# 6 Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo são reportados os resultados obtidos nas experiências realizadas visando o modelamento do processo de carburização do DRI no forno de cuba. Inicialmente se apresentará o modelamento da carburização do DRI na zona de transição, e na seqüência, os resultados do modelamento na zona de resfriamento.

#### 6.1. Apresentação e discussão dos resultados obtidos na carburização na zona de transição (ZT)

A **tabela 20** mostra os resultados da análise química feita no DRI após as experiências de carburização na zona de transição. A análise de carbono total foi realizada no forno LECO. Também, a referida tabela contem a seqüência experimental pela qual passou a amostra de pelotas em cada experimento, ou seja, as condições experimentais na zona de redução e na zona de transição, sendo elas: temperatura, tempo, composição e vazão gasosa.

	E	XPERI	MENTOS	DECA	RBURIZ	<b>AÇÃO</b>						
Zor	na de R	eduçã	o : ZR	Zo	ona de	Transiçã	o : ZT		ANÁ	LISE QUÍN	/ICA : ZT	, %
Temp	tempo	Gas	Vazão	Temp	tempo	Gas	Vazão					
°C	h		NL/min	°C	h		NL/min	C <sub>Total</sub>	<b>Fe</b> <sub>Met</sub>	Fe <sub>Total</sub>	FeO	Metalização
					0.2			0.053	91.28	94.18	2.83	96.92
					0.5			0.063	89.11	96.03	5.51	92.79
					0.6			0.051	86.77	93.23	6.71	93.07
				200	0.0			0.009	90.06	94.21	4.23	95.60
				300	0.0			0.063	90.15	94.95	4.52	94.94
					0.9			0.064	88.93	93.82	5.34	94.78
					1 1			0.016	90.19	95.00	4.26	94.94
					1.1			0.009	88.87	93.60	4.42	94.95
					0.2			0.257	85.84	92.55	7.97	92.76
					0.5			0.442	84.72	92.05	9.35	92.04
900	1.8	RG	90		0.6	NG	11.7	0.527	88.78	94.01	5.76	94.44
			600	0.0			0.294	89.84	93.91	4.03	95.67	
				000	0.9			0.906	90.95	93.28	0.76	97.51
					0.0			0.083	92.17	95.38	3.00	96.63
					11			3.040	89.72	91.66	1.59	97.88
								0.117	88.43	93.76	6.43	94.31
					0.3			3.884	86.06	90.38	4.85	95.23
					0.6			8.663	82.61	86.36	4.18	95.65
				850	0.9			11.930	80.65	88.11	3.90	91.53
					0.0			11.640	81.66	86.81	1.59	94.04
					1.1			13.720	81.34	82.16	0.12	99.01
								16.590	80.61	85.84	4.64	93.91
				300				0.486	92.93	94.90	1.35	97.91
								0.298	92.97	95.53	2.55	97.32
900	3.6	RG	90	600	1.1	NG	11.7	0.028	89.34	94.37	5.39	94.67
	0.0					1.1 NG		1.363	88.07	93.07	5.61	94.63
				850				13.700	79.76	81.95	2.38	97.33
								15.080	79.79	82.33	2.38	96.91

Tabela 20 – Análise química de carbono total nas pelotas após as experiências de carburização na zona de transição.

#### 6.1.1. Análise cinética na ZT

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

$$\mathbf{r}_{o} = \mathrm{SJ}(\mathrm{T}) \, \mathrm{t}^{\mathrm{m}} \qquad \qquad \mathrm{eq.} \, (61)$$

como,

então,

$$C = \int_{0}^{t} SJ(T) t^{m} dt \qquad eq. (63)$$

onde:

- $r_0$ : taxa de carburização, em moles de C x h<sup>-1</sup>.
- S : área superficial do DRI sob carburização, em  $m^2$ .
- J : fluxo mássico das espécies carburizantes, por área, para a superfície do DRI, em moles de C x m<sup>-2</sup> x t<sup>-1</sup>.
- C : carburização de DRI para um certo tempo t, em mol C.
- t : tempo de carburização na zona de transição, em horas, normalizado.

A eq.(63) vale para tempos maiores ou iguais a zero. Para t = 0 evidentemente C = 0 quando a integral vale zero, correspondendo a uma carburização nula na zona de transição.

Integrando a eq. (63) temos:

$$C = \frac{SJ(T)}{m+1} t^{m+1} eq. (64)$$

Referenciando a carburização molar C como um percentual de carbono no DRI, temos:

$$(%C) = \{(P*SJ) / (m+1)\} \times t^{m+1}$$
 eq. (65)

onde:

- %C: percentual de carburização no DRI para um certo tempo à uma temperatura.
- P\* : fator pré-exponencial dos parâmetros de carburização ou fator de proporcionalidade que converte o conteúdo molar de carbono da pelota em percentagem mássico de carbono, o qual depende do peso do DRI após carburização.

Assumindo que o termo  $\{P*SJ/(m+1)\}\$  da eq. (65) seja expresso segundo o formalismo de Arrhenius, vem:

$$\{ (P*SJ) / (m+1) \} = C_0 = Z e^{-k/T} \implies (\%C) = Z e^{-k/T} t^n$$
 eq. (66)

onde:

Co: percentual referencial de carbono

Z : fator de freqüência, 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, para m+1 = n  $\in [0,5; 1]$ 

R : constante universal dos gases, em Joule x mole <sup>-1</sup> x Kelvin <sup>-1</sup>.



Figura 69 – Variação do carbono total no DRI em função da temperatura e do tempo para as condições experimentais na zona de transição.

Na **figura 69** são mostrados 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 de 300 a 850<sup>o</sup>C de acordo com a eq. (66). Baseado nesses dados foi possível concluir que o maior teor de carbono foi obtido em temperaturas elevadas. Isto concorda com Zhang & Ostrovski <sup>(95,96)</sup> quando indicam que o aumento da temperatura incrementa a taxa de carburização em atmosferas contendo metano.

A **tabela 21** apresenta os resultados modelados, para as temperaturas de 300, 600, 700 e 850 °C, originados a partir do modelo cinético na zona de transição. Note-se que o valor do expoente da velocidade de carburização, n, assume um valo mínimo para as experiências realizadas com a menor

temperatura, 300 °C. A **tabela 22** mostra os valores de Co, observados e calculados pelo modelo, e também a correlação, sendo igual a 98,9%.

Modelamento (Curvas)												
300°C	600°C	700°C	850°C									
$0,080 = C_{o}$	$1,600 = C_0$	$4,836 = C_0$	$14,000 = C_0$									
0,5 = n	1,0 = n	1,0 = n	1,0 = n									
0,05 0,018	0,05 0,080	0,05 0,242	0,03 0,350									
0,10 0,025	0,10 0,160	0,10 0,484	0,05 0,700									
0,20 0,036	0,20 0,320	0,20 0,967	0,10 1,400									
0,30 0,044	0,30 0,480	0,30 1,451	0,20 2,800									
0,40 0,051	0,40 0,640	0,40 1,935	0,30 4,200									
0,50 0,057	0,50 0,800	0,50 2,418	0,40 5,600									
0,60 0,062	0,60 0,960	0,60 2,902	0,50 7,000									
0,70 0,067	0,70 1,120	0,67 3,240	0,60 8,400									
0,80 0,072	0,80 1,280	0,70 3,385	0,70 9,800									
0,90 0,076	0,90 1,440	0,80 3,869	0,80 11,200									
1,00 0,080	1,00 1,600	0,90 4,353	0,90 12,600									
1,10 0,084	1,10 1,760	1,00 4,836	1,00 14,000									
1,20 0,088	1,20 1,920	1,10 5,320	1,10 15,400									
1,30 0,091	1,30 2,080	1,20 5,804	1,20 16,800									
1,40 0,095	1,40 2,240	1,30 6,287	1,30 18,200									
		1,40 6,771	1,40 19,600									

Tabela 21 – Resultados modelados para a carburização das pelotas após zona de transição.

Tabela 22 – Valores de Co observados e calculados para a zona de transição.

θ,°C	10 <sup>3</sup> /T, K <sup>−1</sup>	$(C_o)_{,obs}$	$(C_o)_{,calc}$	In(C <sub>o</sub> ) <sub>obs</sub>
300	1.745	0.080	0.112	-2.526
600	1.145	1.600	2.608	0.470
850	0.890	14.000	9.936	2.639
700	1.028	4.667	4.836	1.541
			r² =	0.989

Na **figura 70** apresenta-se a variação do coeficiente  $C_o$  em função do inverso da temperatura utilizado no modelamento dos dados na zona de transição.

Finalmente, utilizando os dados experimentais e as curvas da **figura 69**, as magnitudes de Z e k foram encontradas como sendo  $1,927 \times 10^{-3}$  e 5,851, respectivamente, com uma correlação r<sup>2</sup> de 0.989, segundo a **tabela 23**.



Figura 70 – Variação do coeficiente  $C_o$  com o inverso da temperatura para as condições experimentais na zona de transição.

Tabela 23 – Parâmetros cinéticos obtidos no modelamento da carburização na zona de transição.

$[\%C] = [C_o] \times t^n$	Z x 10 <sup>-3</sup>	k	E <sub>a</sub> , kJ/mol	r²
$[C_o] = \mathbf{Z} \times e^{-\mathbf{k} / T}$	1 9272	5 851	12 31	0 080
$n \in [0,5;1,0]$	1.9272	5.651	12.51	0.909

Baseado na eq. (66), na qual pode-se evidenciar que o termo –k/T conduz ao cálculo de uma energia de ativação aparente determinada pela eq.(67). O resultado obtido, de 12,31 kJ/mol, é consistente com um mecanismo cinético controlado por difusão.

$$Ea = k x R \qquad eq. (67)$$

onde:

Ea : energia de ativação aparente, kJ/mol.

R : constante universal dos gases, kJ/molK.

#### 6.2. Apresentação e discussão de resultados obtidos na carburização do DRI na zona de arrefecimento (ZA)

Nesta seção, são apresentados os resultados e o modelamento do processo de carburização que se passa na zona de resfriamento do reator de cuba.

#### 6.2.1. Análise termodinâmica na ZA

O estudo termodinâmico das reações que se passam no processo de carburização do DRI na zona de resfriamento do forno de cuba é apresentado nas **tabelas 24 e 25**. As referidas tabelas apresentam a variação da energia livre de Gibb's em função das temperaturas e pressões totais ensaiadas nas experiências de carburização.

Tabela 24 – Energia livre de Gibb's das reações formadoras de carbono livre e cementita, considerando a composição do gás misturado na ZA.

	4	∆G° kca	al	∆G kcal (gás misturado fc = 0.8)										
Reacões	250%	500°C	ണംറ		250			500		600				
	230 0	300 0	000 0	1.2 atm	1.85 atm	2.5 atm	1.2 atm	1.85 atm	2.5 atm	1.2 atm	1.85 atm	2.5 atm		
				Carbono Livre										
$2CO = CO_2 + C$	-19.10	-8.44	-4.20	-15.58	-16.03	-16.34	-3.24	-3.90	-4.36	1.68	0.93	0.41		
$CH_4 = 2H_2 + C$	7.25	1.20	-1.34	2.97	3.42	3.73	-5.13	-4.46	-4.00	-8.48	-7.73	-7.21		
$CO + H_2 = C + H_2O$	-14.43	-5.95	-2.54	-11.21	-11.66	-11.98	-1.19	-1.86	-2.32	2.83	2.08	1.56		
							(	Cementit	9					
$CO + H_2 + 3Fe = Fe_3C + H_2O$	-10.96	-4.30	-1.55	-7.74	-8.19	-8.51	0.46	-0.21	-0.67	3.82	3.07	2.55		
$2CO + 3Fe = Fe_3C + CO_2$	-15.62	-6.78	-3.22	-12.10	-12.55	-12.86	-1.58	-2.24	-2.70	2.66	1.91	1.39		
$CH_4 + 3Fe = Fe_3C + 2H_2$	10.73	2.85	-0.35	6.45	6.90	7.21	-3.47	-2.81	-2.35	-7.49	-6.74	-6.22		

Tabela 25 – Energia livre de Gibb's das reações formadoras de carbono livre e cementita, considerando a composição do gás off take (gás de exaustão) na ZA.

		∆G° kca	al	∆G kcal (gás off take fc = 0.73)												
Reacões	25000	500°C	ണെം	250	250	250	500	500	500	600	600	600				
	200 0 000			1.2 atm	1.85 atm	2.5 atm	1.2 atm	1.85 atm	2.5 atm	1.2 atm	1.85 atm	2.5 atm				
					Carbono Livre											
$2CO = CO_2 + C$	-19.10	-8.44	-4.20	-15.84	-16.29	-16.60	-3.62	-4.28	-4.75	1.24	0.49	-0.03				
$CH_4 = 2H_2 + C$	7.25	1.20	-1.34	3.35	3.80	4.11	-4.56	-3.90	-3.44	-7.85	-7.10	-6.57				
$CO + H_2 = C + H_2O$	-14.43	-5.95	-2.54	-10.64	-11.09	-11.41	-0.35	-1.02	-1.48	3.78	3.03	2.51				
							Ceme	entita								
$CO + H_2 + 3Fe = Fe_3C + H_2O$	-10.96	-4.30	-1.55	-7.17	-7.62	-7.94	1.30	0.63	0.17	4.77	4.02	3.50				
$2CO + 3Fe = Fe_3C + CO_2$	-15.62	-6.78	-3.22	-12.36	-12.81	-13.12	-1.96	-2.62	-3.09	2.22	1.47	0.95				
$CH_4 + 3Fe = Fe_3C + 2H_2$	10.73	2.85	-0.35	6.83	7.28	7.59	-2.91	-2.25	-1.78	-6.86	-6.11	-5.58				

As **figuras 71 e 72** apresentam graficamente os resultados mostrados na **tabela 24**, isto é, a variação da energia de Gibb's em função da temperatura, para a composição gasosa do gás misturado. Pela análise das referidas figuras, pode-se

concluir que o metano é o principal agente carburizante na zona de resfriamento, atuando como tal, somente em temperaturas acima de  $400^{\circ}$ C. Portanto, é importante que o CH<sub>4</sub> entre na "árvore de natal" da zona de arrefecimento com temperaturas acima de  $400^{\circ}$ C, do contrário, não atuará como carburizante.

A análise termodinâmica recai, principalmente, encima do  $CH_4$ , pois é o gás que compõe a maior parte do gás misturado. Por outro lado, os gráficos termodinâmicos mostram também que, nas temperaturas inferiores a 450°C, a carburização pode acontecer pela presença dos gases CO e H<sub>2</sub>.



Figura 71 – Variação de energia livre de Gibb's com a temperatura das reações formadoras de carbono livre, considerando a composição do gás misturado na ZA.  $P_T$  = 2.5 atm.



Figura 72 – Variação de energia livre de Gibb's com a temperatura das reações formadoras de cementita, considerando a composição do gás misturado na ZA.  $P_T = 2.5$  atm.

## 6.2.2. Determinação da vazão crítica para as experiências de carburização do DRI na ZA

A determinação da vazão crítica, que foi posteriormente utilizada nas experiências de carburização do DRI na zona de resfriamento, foi realizada levando em consideração o planejamento indicado nas **tabelas 15 e 16**.

Os gráficos das **figuras 73 e 74** mostram os resultados da vazão crítica após as experiências que terminaram na zona de transição e resfriamento, respectivamente. Na determinação da vazão crítica foi considerada a análise do teor de carbono total no DRI, após experiências realizadas com as condições de periferia na zona de transição, e também, com as condições de centro na zona de resfriamento. Concluiu-se da **figura 73** que a vazão crítica a ser utilizada na zona de transição seria de 50 NL/min ou 3000 NL/h e, da curva da **figura 74** concluiu-se que a vazão crítica a ser utilizada na zona de resfriamento seria de 50 NL/min ou 3000 NL/h.



Figura 73 – Vazão crítica na zona de transição (condições: periferia do forno).



Figura 74 – Vazão crítica na zona de arrefecimento (condições: centro do forno).

## 6.2.3. Análise química das experiências de carburização do DRI na ZA

Após cada experiência que simula a carburização do DRI na zona de resfriamento do forno, foi realizada uma análise química visando à determinação dos teores de carbono total e carbono livre. Baseando-se nesses valores, por diferença, segundo a eq. 68, foi obtido o teor de carbono cementítico. Analisou-se também o teor de ferro metálico e ferro total. Todos os resultados obtidos pela análise química das experiências de carburização do DRI, na periferia e no centro do forno, são mostrados nas **tabelas 26 e 27**, respectivamente.

O teor de carbono total do DRI tem sua leitura direta no forno de combustão LECO. Para a determinação do teor de carbono livre e do carbono cementítico, segue-se uma metodologia mostrada no final deste trabalho, na parte referida ao Apêndice. A relação que determina a quantificação dos teores de carbono presentes no DRI é dada por:

% Carbono Total = % Carbono Cementítico + % Carbono Livre eq. (68)

	с	C EXPERIÊNCIAS DE CARBURIZAÇÃO																			
	0	Zoi	na de R	eduçã	o : ZR	Zo	ona de	Transiçã	o : ZT	Zona	a de R	esfriamer	nto : ZA		AN	IÁLISE QI	UÍMICA N		E RESFRI	AMENTO,	%
	d	Temp	tempo	Gas	Vazão	Temp	time	Gas	Vazão	Temp	tempo	Gas	Vazão								
	s	°C	h		NL/min	°C	h		NL/min	°C	h		NL/min	Fe <sub>3</sub> C	$\mathbf{C}_{Cem}$	C Livre	C Total	C <sub>Residual</sub>	Fe Met	Fe Total	Metalização
P1										600		Off Take		47.69	3.19	0.53	3.72	5.35	84.70	90.60	93.49
P2	-	800	3.6	GR	90	700	0.67	GN	50	500	1.14	CM	50	51.48	3.44	0.42	3.86	4.24	83.62	89.89	93.02
P3	P									250		Givi		55.51	3.71	0.42	4.13	4.23	86.35	90.43	95.49
P4	e									600		Off Tako		26.94	1.80	0.36	2.16	3.64	77.20	89.59	86.17
P5	1 ;									000				23.11	1.54	0.39	1.93	3.93	70.47	87.69	80.36
P6	f	800	3.6	CP	00	700	0.67	GN	50	500	2 14		50	30.84	2.06	0.22	2.28	2.22	84.05	91.49	91.87
P7	י ס	800	5.0	GR	90	700	0.07	GN	50	500	2.14	GM	50	39.11	2.61	0.27	2.88	2.73	80.69	90.11	89.55
P8	r									250		Givi		31.23	2.09	0.22	2.31	2.22	86.19	91.53	94.17
P9	i									200				57.21	3.82	0.59	4.41	5.90	87.45	90.11	97.05
P10	a									600		Off Take		20.38	1.36	0.82	2.18	8.24	82.87	95.04	87.19
P11	~	800	3.6	GR	90	700	0.67	GN	50	500	3.14	GM	50	23.15	1.55	0.10	1.65	1.02	87.94	96.46	91.17
P12										250				41.22	2.75	0.33	3.09	3.34	88.60	95.55	92.73

Tabela 26 – Análise química do DRI obtido da ZA através das experiências de carburização que simulam a periferia do forno.

	с	EXPERIÊNCIAS DE CARBURIZAÇÃO																			
	0	Zor	na de R	eduçã	o : ZR	Zo	ona de	Transiçã	o : <b>ZT</b>	Zona	a de Re	esfriamer	nto : ZA	1	A	NÁLISE Q	UÍMICA N	A ZONA C	E RESFRI	AMENTO,	%
	n d	Temp	tempo	Gas	Vazão	Temp	time	Gas	Vazão	Temp	tempo	Gas	Vazão	1							
	s	۰C	h		NL/min	°C	h		NL/min	٥C	h		NL/min	Fe <sub>3</sub> C	$\mathbf{C}_{Cem}$	C Livre	C Total	C <sub>Residual</sub>	Fe Met	Fe Total	Metalização
C1										600		Off Take		53.81	3.60	0.13	3.72	1.29	83.75	90.19	92.86
C2		700	3.6	GR	90	600	0.67	Off Take	20	500	1.14	CM	50	65.44	4.37	0.42	4.79	4.22	82.92	89.36	92.79
C3										250		Givi		53.85	3.60	0.39	3.99	3.99	81.68	89.41	91.35
C4	С									600		Off Take		36.53	2.44	0.34	2.78	3.42	70.09	87.04	80.53
C5	е									000		OILLAKE		47.40	3.17	0.61	3.78	6.11	77.19	88.70	87.02
C6	n	700	3.6	CP	90	600	0.67	Off Take	20		2 14		50	52.02	3.48	0.22	3.69	2.21	77.11	88.69	86.94
C7	t	700	5.0	GIV	50	000	0.07	OILLAKE	20		2.14		50	61.75	4.13	0.27	4.40	2.74	82.47	88.90	92.77
C8	r									250				51.72	3.46	0.20	3.66	2.07	83.94	89.86	93.41
C9	ο									250				47.68	3.19	0.24	3.42	2.39	83.93	90.95	92.28
C10										600		Off Take		28.91	1.93	0.38	2.32	3.87	83.36	91.16	91.44
C11		700	3.6	GR	90	600	0.67	Off Take	20	500	3.14	GM	50	43.29	2.89	0.27	3.17	2.79	78.67	89.02	88.37
C12										250		GIVI		56.45	3.77	0.48	4.25	4.85	80.22	88.80	90.34

Tabela 27 – Análise química do DRI obtido da ZA através das experiência	as de carburização que simulam o centro do forno.

## 6.2.4. Análise cinética das experiências de carburização do DRI na ZA

Conforme mostrado na revisão bibliográfica, o processo de carburização é complexo, pois compreende simultaneamente, a redução e a carburização do DRI, tendo como fatores influentes a composição da mistura gasosa, a temperatura e o efeito catalítico do ferro metálico. <sup>(39,52,56,58,73,81,98)</sup>

Com os resultados obtidos nas experiências de carburização mostradas nas **tabelas 26 e 27**, pode-se propor um modelamento cinético para a carburização do DRI na zona de resfriamento do reator de cuba. Esta modelagem cinética trata os dados da análise química do carbono total e do carbono livre obtendo-se o carbono cementítico por diferença. Neste trabalho também se determinou o teor de ferro metálico e o grau de metalização do DRI.

Na zona de resfriamento, o ajuste do modelamento 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, 500 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:

$$- dC / dt = k \Delta C$$
 eq. (69)

Onde:

$$\Delta C = C - C_{ZT} \qquad \text{eq. (70)}$$

Sendo que:

C : teor de carbono no DRI, em moles.
C<sub>ZT</sub> : conteúdo de carbono no DRI vindo da zona de transição, em moles.
k : constante cinética, em h<sup>-1</sup>.

Da equação (69), por transformação de variáveis, assumindo que o conteúdo de carbono no DRI vindo da zona de transição ( $C_{ZT}$ ) seja modelado por um parâmetro ( $C_0$ ) calculável, obtém-se que:

$$(%C)_t = (C_0) + I \times \exp\{-kt\}$$
 eq. (71)

Onde:

- $(%C)_t$ : carburização percentual ao tempo t na ZA,
- $(C_0)$  : carburização percentual inicial, (%).
- I : uma constante de integração adimensional.

Portanto, a equação (71) regerá os modelamentos cinéticos da carburização do DRI na zona de arrefecimento no que se refere ao carbono total e ao carbono cementítico.

# 6.2.4.1. Modelamento cinético do teor de carbono total do DRI na ZA

As **figuras 75 e 76** mostram os resultados experimentais e modelados para a percentagem do carbono total no DRI na zona de resfriamento, nas condições de periferia e centro do forno, respectivamente, com as temperaturas de 250, 500 e  $600^{\circ}$ C. Quanto ao ajuste do modelo aos pontos experimentais, ocorreram desvios com relação à equação (71) que, outrossim, são esperados devido às dificuldades experimentais no levantamento laboratorial de dados, que porém, não violam quaisquer critérios estatísticos. Utilizando estas curvas, foram obtidas as magnitudes dos parâmetros cinéticos, que são mostrados na **tabela 28**, exibindo uma correlação r<sup>2</sup> = 0,93.

	Perife	ria		-	(	Centro	
Со	3,40	2,60	2,26		3,00	2,80	2,50
I	0,2	1,0	1,3		0,1	0,2	0,5
k	2,0	1,5	1,2		2,3	1,7	1,3
T(°C)	250	500	600		250	500	600
t (h)	C	Cot, mod		-	C	Tot,mod	
0,00	3,60	3,60	3,56		3,05	3,00	3,00
0,15	3,55	3,40	3,35		3,04	2,95	2,91
0,30	3,51	3,24	3,17		3,03	2,92	2,84
0,45	3,48	3,11	3,02		3,02	2,89	2,78
0,60	3,46	3,01	2,89		3,01	2,87	2,73
0,75	3,44	2,92	2,79		3,01	2,86	2,69
0,90	3,43	2,86	2,70		3,01	2,84	2,66
1,14	3,42	2,78	2,59		3,00	2,83	2,61
1,50	3,41	2,71	2,47		3,00	2,82	2,57
2,00	3,40	2,65	2,38		3,00	2,81	2,54
2,50	3,40	2,62	2,32		3,00	2,80	2,52
3,00	3,40	2,61	2,30		3,00	2,80	2,51
3,50	3,40	2,61	2,28		3,00	2,80	2,51

Tabela 28 – Resultados modelados para o carbono total do DRI, na periferia e no centro do forno, após zona de resfriamento.



Figura 75 – Variação do teor de carbono total no DRI com o tempo para as condições de periferia da zona de resfriamento nas temperaturas de 250, 500 e 600°C.



Figura 76 – Variação do teor de carbono total no DRI com o tempo para as condições de centro da zona de resfriamento nas temperaturas de 250, 500 e 600°C.

Observa-se que para as **figuras 75 e 76**, ocorre descarburização à medida que a temperatura aumenta e o tempo transcorre, em resumo, elas mostram que maiores teores de carbono total foram obtidos nas menores temperaturas. Não obstante a fenomenologia do DRI na zona de resfriamento ocorre no sentido da diminuição de temperatura, por conseqüência, o material está em condições menos severas de descarburização a medida que o tempo passa.

Coeficientes		Periferia			Centro	
na eq. (70)	250°C	500°C	600°C	250°C	500°C	600°C
Со	3.4	2.6	2.26	3	2.8	2.5
Ι	0.2	1	1.3	0.05	0.2	0.5
$k, (h^{-1})$	2	1.5	1.2	2.3	1.7	1.3

Tabela 29 – Parâmetros cinéticos do teor de carbono total na carburização do DRI obtidos pelo modelo na zona de resfriamento.

Baseado na eq. (71) pode-se evidenciar que o termo –k/T conduz ao cálculo de uma energia de ativação aparente determinada pela eq.(67). Também, com os

dados das **figuras 75 e 76** são obtidos os parâmetros cinéticos, mostrados na **tabela 29**. Nela constam os referidos parâmetros para as condições de periferia e centro nas diversas temperaturas ensaiadas. Os valores de Co, carburização percentual de inicio, decrescem com o aumento da temperatura. O resultado obtido, de 5,31 kJ/mol para a energia de ativação aparente é consistente com um mecanismo cinético controlado por difusão. Adicionalmente na **figura 77** está levantado o gráfico de Ahrrenius que permitiu a determinação da referida energia ilustrando o ajuste à linha semilogaritmica dos dados obtidos. Deve-se comentar que o baixo valor desta energia aparente de ativação deve-se primeiramente a baixa sensibilidade da descarburização em função da temperatura, as curvas levantadas nos gráficos das **figuras 75 e 76**, baseadas nas medidas experimentais, atestam este fato.

Tabela 30 – Valores de k observados e cálculos para o modelamento do carbono total na zona de resfriamento.

T, ⁰C	10 <sup>3</sup> /T	ln(k) <sub>obs</sub>	ln(k) <sub>calc</sub>
250	1.912	0.693	0.779
500	1.294	0.405	0.384
600	1.145	0.182	0.290
250	1.912	0.833	0.779
500	1.294	0.531	0.384
600	1.145	0.262	0.290
	_	α =	0.6384
Reta inter	rpolada	β =	-0.4415
	_	r <sup>2</sup> =	0.927

 $|E_a| = 5.31 \pm 0.39 \text{ kJ/mol}$ 

NB :  $\alpha \notin o$  coefficiente angular e  $\beta o$  linear



Figura 77 – Variação de k com o inverso da temperatura, na modelagem cinética do teor de carbono total no DRI, para as condições de periferia e centro na zona de resfriamento do reator de cuba.

# 6.2.4.2. Modelamento cinético do carbono cementítico do DRI na ZA

As **figuras 78 e 79** mostram os resultados experimentais e os modelados da percentagem do carbono cementítico no DRI na zona de resfriamento, para as condições de periferia e centro do forno, respectivamente, nas temperaturas de 250, 500 e 600°C. A **tabela 31** contem os resultados modelados para o carbono cementítico do DRI, na periferia e centro do forno.



Figura 78 - Variação do teor de carbono cementítico no DRI com o tempo, para as condições de periferia da zona de resfriamento, nas temperaturas de 250, 500 e 600°C.



Figura 79 - Variação do teor de carbono cementítico no DRI com o tempo, para as condições de centro da zona de resfriamento, nas temperaturas de 250 a 600°C.

Periferia			Centro			
Со	3.40	2.60	1.60	3.50	3.00	2.20
I	0.2	1.0	2.0	0.1	0.5	1.4
k	2.0	1.5	1.2	2.3	1.8	1.3
T(°C)	250	500	600	250	500	600
t (h)	C <sub>Cem,mod</sub>		С	Cem,mod		
0.00	3.60	3.60	3.60	3.55	3.50	3.60
0.15	3.55	3.40	3.27	3.54	3.38	3.35
0.30	3.51	3.24	3.00	3.53	3.29	3.15
0.45	3.48	3.11	2.77	3.52	3.22	2.98
0.60	3.46	3.01	2.57	3.51	3.17	2.84
0.75	3.44	2.92	2.41	3.51	3.13	2.73
0.90	3.43	2.86	2.28	3.51	3.10	2.63
1.14	3.42	2.78	2.11	3.50	3.06	2.52
1.50	3.41	2.71	1.93	3.50	3.03	2.40
2.00	3.40	2.65	1.78	3.50	3.01	2.30
2.50	3.40	2.62	1.70	3.50	3.01	2.25
3.00	3.40	2.61	1.65	3.50	3.00	2.23
3.50	3.40	2.61	1.63	3.50	3.00	2.21

Tabela 31 - Resultados modelados para o carbono cementítico do DRI, na periferia e no centro do forno, após zona de resfriamento.

Baseado nos resultados e nos gráficos apresentados nas **figuras 78 e 79** é possível evidenciar que maiores teores de carbono cementítico foram obtidos nas menores temperaturas. Utilizando os dados experimentais e as curvas destas figuras, foram obtidos as magnitudes dos parâmetros cinéticos que são mostrados na **tabela 32**, com uma correlação  $r^2$  de 0.896.

Tabela 32 - Parâmetros cinéticos do teor de carbono cementítico na carburização do DRI obtidos pelo modelo na zona de arrefecimento.

Coeficientes	Periferia			Centro		
na eq. (70)	250°C	500°C	600°C	250°C	500°C	600°C
Со	3.4	2.6	1.6	3.5	3	2.2
Ι	0.2	1	2	0.05	0.5	1.4
$k, (h^{-1})$	2	1.5	1.2	2.3	1.8	1.3

A energia de ativação aparente para o carbono cementítico, foi calculada baseado na eq. (71) seguindo o mesmo procedimento do calculo no carbono total. O resultado obtido, de 5.2 kJ/mol para a energia de ativação, é consistente com um mecanismo cinético controlado por difusão, segundo mostrado na **tabela 33**. Adicionalmente na **figura 80** está levantado o gráfico de Ahrrenius que permitiu a determinação da referida energia de ativação ilustrando o ajuste à linha semilogaritmica dos dados obtidos.



Figura 80 - Variação de k com o inverso da temperatura, na modelagem cinética do teor de carbono cementítico no DRI, para as condições de periferia e centro na zona de resfriamento do reator de cuba.

O comportamento do carbono cementítico com a temperatura apresentou um comportamento similar ao do carbono total, isto é, uma baixa sensibilidade ao aumento daquela variável, produzindo igualmente um baixo valor para a energia de ativação. Em resumo, uma descarburização marginal ocorre na zona de resfriamento, que não obstante é pouco sensível a temperatura.

T, ⁰C	10 <sup>3</sup> /T	ln(k) <sub>obs</sub>	ln(k) <sub>calc</sub>
250	1.912	0.693	0.782
500	1.294	0.405	0.396
600	1.145	0.182	0.303
250	1.912	0.833	0.782
500	1.294	0.588	0.396
600	1.145	0.262	0.303
		α =	0.6249
Reta inter	polada	β=	-0.4123
	_	r <sup>2</sup> =	0.896

Tabela 33 – Valores k observados e cálculos para o modelamento do carbono cementítico na zona de resfriamento.

 $|E_a| = 5.2 \pm 0.54 \text{ kJ/mol}$ 

### 6.2.4.3. Carbono livre do DRI na ZA

As análises químicas nas pelotas submetidas às experiências de carburização na zona de resfriamento, nas condições de periferia e centro do forno, mostraram que o teor de carbono livre encontrado é marginal com respeito à carburização cementítica. Portanto, considerando a equação (68) e os resultados experimentais do carbono livre, evidencia-se que a grande parte da carburização obtida no DRI está constituída por carbono cementítico na forma de Fe<sub>3</sub>C.

% Carbono Total = % Carbono Cementítico + % Carbono Livre eq. (68)

Portanto, tem-se para o carbono livre a relação seguinte:

% Carbono Livre = % Carbono Total - % Carbono Cementítico eq. (68a)

Nenhum modelamento específico para o carbono livre se faz necessário visto que a etapa controladora do processo de carburização é a formação de carbono cementítico, determinada segundo a equação (71). Outrossim, as retas das **figuras 81 e 82** foram calculadas pela diferença entre os modelos utilizados para o carbono total e cementítico, que naturalmente ajustam-se a todos os pontos

experimentais, determinados tanto para a periferia como para o centro do forno. Enfatizando, o carbono livre nada mais é que a parcela restante dos resultados dos dois modelos de carburização, isto está de acordo, inclusive, com a metodologia da análise química subjacente à obtenção destes valores.



Figura 81 - Variação do teor de carbono livre no DRI com o tempo, para as condições de periferia da zona de resfriamento nas temperaturas de 250, 500 e 600°C.

Vale à pena ressaltar que os valores de carbono livre são na verdade residuais em comparação com os do carbono cementítico, que constitui-se na principal parcela de carburização no DRI, sendo na verdade os valores de carbono livre quase numericamente desprezíveis. Vai sem dizer que as retas traçadas nos gráficos das **figuras 81 e 82** são simplesmente resultados de interpolações lineares.



Figura 82 - Variação do teor de carbono livre no DRI com o tempo, para as condições de centro da zona de resfriamento, nas temperaturas de 250, 500 e 600°C.

#### 6.2.4.4. Ferro metálico e o grau de metalização do DRI na ZA

A partir dos resultados do teor de ferro metálico constantes das **figuras 83 e 84**, pode-se concluir que na zona de resfriamento não ocorre redução a ferro metálico tanto como sua oxidação, isto é, não ocorre variação do seu teor e, consequentemente, a média de metalização obtida no DRI após a zona de transição é mantida. Naqueles gráficos esta média está graficada como uma linha horizontal.

A **tabela 34** reporta os resultados experimentais do ferro metálico e do grau de metalização obtidos no DRI, após experiências na periferia e centro do forno.

l list ( vis s	Pe	riferia	Centro		
HISTORICO	Fe <sub>MET</sub>	Metalzação	Fe <sub>MET</sub>	Metalzação	
	84.7	93.5	83.8	92.9	
	83.6	93.0	82.9	92.8	
	86.4	95.5	81.7	91.4	
	77.2	86.2	70.1	80.5	
dZ+	70.5	80.4	77.2	87.0	
TZ+	84.1	91.9	48.8	59.7	
ZR	80.7	89.5	77.1	86.9	
aios	86.2	94.2	82.5	92.8	
Ens	87.5	97.0	83.9	93.4	
	71.5	80.0	83.9	92.3	
	82.9	87.2	83.4	91.4	
	87.9	91.2	78.7	88.4	
	88.6	92.7	80.2	90.3	
aios +ZT	89.3	96.7	85.6	93.4	
ZR	88.8	96.4	74.0	84.2	

Tabela 34 – Resultados experimentais do ferro metálico e metalização, para a periferia e para o centro do forno, na zona de resfriamento.



Figura 83 – Variação do ferro metálico em função do tempo, para as condições de periferia, na zona de resfriamento do reator de cuba.



Figura 84 – Variação do ferro metálico em função do tempo, para as condições de centro, na zona de resfriamento do reator de cuba.

Sendo assim somente foi feito um tratamento estatístico completo do ferro metálico, que a propósito se mostrou invariável na zona de transição. Os dados obtidos estão detalhados na **tabela 35**, que reporta as médias, o erro esperado, a dispersão de população, moda assim como a análise de quartís. Destes dados e da análise de frequência, representada na **figura 85**, pode-se inferir que o teor de ferro metálico médio nos experimentos realizados, foi constante na zona de resfriamento, e igual a  $82,1 \pm 4,83$  %.

Erro esperado	5.87%
(Fe <sub>Met</sub> )	82.14%
s(Fe <sub>Met</sub> )	4.83%
Fe <sub>Met,MAX</sub>	88.6%
fQ [ Fe <sub>Met,MAX</sub> ]	29.2%
Fe <sub>Met,min</sub>	70.1%
fQ [ Fe <sub>Met,min</sub> ]	8.3%
Fe <sub>Met,Moda</sub>	84.1%



Figura 85 - Distribuição de freqüência em quartis do percentual de ferro metálico obtido na zona de arrefecimento do reator

# 6.2.4.5. Esquema da simulação global da carburização do DRI no forno de cuba

Utilizando todas as equações de carburização das zonas de redução, transição e resfriamento, as temperaturas características de cada uma destas zonas e os tempos de residência correspondentes pode-se levantar o diagrama da

Tabela 35 – Resultados estatísticos da modelagem cinética dos resultados experimentais do ferro metálico, obtidos nas experiências de carburização na zona de arrefecimento do reator.

**figura 86**. Nela se observa o efeito do tempo de incubação para a carburização na zona de redução, o trecho linear de alta carburização na zona de transição e a leve descarburização na de resfriamento. O diagrama foi feito baseado num perfil térmico para a zona de redução, transição e resfriamento aproximadamente fiéis às condições operacionais do forno, mas não necessariamente ótimas.



Figura 86 – Perfil de carburização modelada para as três zonas do forno de cuba.