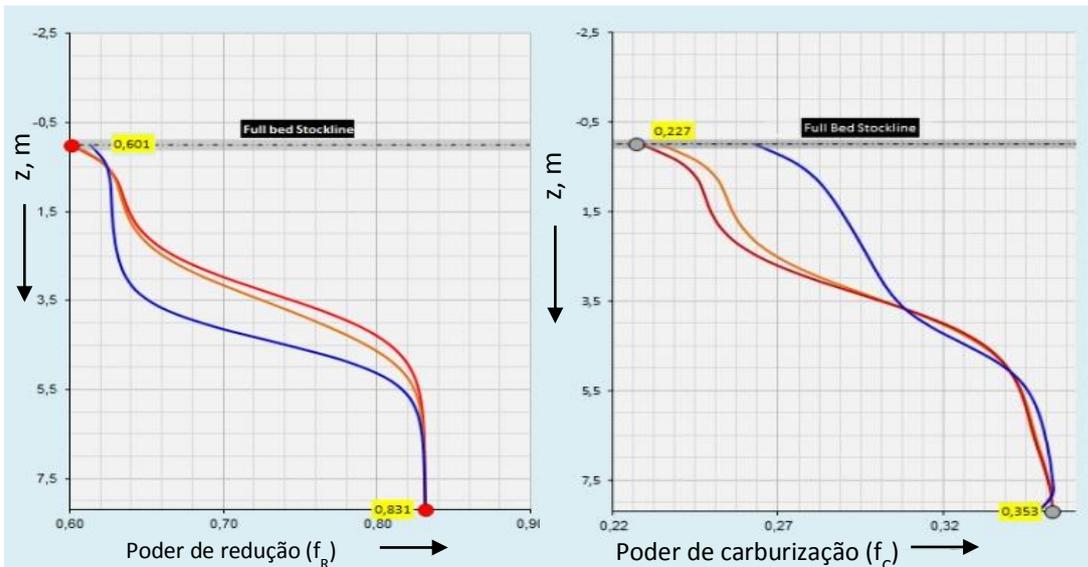


Figura 84 – Potencial de redução f_R (esquerda) e potencial de carburização f_C (direita) para o caso B.

As **Figuras 85 e 86** exemplificam para os fornos A e B, os seguintes três principais resultados (outputs): distribuições da temperatura e tempo de residência; perfis dos graus de redução e carburização do DRI. Estes resultados correspondentes às posições (periferia, médio e centro) de cada uma das zonas (RZ, TZ e CZ) do forno.

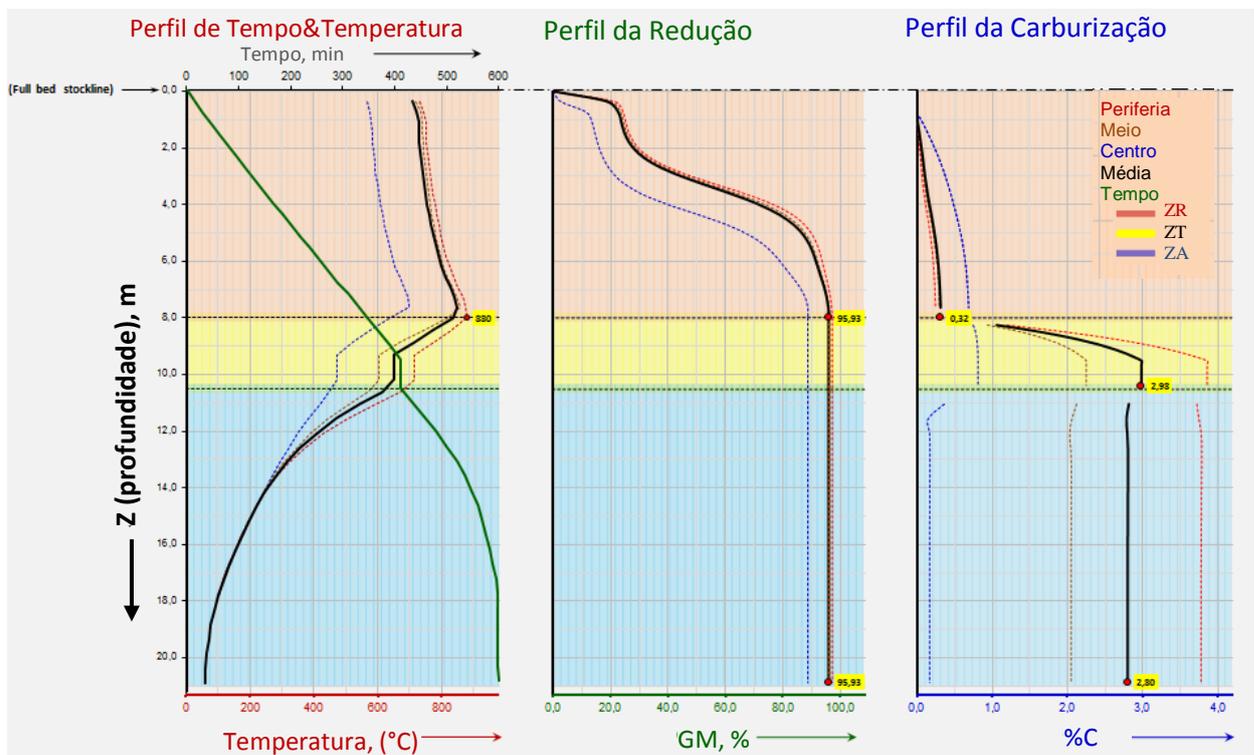


Figura 85 – Resultados do programa METCARB para o caso A.

Para os dois estudos dos casos A e B, os valores de metalização e carburização, que o programa “METCARB” alcançou nas subzonas (periferia e centro) revelaram-se heterogêneas como indicadas na **Tabela 26**

Tabela 26 – Valores de metalização e carburização nas subzonas

	Case A	Case B
Metalização do DRI descarregado		
Periferia	97.2%	95.3%
Centro	88.7%	84.15%
Carburização do DRI descarregado		
Periferia	3.7%	2.8%
Centro	0.2%	0.7%

A carburização média do DRI obtido nas fronteiras entre as zonas (ZR, ZT e ZA) através do programa METCARB são os seguintes valores, indicados na **Tabela 27**.

Tabela 27 – Carburização média obtida na fronteira das zonas

	Case A	Case B
METCARB		
ZR-ZT limite	0.40%	0.60%
ZT-ZA limite	2.97%	2.90%
ZA descarga	2.80%	2.33%

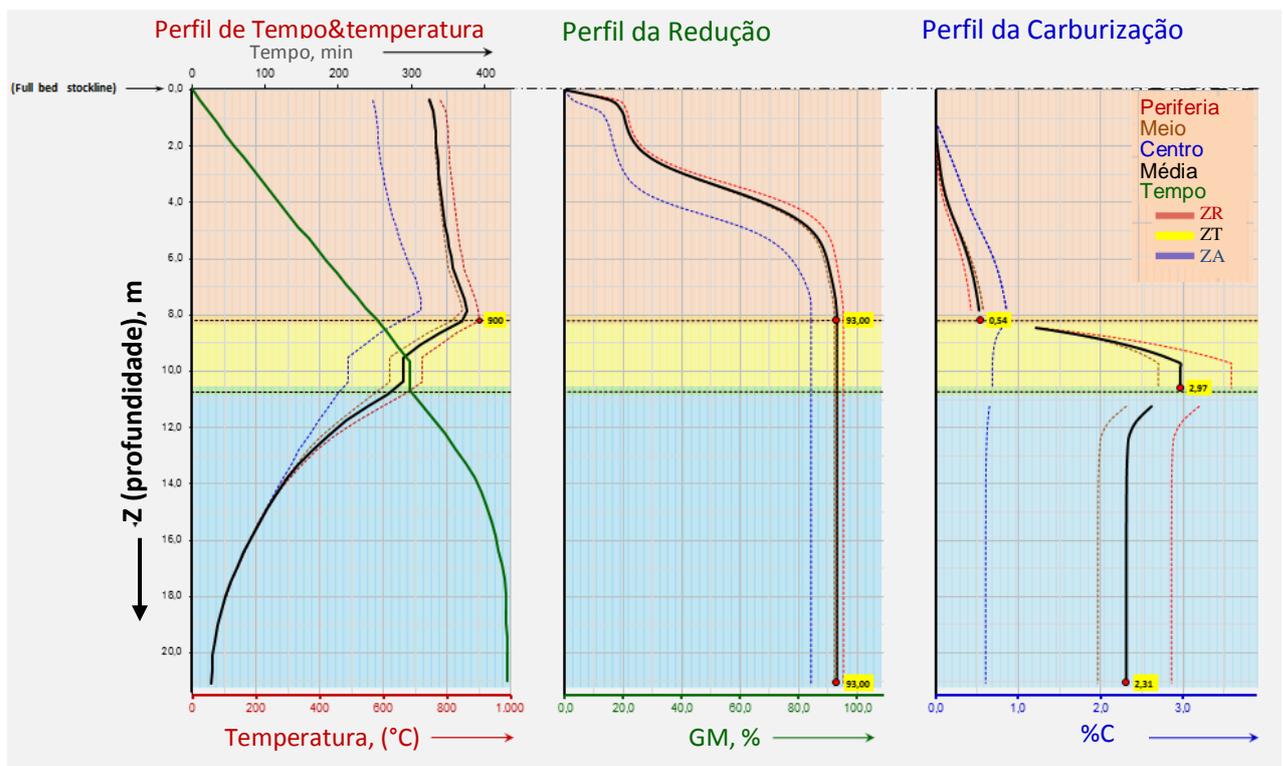


Figura 86 – Resultados do programa METCARB para o caso B.

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 28**.

Tabela 28 – Valores dos resultados (%GM, %C) modelado vs Industrial

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

6. Conclusões

Com base nos resultados alcançados, foram possíveis as seguintes considerações e conclusões:

1. Sobre os estudos experimentais e de modelamento realizados neste trabalho, foram considerados:
 - a) O reator de cuba formado por três zonas internas: a superior - Zona de Redução (ZR), a intermediária - Zona de Transição (ZT); e a inferior - Zona de Arrefecimento (ZA);
 - b) Adotou-se, ao longo da altura, um seccionamento transversal, definindo as regiões periférica, média e central do forno;
 - c) As pelotas RD, os gases empregados e todos os demais parâmetros utilizados refletiram bancos de dados típicos de processos industriais;
 - d) O modelo METCARB foi concebido para, além da geração dos “outputs” cinéticos de metalização e carburização, também na determinação dos perfis de temperatura e tempos de residência ao longo de toda altura do forno;

2. Termodinamicamente verificou-se que o principal agente carburizante do ferro metálico, nas temperaturas acima de 450° C, é o CH₄, enquanto nas temperaturas abaixo desta fronteira, o CO se tornou o veículo predominante da carburização;

3. Em relação à Zona de Redução (ZR), foi possível concluir:
 - a) Equações cinéticas experimentalmente obtidas:
 - a.1) Redução:

$$GR = B [1 - e^{-t/\tau}]$$

Onde:

$$\begin{cases} B = (af_R + b) [1 - e^{-(\theta - \theta_0)/\Xi}] \\ \tau = 10^6 (cf_R + d) / \theta^2 \end{cases}$$

Sendo:

θ – Temperatura em °C;

B, τ – fatores dependentes da composição do gás e da temperatura, $f(f_R, T)$;

f_R – poder de redução;

θ_0, a, b, c, d e Ξ – coeficientes experimentais.

a.2) Carburização do DRI:

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

Onde:

$$\begin{cases} A = \exp\{ \alpha (\alpha_\alpha f_c + \beta_\alpha) \times 10^3 / T + \beta \} \\ t_{inc} = \{ m \times 10^3 / T + n \} / f_c \\ \tau = Cte \end{cases}$$

Sendo:

T – temperatura em K;

t – tempo;

f_c – poder de carburização

A, t_{inc} – fatores da carburização dependentes da temperatura e do poder de carburização;

$\alpha, \alpha_\alpha, \beta, \beta_\alpha, m$ e n – coeficientes experimentais;

- b) Formado o ferro metálico, a carburização ocorria simultaneamente com a redução dos óxidos de ferro e que, dependendo da temperatura e composição dos gases, poderia também ocorrer a precipitação de finos de carbono, cuja equação cinética proposta é:

$$C = K_g (t - t_{incub})$$

Sendo:

C – variação relativa de massa devido à formação de carbono no tempo t (% peso).

kg – coeficiente de transferência de massa (% peso/tempo).

t – tempo de reação (minutos).

t_{incub} – tempo necessário para o início da precipitação de carbono (minutos).

4. Em relação à Zona de Transição (ZT), foi possível concluir:

- a) Não haver praticamente progresso do grau de redução ao longo da mesma;
- b) Nas regiões dos “extratores” presentes nesta zona, o tempo de residência foi considerado nulo para o DRI;
- c) Para efeito experimental e de modelamento, o gás nas regiões periférica e média foi considerado ser unicamente o Gás Natural (GN). Na região central considerou-se apenas a presença do Off-Take-Gás (OTG);
- d) As equações cinéticas experimentais para a carburização do DRI pelo GN e o OTG, foram:

Gás Natural (região periférica e media da ZT)

$$(\%C)_t = Z \times t^n \times e^{-k/(f_c^{1/2}T)}$$

Onde:

$$n(\theta) = n_0 + (1 - n_0) \times \text{tgh}\{(\theta - \theta_0)/\sigma\}$$

Sendo:

T, θ – temperaturas expressados em K e °C

respectivamente,

t – tempo, h

n – expoente do tempo

Z, k, f_c , θ_0 , n_0 e σ – coeficientes da carburização na TZ,

Gás OTG (região central da ZT)

$$(\%C)_t = C_0 + \alpha(1 - e^{-\delta t})$$

Onde:

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

$$\delta = \text{cte}$$

Sendo:

C_0 – conteúdo de carbono no limite ZT-ZA

α_{mod} – f(composição do gás, T) parâmetro da carburização na ZA,

$\alpha_g, \Delta E, R$ – coeficientes,

5. Em relação à Zona de Resfriamento ou Arrefecimento (ZA) foi possível concluir:

- a) Para efeito experimental e de modelamento, a ZA considerou duas subzonas: a superior, situada acima do distribuidor interno do gás de resfriamento (banhada exclusivamente pelo OTG), e a inferior, mais extensa e localizada ao longo do distribuidor banhada pelo Mixed Gas (MxG);
- b) A equação cinética experimental obtida para a carburização nas regiões do OTG e do MxG foi:

$$(\%C)_t = C_0 + \alpha(1 - e^{-\delta t})$$

Onde:

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

$$\delta = \text{cte}$$

Sendo:

C_0 – conteúdo de carbono no limite TZ-CZ

α_{mod} – parâmetro da carburização na CZ, f(composição do gás, T)

$\alpha_g, \Delta E, R$ – coeficientes,

- c) A fim de evidenciar o efeito do vapor de água no MxG, as cinéticas experimentais, mostraram que o gás MxG úmido gerou uma queda aproximada na carburização de 11% em relação ao gás MxG seco;

6. Em relação ao Software METCARB, concebido a partir da aplicação das equações cinéticas geradas para cada uma das zonas do reator, foi utilizada a plataforma Excel e o ambiente VBA, e possível concluir:

- a) As simulações realizadas com o METCARB mostraram que na periferia da ZR foi gerado um DRI mais metalizado que na região do centro. Fenômeno oposto foi verificado com relação à carburização;
- b) Nas condições típicas da ZR, os valores médios para a carburização e a metalização obtidos com o modelo, no final desta zona, variaram entre 0,4 - 0,7% C, e 92% - 97%, respectivamente;
- c) Para os casos simulados na ZT, observou-se que enquanto as regiões periférica e média carburizavam mais intensamente, atingindo valores na faixa de 2,0 – 4,0% C, o DRI localizado na região do centro aumentava bem menos seu conteúdo de Carbono, ou seja, entre 0,5 e 1,0% C;
- d) As situações modeladas pelo METCARB na ZA mostraram: i) significativas descarburizações do DRI ao entrar na ZA, devido o contato com o gás OTG; ii) seguia-se a estabilização da carburização do DRI até seu descarregamento, em virtude essencialmente da presença do MxG e a diminuição da temperatura;
- e) Os valores médios de carburização do DRI obtidos pelas simulações, no final da ZA, ficaram na faixa de 2,0 a 3,0 % C para as condições experimentais utilizadas neste trabalho;

7. Em relação à validação do modelo METCARB, concluiu-se:

- a) Os valores médios de metalização obtidos através da aplicação do modelo computacional aos dois casos selecionados foram de 93,0% e 95,9%, mostrando uma boa concordância com os valores industriais correspondentes, ou seja, 92,2 e 94,8%, respectivamente;
- b) Os valores de carburização média do DRI, obtidos pelo METCARB nos limites entre as zonas internas do forno, e nos descarregamentos dos dois casos industriais considerados, foram:

Carburização Media	Case A	Case B
<i>METCARB</i>		
ZR-ZT limite	0,40%	0,60%
ZT-ZA limite	2,97%	2,90%
ZA Descarga	2,8%	2,33%
Industrial	2,67	2,29

A comparação entre os resultados industriais, de 2,67% e 2,29 %C, e os valores médios de carburização obtidos via o METCARB, de 2,8 % e 2,33 %C, mostraram uma excelente conformidade, validando plenamente o software concebido. Desta forma, o METCARB adquire excelente potencial para ser utilizado, além de modelo simulador, também como valioso instrumento de controle para as operações de fabricação de ferro esponja em fornos de cuba.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Os seguintes pontos merecem ser registrados como indicativos para a continuidade deste estudo:

1. Gerar bancos de dados de parâmetros cinéticos, considerando outros tipos de pelotas RD;
2. Consolidar estudos sobre o efeito do vapor de água na carburização do DRI, principalmente na zona de Arrefecimento – ZA;
3. Colocar o modelo METCARB em plataforma computacional com maior potencialidade e agilidade (R, C++), a fim de agregar o METCARB a outros modelos desenvolvidos pelo Grupo de Siderurgia da PUC-Rio (VIU, Geração de OTG, etc.);
4. Aprofundar a fenomenologia de carburização, no sentido de caracterizar os diferentes tipos de carbono presentes na estrutura do DRI (Fe_3C , C solubilizado e C livre).

8. Bibliografia

1. STEVENSON, R.L.; SMAILER, R.M.; Eds., Direct Reduced Iron – Technology and Economics of Produced and Use, ISS, 1980, pp. 109.
2. TAYLOR, C.R.; CUSTER, C.C.; Eds., Electric Furnace Steelmaking, ISS, 1985, pp. 124.
3. World Steel Association. Disponível em: www.worldsteel.org. Acesso em Outubro 2014.
4. MIDREX. 2014 World Direct Reduction Statistic. Disponível em: <http://www.midrex.com>, acesso em Novembro 2014.
5. KOBAYASHI, I. et al. ; Direct Ironmaking Process using fine Ore and Coal, ASIA STEEL 200, vol. B, 2000, pp. 132.
6. TANIGAKI, Y.; KOBAYASHI, I. New ironmaking technology and Environmental Contribution, ICSS, 2000, pp. 55.
7. SHARMA, T. ISIJ International, 34, 1994, pp. 960 - 963.
8. CHEELEY, ROB. Gasification and the Midrex Direct Reduction Process. Gasification Technologies Conference, San Francisco, California, USA, October 1999.
9. PANTKE, HEINZ; QUEENS, CHRISTIAN. Requisitos de calidad relacionados con el fierro-esponja para la producción de acero. Seminario de Reducción Directa, ILAFA, 1975, pp. 517 - 533.
10. ANDERSON, SARA, H. Educated Use of DRI/HBI: EAF energy efficiency and Yield. Direct from Midrex 3rd Quarter, 2002, pp. 3 - 7.
11. DRESSEL, G.L. Use of DRI in EAFs. ASM, October 1998 – January 1999, Part I – Part IV.
12. LULE, R.; LOPEZ, R.; CONEJO, A.; MORALES, R. Operational results during the melting of 100% DRI of high carbon/high metallization at IMEXSA. 58th Electric Furnace Conference-ISS, Orlando, November 2000.
13. MIDREX TECHNOLOGIES, INC. Site desenvolvido pela MIDREX. Disponível em: <http://www.midrex.com>, acessado em Junho de 2014.

14. ENERGIRON. High carbon DRI - The future for both captive and merchant DRI Plants. 11th Middle East Iron & Steel Conference, Dubai, December, 2007.
15. 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.
16. SZEKELY J., TAWIL E.L. The reduction of hematite pellets with carbon monoxide- hydrogen mixtures. Metallurgical transactions B, (vol 7B, 1976), pp. 490 - 492.
17. SZEKELY J, CHOUDHARY M, TAWIL E.L. On the reaction of solids with mixed gases, metallurgical transaction B, (vol 8B, 1975), pp. 103.
18. 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: Argentina Institute of Metallurgy, 2005. v1. pp. 39 - 46.
19. BASU S.N., GHOSH A.J. Iron steel Inst. 208, (1970), pp. 765 - 768.
20. MERAIB M, FRIEDRICHS H.A. Steel Res., 58, (1987), pp. 439 - 445.
21. TURKDOGAN E.T, VINTERS J.V. Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. Part I. Metallurgical Transactions B, (vol 5, Jan 1974), pp. 11 - 19.
22. TOWHIDI N, SZEKELY J. The influence of carbon deposition on the reduction kinetics of commercial grade hematite pellets with CO, H₂ and N₂. Metallurgical Transactions B, (Vol. 14B, September 1983), pp. 359 - 367.
23. MOTLAGH M. Catalytic activity of carbon-free iron. (ISM, Feb 2000), pp. 31 - 38.
24. RODRIGUES, D. Desenvolvimento de um modelo computacional de otimização e predição do valor de uso de pelotas de minério de ferro na rota redução direta – aciaria elétrica. Tese de Doutorado,

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC- Rio. Rio de Janeiro, 2007.

25. 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), pp. 8.
26. 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), pp. 62-65.
27. D'ABREU J.C., KOHLER H.M., TANURE L, SOUZA C, ESPINOZA M. "Contribuição à simulação matemática do processo de redução direta em fornos de cuba". (55th ABM Annual Congress, Rio de Janeiro, July 2000), pp. 7.
28. D'ABREU J.C., Reduccion Directa: Fenomenologia y Cinética de Reducción 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, Peru.
29. D'ABREU J.C., KOHLER H.M., OTAVIANO M.M., FALERO, E.T., Simultaneous Metallization and DRI Carburization Kinetics in DR Shaft Furnace, AISTech/ICSTI – 2015 Congress, May 4 to 7, 2015, Cleveland, USA.
30. BARRÓN M.A.; GONZÁLEZ J. Análisis de la carburación del hierro de reducción directa con CO mediante modelamiento matemático. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. 2003.
31. CONEJO, N.A. Conversion of Hematite to Iron Carbides by Gas Phase Carbidity. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Metallurgical and Materials Engineering. Colorado School of Mines. 1995.
32. CONEJO, N.A.; LOPEZ J.; MARTINS G.P. Phase Stability and Kinetics of Gas Phase Conversion of Hematite to Cementite. Department of Metallurgy and Mechanics, Colorado School of Mines. 1998

33. WHITTEN, GILBERT. Hot Transport – Midrex Style. Direct from Midrex 3rd Quarter, 1998, pp. 3 - 5.
34. LU Q.; JIANG W.F.; LU C.X.; ZHAO L.G.; YIN H.S.; LANG J.F. Carbonizing Mechanism and Carbon Distribution Behavior During Direct Reduction in Shaft Furnace. Ironmaking and Steelmaking. 1999. 26v.
35. KEMPKEN, J.; KLEINSCHMIDT, G.; SCHMALE, K. Short route – Long term success: Integrated mini-mill solutions by Midrex and SMS DEMAG. Archives of Metallurgy and Materials, Krótka Linia Technologiczna, Vol. 53, 2008, pp. 331-336.
36. MONDAL, K.; LORETHOVA H.; HIPPO E.; WILTOWSKI T.; LALVANI S.B. Reduction of Iron Oxide in Carbon Monoxide Atmosphere-- Reaction Controlled Kinetics. Fuel Processing Technology, 2004. 84v. pp. 1-13.
37. OTAVIANO M. M. Estudo Fenomenológico da Deposição de Carbono no Ferro Esponja Produzido a Partir de Pelotas de Minério de Ferro. Universidade Federal de ouro preto. 2003.
38. NARKIEWICZ, U.; ARABCZYK, W.; KONICKI, W. Studies of the Kinetics of methane decomposition on the nanocrystalline iron to carbon deposition formation. Rev. Adv. Material Science 8, 2004, pp. 53-58.
39. SELAN, M. LEHRHOFER, J.; FRIEDRICH, K. Sponge iron: economic, ecological, technical and process-specific aspects. Journal of Power Source, Vol. 61, 1996, pp. 247- 253.
40. TENNIES, W.; METIUS, G.; KOPFLE, J. Direct Reduction Technology for the New Millennium. 4th European Coke and Ironmaking Congress, Paris, June 2000, pp. 60 - 65.
41. VAKHSHOURI, K.; MOTAMED HASHEMI, M. Simulation study of radial heat and mass transfer inside a fixed bed catalytic reactor. World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol. 34, 2007, pp. 180 -187.
42. YIN, R. Thermodynamic roles of metallic elements in carburization and metal dusting. Oxidation of Metals, Vol. 61, Nro 314, 2004, pp. 323 - 337.

43. GRABKE, HANS. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. *Material in Technologies*, Vol. 36, Nro 6, 2002, pp. 297 - 305.
44. CONEJO, A. N.; MARTINS, G. P. Equilibrium reactor performance analysis for production of iron carbide. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 26, Nro 2, 1999, pp. 111 - 116.
45. RODRIGUEZ, R.A.D.; CONEJO, A.; BEDOLLA, E. Kinetics of reduction of Fe_2O_3 particles with H_2 -CO mixtures at low temperatures. 61st Ironmaking Conference – ISS, Nashville, March 2002.
46. LU, Q.; JIANG, W.; LU, C.; ZHAO, L. Carbonizing mechanism and carbon distribution behavior during direct reduction in shaft furnace. *Ironmaking and steelmaking*, Vol. 26, Nro 2, 1999, pp. 122 - 126.
47. IGUCHI, YOSHIKI; ENDO, SATOSHI. Reactions, Coalescence of reduced iron particles, and liberation of carbon particles in carbon composite iron ore pellets. *ISIJ International*, Vol.44, Nro 12, 2004, pp. 1999 - 2007.
48. PIOTROWSKI, K; MONDAL, K; WILTOWSKI, T. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wustite. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 131, 2007, pp. 73 - 82.
49. IGUCHI, Y.; SAWAI, S.; OHIWA, K. Kinetics of carbide formation from reduced iron in CO - H_2 - H_2S mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 32B, December 2001, pp. 1161 - 1170.
50. OSTROVSKI O.; ZHANG, G. Reduction and carburization of metal oxides by methane containing gas. *American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 52, Nro 1, 2006, pp. 300 - 310.
51. ZHANG, J.; OSTROVSKI, O. Iron ore reduction/cementation: experimental results and kinetic modelling. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 29, Nro 1, 2002, pp. 15 - 21.
52. TURKDOGAN E.T.; VINTERS, J.V. Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. Part I. Carbon deposition in H_2 -Co mixtures. *Metallurgical Transactions*, Vol. 5, January 1974, pp. 11 - 19.
53. DONSKOL, E.; Mc ELWAIN, D.; WIBBERLEY, L. Estimation and modeling of parameters for direct reduction in iron ore/coal

- composites: Part II. Kinetic Parameters. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 34B, April 2003, pp. 255 - 266.
54. MOTLAGH, M. Effect of gas flow on simultaneous carburization and reduction of iron ore. Ironmaking and Steelmaking, Vol. 21, Nro 4, 1994, pp. 297 - 302.
 55. BONALDE, A; HENRIQUEZ, A; MANRIQUE, M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen – carbon monoxide mixtures as reducing agent. ISIJ International, Vol. 45, Nro 9, 2005, pp. 1255 - 1260.
 56. PARISI, D.; LABORDE, M. Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore. Chemical Engineering Journal, 104, 2004, pp. 35 - 43.
 57. VALIPOUR, M. S. Mathematical modeling of a non-catalytic gas-solid reaction: Hematite pellet reduction with syngas. Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 16, Nro 2, 2009, pp. 108 - 124.
 58. TOWHIDI, NASSER. Influence of direct reduction condition of hematite pellets with H₂/CO on the oxidation behavior of DRI in Air. Steel Research, Vol. 74, Nro 10, 2003, pp. 595 - 600.
 59. AZEVEDO, F; GUDENAU, H. Estudo da influência da pressão na redução com H₂ e CO. 43º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, Outubro 1988, pp. 378 - 383.
 60. FEINMAN JEROME; MAC RAE, DONALD. Direct Reduced Iron, Technology and Economics of Production and Use.
 61. ROSENQVIST, TERKEL. Principles of extractive metallurgy. Second edition. McGraw-Hill, 1983.
 62. PIOTROWSKI, K; MONDAL, K; WILTOWSKI, T. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wustite. Chemical Engineering Journal, Vol. 131, 2007, pp. 73 - 82.
 63. CONEJO, A.; LOPEZ, J.; MARTINS, G. Phase stability and kinetics of gas-phase conversion of hematite to cementite. ICSTI/Ironmaking conference proceedings, 1998, pp. 847 - 859.
 64. CARPIO V. J. Carburização de ferro esponja na zona de redução de um forno de cuba. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC- Rio. Rio de Janeiro, 2005.

65. file:///C:/Users/User/Downloads/Siderurgia_no_Brasil_.pdf, pp. 17 - 18.
66. www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/geesp/file/docs/publicacao/nacional/2_comunicacao_nacional/rr/processos_industriais/brasil_mcti_ferro_aco.pdf, pp. 19 - 20.