

4

Modelamento cinético da zona de redução de reatores de cuba

Importantes estudos sobre a cinética de redução e carburização de minérios de ferro, envolvendo a modelagem cinética dos processos, foram realizados no grupo de siderurgia da PUC-Rio ^(52,54). Nesses trabalhos, empregando pelotas da Samarco Mineração S/A, foram realizadas experiências laboratoriais considerando condições reinantes na zona de redução de um forno de cuba. A partir dos resultados experimentais do trabalho sobre a redução de pelotas RD nas condições de topo e sopro de um forno de cuba ⁽⁵⁴⁾, foi proposto um modelo matemático semi-empírico, baseado no princípio de superposição simultânea, pois envolve a redução e formação de carbono.

4.1.

Materiais utilizados na zona de redução (ZR)

As amostras utilizadas na zona de redução (ZR) corresponderam a um tipo de pelota para redução direta Midrex, com granulométrica de 50% na faixa de - 16,0 mm +12,5mm e 50% na faixa de -12,5 mm + 10,0 mm. A **tabela 9** apresenta a composição química da amostra utilizada na zona de redução.

Tabela 9 – Composição química da amostra utilizada nas experiências de carburização na zona de redução.

Composição química da amostra, PDR-MX, (base seca), (%)			
Fe _T	68,11	S	0,003
FeO	0,10	Cu	0,004
SiO ₂	1,17	K ₂ O	0,008
Al ₂ O ₃	0,41	Na ₂ O	0,030
CaO	0,66	Mn	0,032
MgO	0,24	TiO ₂	0,032
Cr	0,007	V	0,002
Zn	0,004	C	< 0,001

4.2.

Condições experimentais na zona de redução (ZR)

Nos ensaios da zona de redução, utilizou-se 2 000 g de pelotas de minério de ferro as quais foram carregadas dentro de uma retorta, a qual foi posteriormente inserida num forno elétrico, e este acoplado a uma balança termogravimétrica. A amostra era aquecida com nitrogênio até a temperatura desejada, quando eram iniciadas as reações em condições isotérmicas. Finalizados os ensaios, as amostras reduzidas eram resfriadas em nitrogênio. Após cada ensaio realizava-se a análise química da amostra, pelo método da combustão e do ácido clorídrico, visando determinar o carbono total, o carbono livre e o cementítico nas pelotas reduzidas.

As experiências iniciais realizadas com as condições da zona de redução mostraram que a vazão crítica de redução foi de 40 NL/min. A partir daí foram consideradas duas vazões para avaliar seu impacto sobre a carburização, ou seja, 60 e 90 NL/min. Os demais parâmetros experimentais na zona de redução foram: 1,2 e 2,5 atm de pressão absoluta e a fração carburante, $(p_{CO}+p_{CH_4}) / p_{Total}$, de 0,23 (gás de topo) e 0,37 (gás de sopro), nas temperaturas de 500 e 900 °C. A **tabela 10** resume as condições experimentais que foram utilizadas na zona de redução.

Tabela 10 – Condições experimentais na zona de redução (ZR).

Massa, (g)	2 000 (pelotas comerciais RD).		
Faixa granulométrica, (mm)	-16 + 12,5 (50%) ; -12,5 + 10 (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 e 900		
Tempo, (h)	0,9 ; 1,8 ; 2,7 ; 3,6		
FATOR	Nível		
	Mínimo	Máximo	
Fator carburante $fc = (p_{CO} + p_{CH_4}) / P_T$	$fc = 0,23$ (para o gás de topo)	$fc = 0,37$ (para o gás de sopro)	
Pressão absoluta, (atm)	1,2	2,5	
Vazão, (NL/min)	60	90	

4.3.

Resultados obtidos na zona de redução (ZR)

O modelo matemático que governa a redução e carburização na zona de redução do forno de cuba é representado pela equação 57, como resultado do ajuste das curvas experimentais.

$$R_{\text{calc}} = B(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{eq. (57)}$$

onde:

R_{calc} : grau de redução (% em peso).

B : coeficiente de saturação de redução (% em peso).

t : tempo de reação (em minutos).

τ : parâmetro da escala temporal que é relacionado à taxa de reação no início do processo de redução.

Gráficos foram levantados com a aplicação do modelo matemático, mostrando que o grau de redução aumenta com o acréscimo da temperatura. A **figura 55** 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 56** mostra a influência da temperatura sob a redução nas experiências que utilizaram a composição gasosa semelhante a aquela existente nas regiões de topo ou próximas à linha de carga na zona de redução do forno. Como era de se esperar, a cinética de redução é bem mais pronunciada nas condições próximas à zona de injeção dos gases redutores.

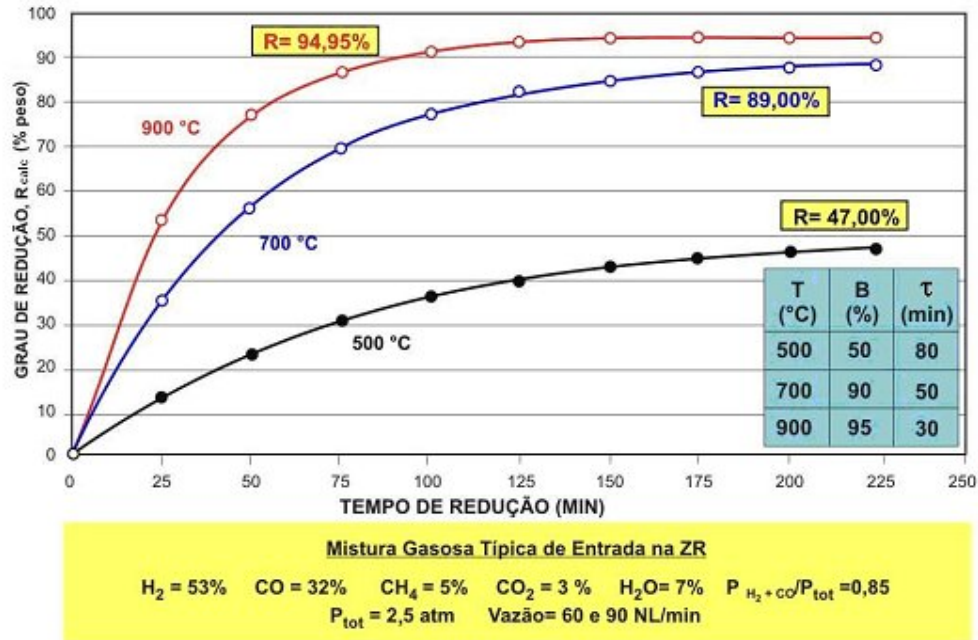


Figura 55 – Influência da temperatura no grau de redução de pelotas de minério de ferro sob condições de entrada na zona de redução do forno de cuba. ⁽⁵⁴⁾

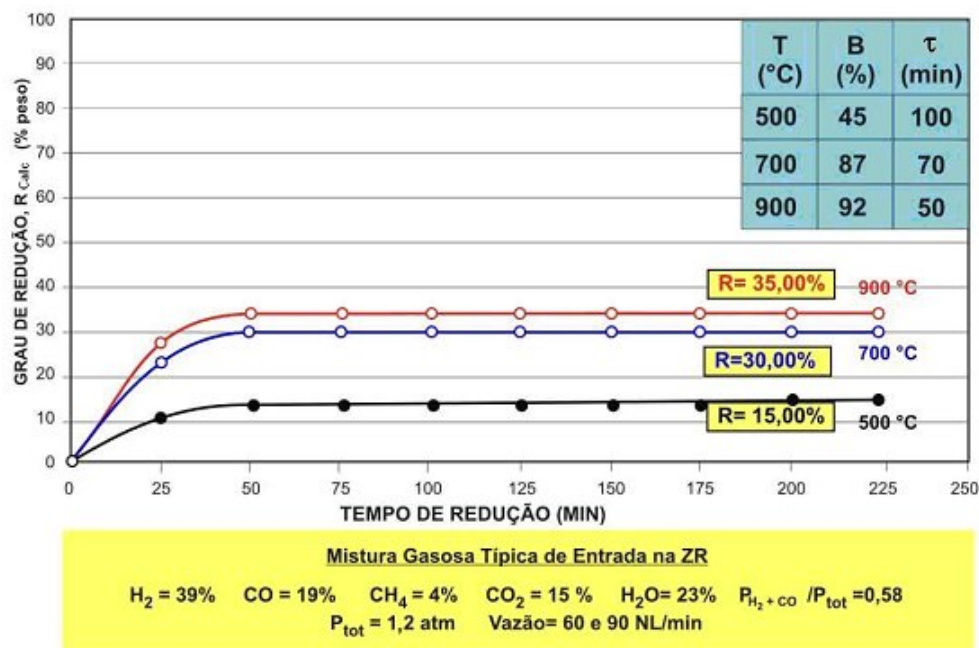


Figura 56 – Influência da temperatura no grau de redução de pelotas de minério de ferro sob condições de gás de topo na zona de redução do forno de cuba. ⁽⁵⁴⁾

A **figura 57** mostra o grau de redução em função do tempo para a experiência realizada em 900°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.

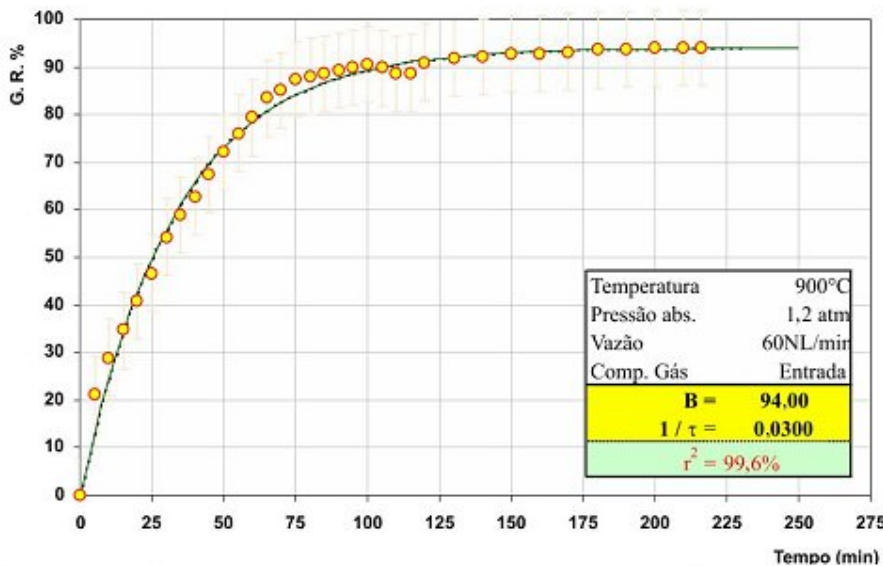


Figura 57 – Grau de redução em função do tempo para 900°C e um poder redutor de 0,85. ⁽⁵⁴⁾

O autor ⁽⁵⁴⁾ também realizou experiências na temperatura de 700°C e com o mesmo poder redutor, 0,85, encontrando uma curva com um comportamento crescente no início da redução e decrescente no período final, como mostrado na **figura 58**. 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:

$$C = K_g (t - t_{\text{incub}}) \quad \text{eq. (58)}$$

onde :

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

K_g : coeficiente de transferência de massa (% em peso/t).

t : tempo de reação (em minutos).

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

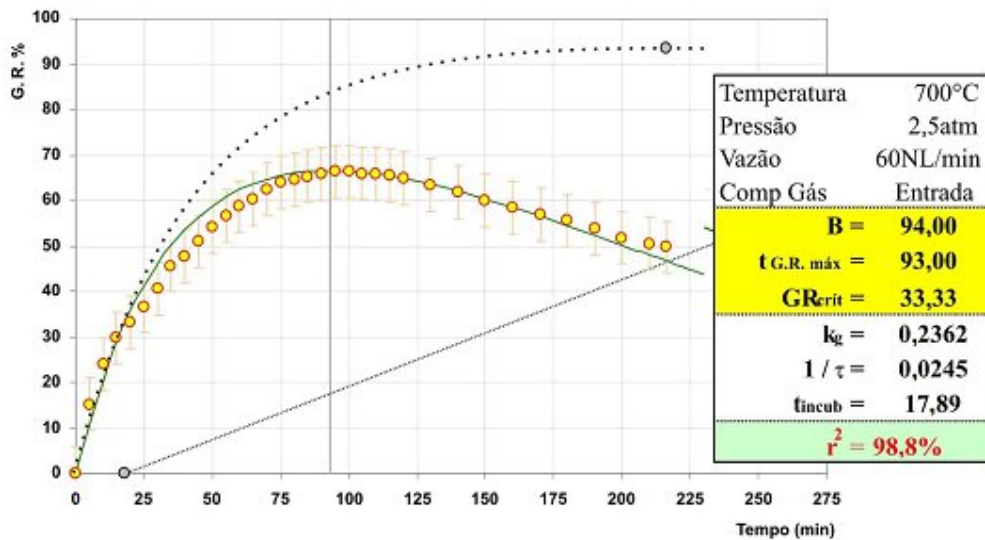


Figura 58 – Grau de redução em função do tempo para 700°C e um poder redutor de 0,85. ⁽⁵⁴⁾. A linha pontilhada representa a remoção de oxigênio, a reta contínua a carburização e a linha que se ajusta aos pontos experimentais a diferença.

Foi evidenciado, 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:

$$G.R. = R_{calc} - C \quad \text{eq. (59)}$$

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).

No trabalho envolvendo a cinética de carburização de ferro esponja na zona de redução de um forno de cuba ⁽⁵²⁾, foi proposto um modelo matemático baseado nos resultados das experiências laboratoriais. Com o referido modelo, eq.(60), levantaram o gráfico da **figura 59**, e na análise desta figura verificamos que maior quantidade de deposição de carbono aconteceu na temperatura de 500°C.

$$\% C = A \left[1 - e^{-\frac{(t - t_{inc})}{\tau}} \right] \quad \text{eq. (60)}$$

% C : percentual de carbono depositado no ferro esponja (% em peso).

A : coeficiente de saturação do processo de carburização (% em peso).

t : tempo de ensaio (em horas).

t_{inc} : tempo de incubação para a formação dos sítios ativos de ferro, capazes de adsorver carbono (em horas).

τ : fator de escala temporal (em horas).

A referida eq. (60) é uma equação básica de um modelo cinético de primeira ordem, resultando de :

$$d(\%C) / dt^* = A - (\%C)$$

onde t^* é um tempo normalizado definido como:

$$t^* = (t - t_{inc}) / \tau$$

na integração da diferencial $d(\%C)/dt$ com respeito ao tempo obtém-se:

$$(\%C) = A [1 - e^{-t^*}]$$

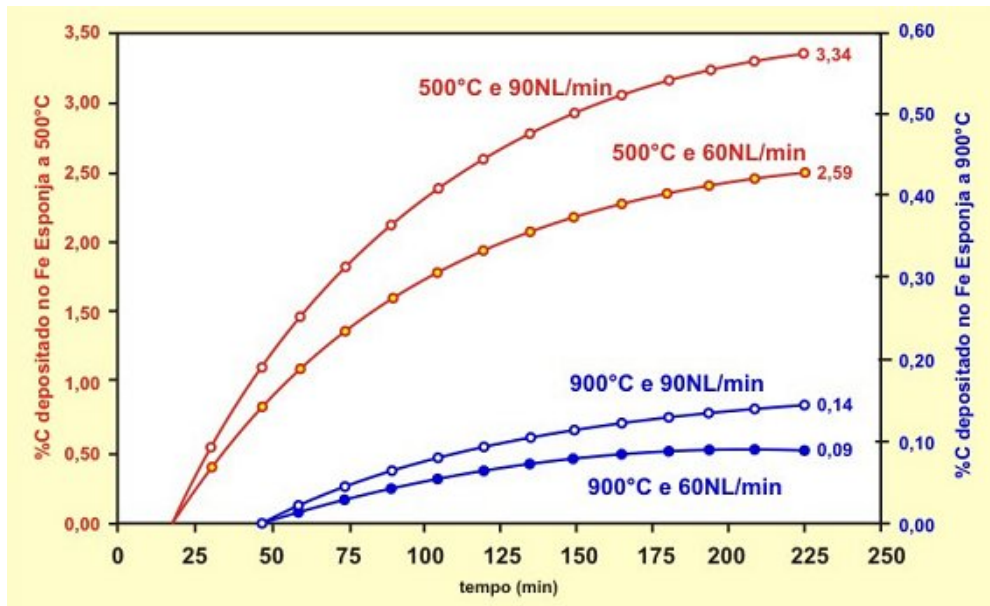


Figura 59 – Deposição de carbono em função da temperatura e da vazão gasosa. ⁽⁵²⁾

As evidências mostradas na **figura 59** e na **tabela 11** indicam que a carburização do ferro metálico é insignificante para temperaturas de 900°C e que o aumento da vazão gasosa favorece à carburização.

Finalmente, pelos 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 resfriamento 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 encontra-se na forma austenítica (Fe- γ) devido a que este é cataliticamente inativa. Por outro lado, isto não ocorre a temperaturas da ordem de 500°C, pois a estrutura cristalina do ferro metálico é predominantemente ferrítica (Fe- α) apresentando um comportamento cataliticamente ativo sobre a carburização.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos encontrados na carburização de ferro esponja na zona de redução de um forno de cuba. ⁽⁵²⁾

<i>Parâmetros Cinéticos na ZR</i>	<i>Valor encontrado</i>
τ	1,32 h
t_{inc} a 500°C	0,30 h
t_{inc} a 900°C	0,80 h
A para Q = 60 NL/min e T = 500°C	2,7 %
A para Q = 90 NL/min e T = 500°C	3,6 %
A para Q = 60 NL/min e T = 900°C	0,10 %
A para Q = 90 NL/min e T = 900°C	0,16 %