José Henrique Noldin Júnior

**Modelo termoquímico da auto-
redução em fornos de cuba**

TESE DE DOUTORADO

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS
MATERIAIS E METALURGIA**
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica

Rio de Janeiro
Abril 2007

José Henrique Noldin Júnior

**MODELO TERMOQUÍMICO DA AUTO-REDUÇÃO
EM FORNOS DE CUBA**

TESE DE DOUTORADO

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Carlos D'Abreu

**Rio de Janeiro
Abril de 2007**

JOSÉ HENRIQUE NOLDIN JÚNIOR

**MODELO TERMOQUÍMICO DA AUTO-
REDUÇÃO EM FORNOS DE CUBA**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Carlos D'Abreu

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Hélio Marques Kohler

Consultor Independente

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Dr. Alexandre J. Guerra de Castro Monteiro

Aços Villares S.A.

Dr. Pedro Gutemberg Quariguasi Netto

Companhia Vale do Rio Doce

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de abril de 2007

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

José Henrique Noldin Júnior

Engenheiro Mecânico (Universidade Federal de Santa Catarina, 1997) e Mestre em Engenharia Metalúrgica (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2002).

Ficha Catalográfica

Noldin Júnior, José Henrique

Modelo termoquímico da auto-redução em fornos de cuba / José Henrique Noldin Júnior ; orientador: José Carlos D'Abreu. – 2007.
185 p. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
Inclui bibliografia

1. Metalurgia – Teses. 2. Modelamento. 3. Termoquímica. 4. Tecnored. 5. Ferro primário. I. D'Abreu, José Carlos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Para minha admirável mãe **Graça**, meu pai
companheiro **José Henrique**, minha amada esposa
Samara e minhas lindas filhas **Yamê** e **Manuela**

Agradecimentos

A José Carlos D’Abreu, meu amigo, professor e conselheiro, agradeço pelos anos de dedicação e excelência na orientação deste trabalho e, por que não dizer, da minha carreira como metalurgista. Muitas das conquistas da minha caminhada profissional são, indubitavelmente, frutos do meu convívio com o professor D’Abreu, a quem nunca cansarei de dizer: obrigado!

A Hélio Marques Kohler, agradeço pela inabalável dedicação, solidariedade e sacrifício pessoal que me fizeram reaprender o significado da palavra coleguismo, de uma maneira que o dicionário não mostra. Aqui, os meus agradecimentos também para sua doce esposa, Roberta Kohler, que tão gentilmente me abriu as portas de sua casa nas inúmeras ocasiões de trabalho dominical.

À Tecno-Logos Desenvolvimento Tecnológico S.A. pelo apoio à realização deste doutorado.

À PUC-Rio, através da Vice Reitoria Acadêmica (VRAc), pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos professores e funcionários do DCMM, por todo apoio didático e administrativo.

À toda minha família e amigos pelo apoio, e a DEUS, pela minha saúde e por sua infinita generosidade.

A todos, obrigado! Este doutorado não teria sido possível sem a ajuda de vocês.

Resumo

Noldin Jr., José Henrique; D'Abreu, José Carlos. **Modelo termoquímico da auto-redução em fornos de cuba**. Rio de Janeiro, 2007. 185 p. Tese de Doutorado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho consiste de um modelo matemático termoquímico de simulação do processo Tecnored de produção de ferro primário, construído através do estudo e equacionamento da fenomenologia do processo, levando em consideração os aspectos termodinâmicos e operacionais, bem como a geometria do reator. Apesar de ser um modelo estático, considerações cinéticas de laboratório e de planta piloto foram usadas para estimar a extensão das principais reações químicas nas diferentes regiões do forno. Para construção do modelo o reator foi dividido em três zonas, a saber: cuba superior, zona de amolecimento e fusão, e cuba inferior. Para cada uma das zonas foram descritas as fenomenologias e reações químicas envolvidas, condicionadas ao balanço global das espécies químicas presentes no processo. As saídas do programa permitiram uma análise da engenharia de processo global e estagiada. Através do modelo construído é possível prever o comportamento do processo com diferentes tipos de matérias-primas e em diferentes condições operacionais. Adicionalmente, o modelo servirá para a checagem da operação do primeiro forno industrial desta tecnologia, atualmente em construção, comparando com os dados obtidos através da operação da planta piloto. Os resultados obtidos mostraram que a técnica de modelagem utilizada constitui-se em uma poderosa ferramenta de análise global e estagiada, confirmando as vantagens de consumo de combustível, eficiência energética e de geração de gases do processo Tecnored em relação à tecnologia tradicional do alto-forno.

Palavras-chave

Modelamento; auto-redução; termoquímico; Tecnored; ferro primário.

Abstract

Noldin Jr., José Henrique; D'Abreu, José Carlos (advisor). **Thermo-chemical modeling of self-reduction based shaft furnaces.** Rio de Janeiro, 2007. 185 p. D.Sc. Thesis – Department of Materials Science and Metallurgy, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The present work consists of a Tecnored ironmaking process oriented thermo-chemical modeling, built after a thorough assessment of the process phenomena and considering besides the peculiarities of the reactor, a number of applicable thermodynamic and operational aspects. In spite of being a thermo-chemical model, bench scale and pilot plant based kinetics considerations have been taken in account in order to estimate the extension of the main reactions in different parts of the furnace. The framework involved the division of the furnace in three main zones, namely Solid-state Reduction Zone (SRZ), Softening and Melting Zone (SMZ) and Dripping and Hearth Zone (DHZ). In each of the zones the existing chemical processes and overall process phenomena have been evaluated conditional to the global mass balance ruling the process. The model developed shall be used onwards to predict the behavior of the process under different conditions of raw material usage and operational modes. Moreover, the model shall be applied to compare the results of the industrial plant (under construction) with the available bench and pilot plant data, with the intention of gathering information to be used in the optimization of the model and subsequently the process. The results obtained thus far show that the applied modeling technique is a powerful tool for the global and stage-wise analysis of the process, confirming the advantageous performance of the technology as far as fuel-rate, thermal efficiency and environmental soundness are concerned.

Keywords

Modeling; self-reduction; thermo-chemical; Tecnored; primary iron.

Sumário

1.	Introdução	16
2.	Justificativa e objetivos	19
3.	Fundamentos físico-químicos da auto-redução	21
3.1.	A ciência da redução	21
3.2.	Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro	23
3.3.	Cinética da redução dos óxidos de ferro	44
4.	Processo Tecnored	51
4.1.	Aglomerados auto-redutores	52
4.2.	Forno Tecnored	60
4.3.	Planta piloto	68
5.	Modelagem de processos de redução	70
5.1.	Modelamento de altos-fornos	71
5.2.	Modelamento de processos alternativos	76
5.3.	Modelamento do processo Tecnored	83
6.	Modelamento termoquímico do processo Tecnored	92
6.1.	Balanço global de massa	92
6.2.	Balanço estagiado de massa e energia	109
6.3.	Fechamento do balanço de energia	131
7.	Resultados e discussão	133
7.1.	Operação do modelo passo-a-passo	133
7.2.	Construção Caso Base	134
7.3.	Casos comparativos	145
7.4.	Análise dos resultados dos casos simulados	151
8.	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	159
9.	Referências bibliográficas	163

Apêndice I – Telas do modelo

Apêndice II – Análise termodinâmica do comportamento do enxofre no sistema ferro-escória-carbono

Lista de figuras

Figura 1 – Diagrama Fe-O	24
Figura 2 – Campo de predominância da Wustita	26
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio Fe-C	28
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio C-O	29
Figura 5 – Diagrama de Chaudron (oxi-redução)	32
Figura 6 – Diagrama de Ellingham	34
Figura 7 – Diagrama de Ellingham para os óxidos de ferro	36
Figura 8 – Diagrama de estabilidade dos óxidos de ferro	36
Figura 9 – Efeito da variação da pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard	41
Figura 10 – Diagrama de predominância Fe-O-H	42
Figura 11 – Diagrama oxi-redução para o sistema Fe-O-C-H	43
Figura 12 – Etapas da auto-redução	48
Figura 13 – Carbono necessário à redução em função da temperatura de reação	50
Figura 14 – Briquetes e pelotas auto-redutores	54
Figura 15 – Influência do teor de cimento sobre a resistência a compressão a frio de pelotas auto-redutoras	55
Figura 16 – Aspecto físico de uma pelota auto-redutora com inchamento catastrófico	58
Figura 17 – Grau de inchamento de diferentes tipos de pelotas auto-redutoras	59
Figura 18 – Forno Tecnored (seção transversal)	61
Figura 19 – Comparação entre a elevação de um alto-forno clássico e o forno Tecnored	63
Figura 20 – Forno Tecnored e estratégia de crescimento modular	64
Figura 21 – Carregamento de combustível no forno Tecnored	65
Figura 22 – Perfil de metalização da carga ao longo da cuba superior do forno Tecnored	68

Figura 23 – Esquema do perfil de temperaturas dos gases e sólidos em um alto-forno	71
Figura 24 – Processos químicos considerados em várias regiões de um alto-forno	74
Figura 25 – Modelo operacional do alto-forno	74
Figura 26 – Arranjo da malha para modelagem 3D do alto-forno	75
Figura 27 – Distribuição de temperaturas para um alto-forno operando com e sem injeção de gás na cuba	76
Figura 28 – Fluxo tridimensional de líquidos no cadinho de um alto-forno	76
Figura 29 – Reator Hismelt de fusão-redutora	77
Figura 30 – Divisão do reator Hismelt para modelagem	78
Figura 31 – Malha tridimensional do reator Hismelt	79
Figura 32 – Perfil térmico e de velocidades após modelagem do processo Hismelt	79
Figura 33 – Geometria e espécies consideradas na modelagem	80
Figura 34 – Correção passo-a-passo do projeto do reator Hismelt utilizando resultados de modelagem matemática CFD	80
Figura 35 – Vista superior e seção transversal de um RHF	81
Figura 36 – Divisão do forno RHF usado no modelo de produtividade	82
Figura 37 – Balanço energético do processo ITmk3	83
Figura 38 – Interpretação 3D do modelamento da cuba superior do forno Tecnored	86
Figura 39 – Exemplo básico dos resultados do software	86
Figura 40 – Análise de elementos finitos da carcaça do reator Tecnored (entrada do alimentador de combustível)	88
Figura 41 – Análise de elementos finitos da carcaça do reator Tecnored (vista lateral)	88
Figura 42 - Evolução das temperaturas do gás e sólidos no interior do forno de auto-redução	90
Figura 43 - Evolução dos óxidos de ferro para as diversas etapas de auto-redução	90

Figura 44 - Evolução da formação de ferro metálico para as diversas etapas de auto-redução	91
Figura 45 - Condições internas de redução no forno de cuba com carga auto-redutora	91
Figura 46 – Esquema “caixa preta” do forno TecnoRed	93
Figura 47 – Aumento da quantidade de carbono em função da relação C/O	97
Figura 48 – Política de cálculo para os óxidos estáveis	102
Figura 49 – Política de cálculo para o ferro	103
Figura 50 – Política de cálculo para o carbono	105
Figura 51 – Curvas de concentração de zinco e chumbo em aglomerados auto-redutores em função da metalização	105
Figura 52 – Política de cálculo para metais com alta pressão de vapor	106
Figura 53 – Política de cálculo para o hidrogênio	108
Figura 54 – Divisão do forno em zonas	110
Figura 55 – Esquema da cuba inferior	112
Figura 56 – Temperatura das entradas e saídas na cuba inferior	116
Figura 57 – Esquema da zona de amolecimento e fusão	117
Figura 58 - Morfologia característica do ferro metálico em briquetes reduzidos (1200°C e 45 min)	118
Figura 59 – Carbono contido no ferro metálico (periferia e glóbulos)	118
Figura 60 – Temperatura das entradas e saídas na zona de amolecimento e fusão	120
Figura 61 – Esquema da cuba superior	121
Figura 62 – Comparação entre os gases gerados e grau de redução em pelotas auto-redutoras	124
Figura 63 – Liberação de voláteis do carvão em função da temperatura	124
Figura 64 – Eficiência aparente dos voláteis na auto-redução	126
Figura 65 – Efeito dos voláteis na auto-redução	127
Figura 66 – Temperatura das entradas e saídas na cuba superior	129

Figura 67 – Esquema do balanço estagiado de energia	130
Figura 68 – Resumo da composição química das unidades de ferro e carbono usadas no Caso Base	134
Figura 69 - Composição química do fluxante e ligante	135
Figura 70 - Composição final do aglomerado calculado para o Caso Base	136
Figura 71 – Composição do aglomerado em função da umidade da mistura	137
Figura 72 – Planilha original do modelo mostrando as saídas calculadas pelo balanço de massa global (tabela editada para efeitos de visualização)	139
Figura 73 – Planilha de checagem do balanço elementar de massa	140
Figura 74 – Balanço global de energia	143
Figura 75 – Resultados da simulação do Caso Base	144
Figura 76 – Resultados simulação caso 1 (PFF+CVP+CVP)	146
Figura 77 – Resultados simulação caso 2 (PFF+CVP+Coque Chinês)	147
Figura 78 – Resultados simulação caso 3 (PFF + Coque Chinês + CVP)	148
Figura 79 – Resultados simulação caso 4 (Mix de resíduos + CVP)	150
Figura 80 – Comparativo de resultados das simulações: uso de aglomerado	151
Figura 81 – Comparativo de resultados das simulações: fuel-rate	152
Figura 82 – Comparativo de resultados das simulações: geração de escória	153
Figura 83 – Comparativo de resultados das simulações: poeira de topo	154
Figura 84 – Comparativo de resultados das simulações: sopro primário	154
Figura 85 – Comparativo de resultados das simulações: sopro secundário	155

Figura 86 – Comparativo de resultados das simulações: relação V1/V2	156
Figura 87 – Comparativo de resultados das simulações: Temperatura gás na interface DHZ/SMZ	157
Figura 88 – Comparativo de resultados das simulações: Temperatura gás na interface DHZ/SMZ	158
Figura 89 – Comparativo de resultados das simulações: Diferença de temperatura dos gases entre as interfaces DHZ/SMZ e SMZ/DRZ	158

Lista de tabelas

Tabela 1 – Relação H/C de algumas tecnologias de redução	44
Tabela 2 – Energias livres padrão para o equilíbrio entre os óxidos de ferro em atmosfera CO/ CO ₂ . T em Kelvin	50
Tabela 3 – Efeito da porosidade sobre o grau de decrepitação de pelotas auto-redutoras	56
Tabela 4 – Efeito da umidade sobre o grau de decrepitação de pelotas auto-redutoras	57
Tabela 5 – Mudança de volume da hematita durante redução por CO a 1000°C	58
Tabela 6 – Comparação entre tempo de residência médio e produtividade volumétrica	62
Tabela 7 – Combustíveis alternativos com potencial de uso no forno Tecnored	66
Tabela 8 – Método algébrico de resolução do balanço térmico	111
Tabela 9 – Reações químicas consideradas na DHZ	112
Tabela 10 – Transformações consideradas na SMZ	119
Tabela 11 – Reações químicas consideradas na SRZ	121
Tabela 12 – Participação dos voláteis na redução	125
Tabela 13 – Casos comparativos de análise	145
Tabela 14 – Composição química típica dos resíduos considerados no caso 4	149

“Very true”, said the Duchess: “flamingoes and mustard both bite. And the moral of that is – ‘Birds of a feather flock together’ ”

Lewis Carroll, Alice’s Adventures in Wonderland