

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Fundamentação teórica dos processos da Auto-redução

##### 3.1.1. Termodinâmica da auto-redução.

A termodinâmica estabelece as relações de equilíbrio entre os participantes de uma dada reação, envolvendo as variáveis relevantes do processo – temperatura, pressão, quantidades de reagentes e produtos. A partir das informações termodinâmicas podemos prever o estado de equilíbrio final.

A termodinâmica da auto-redução trata basicamente do equilíbrio existente entre as fases dos óxidos de ferro e os agentes redutores, sendo que, nos aglomerados auto-redutores o monóxido de carbono é o redutor mais importante. Finalmente se definirá se uma determinada reação pode acontecer ou não.. Então, como o carbono é a principal fonte do redutor gasoso, o estudo termodinâmico baseia-se fundamentalmente no estudo dos sistemas ferro, carbono e oxigênio.

Dependendo das condições de temperatura e pressão em que se faz a redução, o metal pode ser obtido no estado sólido ou no estado líquido. (Adamian & Almendra, 2002).

Então, de uma forma geral, a redução dos óxidos sólidos pelo carbono pode ser representada por:



Sendo a pressão parcial de  $CO_2$  diminuída devido à reação:



pela qual CO é continuamente formado. As relações termodinâmicas para o processo correspondem portanto à redução pelo carbono, mas com formação de uma mistura intermediária CO-CO<sub>2</sub> em equilíbrio, numa dada temperatura, enquanto que a taxa de redução dependerá da velocidade das reações gás-

sólido envolvidas. A este sistema de reações se dá o nome de modelo de redução pelo C via intermediários gasosos.

A redução dos óxidos de ferro pelo CO ocorre em três estágios, acima de 570°C, e em dois estágios para temperaturas abaixo de 570°C (Ross et al., 1980):



No caso das temperaturas abaixo de 570°C, a magnetita produzida de acordo com a reação 3, é termodinamicamente reduzida a diretamente ferro, ou seja, sem a formação de “FeO”:



É possível construir o diagrama Fe-C-O ou Diagrama de Chaudron, tendo em conta as seguintes suposições, (Figura 1):

- Pressão total de 1 atm
- Os gases têm comportamento de gás ideal.
- As fases sólidas são puras.

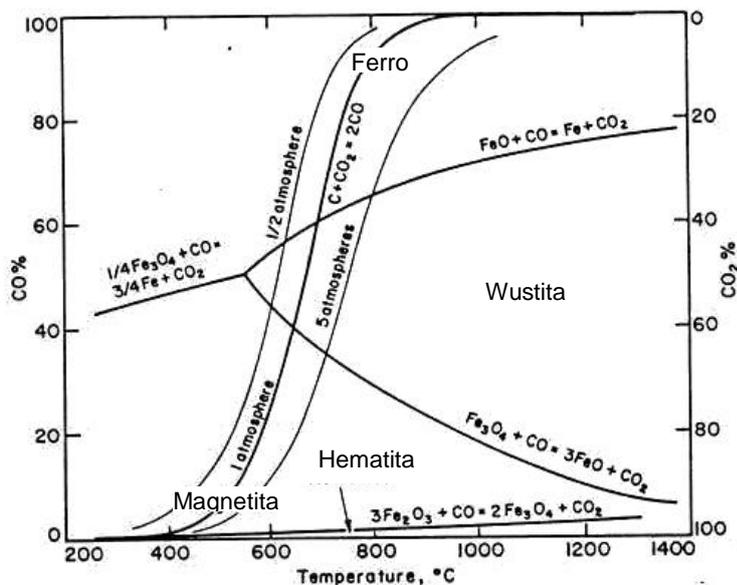


Figura 1 – Diagrama de predominância Fe-C-O e Diagrama de Boudouard, mostrando o efeito da variação da pressão sobre o equilíbrio da reação de

### Boudouard

O diagrama de Chaudron fornece as fronteiras de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa. Pode-se então a partir de qualquer temperatura definir a relação CO/CO<sub>2</sub> necessária para que, termodinamicamente, as reações de redução ocorram até cada estado distinto de oxidação (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, “FeO” e Fe), como apresentado na Figura 1.

A curva da reação de Boudouard (CO<sub>2</sub> + C → 2CO), também é representada sobre o diagrama de Chaudron. Neste diagrama, à esquerda da curva de Boudouard (baixas temperaturas), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é a fase gasosa estável. Neste caso, o monóxido de carbono (CO) tende a se decompor isotermicamente em CO<sub>2</sub> e Carbono, ou seja, via uma reação reversa de Boudouard. Para maiores temperaturas se tem o caso inverso, ou seja, o CO<sub>2</sub> reage com Carbono para produzir CO, via Boudouard. A curva desta reação representa também um papel de grande importância no estudo da redução dos óxidos de ferro em presença de C livre, uma vez que, em determinadas fases do processo, é esta a etapa limitante do processo de redução. Quando isso acontece, o equilíbrio na auto-redução segue aproximadamente a relação CO/CO<sub>2</sub> de equilíbrio entre as fases reagentes (redução dos óxidos de ferro), (D’Abreu & Netto et.al., 1991).

De acordo com a Figura 1, adotando 1 atm como a pressão total, nota-se que acima de 1000°C a reação de Boudouard é essencialmente completa, ou seja, a fase gasosa consiste de 100% CO. Isto significa dizer que termodinamicamente o CO<sub>2</sub> não pode existir na presença de carbono em temperaturas acima de 1000°C. Embora as reações (2) e (5) ocorram separadamente elas podem ser combinadas, para indicar a reação global:



A reação 7 é chamada de redução direta da wustita, enquanto que a reação 5 é chamada de redução indireta deste óxido de ferro.

Nota-se que a curva de equilíbrio da reação de Boudouard, para 1 atm de pressão, cruza a curva do equilíbrio wustita-ferro à aproximadamente 700°C e a curva de equilíbrio magnetita-wustita à cerca de 650°C. Novamente isto significa que, termodinamicamente, a wustita não pode ser reduzida diretamente em temperaturas menores do que 700°C. Em contrapartida, é importante notar que

a temperaturas acima de 700°C a presença de carbono desloca o equilíbrio termodinâmico para o campo de predominância do ferro, o que significa dizer que este se torna a fase estável e, portanto, num ambiente acima de 700°C e na presença de carbono todo o óxido de ferro tem condição de ser reduzidos completamente, sob o ponto de vista de equilíbrio termodinâmico.

A reação 2, denominada reação de Boudouard, é, portanto, de grande importância nos processos auto-redutivos. A Figura 1 mostra também a influência da pressão sobre o equilíbrio do sistema. Na reação de Boudouard um volume de  $\text{CO}_2$  produz dois volumes de CO à pressão constante, logo esta reação causará um aumento na pressão total do sistema. Se o sistema C-O estiver em equilíbrio a pressão aumentará, acarretando em uma resposta do sistema no sentido de aliviar a pressão, decompondo o CO em  $\text{CO}_2$  e C. Para manter a mesma relação  $\text{CO}/\text{CO}_2$  em pressões maiores, a temperatura aumentaria.

É importante destacar neste diagrama a possibilidade de existência de misturas metaestáveis, as quais são misturas de gases ( $\text{CO}-\text{CO}_2$ ) que, estando à esquerda da curva de Boudouard (campo de estabilidade do  $\text{CO}_2$ ), demoram bastante para atingir o equilíbrio, devido à cinética muito lenta de nucleação do carbono sólido. Para o campo de estabilidade do CO (à direita da curva de Boudouard), é necessário que haja carbono presente para que se alcance o equilíbrio, enquanto que à esquerda desta curva a tendência para atingir o equilíbrio é automática, não obstante a reação de decomposição do CO ser lenta. (D'Abreu & Netto et.al., 1991).

### **3.1.2. Cinética da auto-redução**

A cinética da redução do minério de ferro estuda a velocidade pela qual os óxidos de ferro são transformados pela remoção de oxigênio.

Os principais fatores que afetam a cinética da auto-redução são:

*Propriedades das matérias-primas utilizadas:*

Reatividade do agente redutor, condutividade térmica, granulometria, mineralogia, porosidade da espécie.

*Composição dos aglomerados:*

Estequiometria (relação carbono/óxido); presença de catalisadores.

*Natureza do sistema:*

Temperatura.

Tipo de atmosfera.

Vazão do gás inerte.

*Propriedades relativas ao aglomerado:*

Porosidade e tortuosidade, homogeneidade da mistura.

No fenômeno da redução, a taxa de reação é considerada de primeira ordem em relação ao gás redutor (Nabi & Lu, 1968), podendo ser o mecanismo controlador tanto químico, como difusional ou misto. Mas, nos processos de auto-redução os intermediários gasosos são gerados no interior dos aglomerados e o pequeno tamanho das partículas, associado com a proximidade dos reagentes, minimizam significativamente os fatores relacionados com a difusão, favorecendo o controle por reação química nos grãos. (D'Abreu & Noldin, 2007).

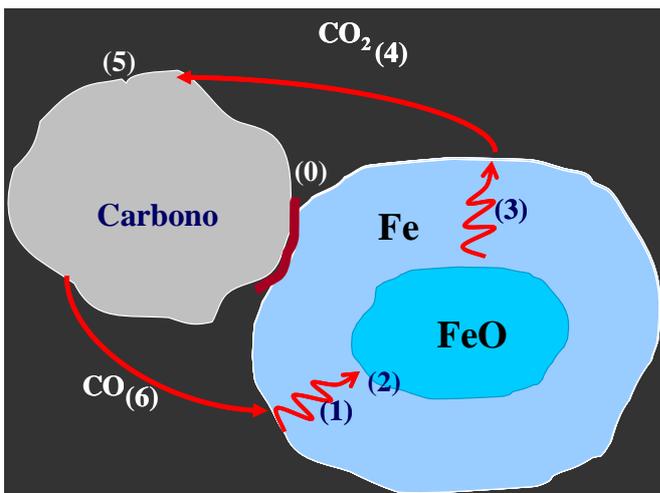
As granulometrias dos reagentes carbono e óxido de ferro garantem, portanto, a alta cinética (partículas finamente divididas, contato íntimo e ausência de gases inertes).

Diversos sistemas de misturas óxido de ferro-carbono já foram pesquisados, e pode-se dizer que é consenso que a reação global da auto-redução seja uma reação sólido-sólido via intermediários gasosos. A combinação das reações 2, 3, 4, 5 e 6, fornece, então, a reação global:



Na auto-redução, as reações sólido-sólido, ou seja, entre os grãos de carbono e os óxidos de ferro, ocorrem de maneira muito limitada, devido às condições cinéticas extremamente desfavoráveis a partir de seu início (formação de camada sólida separando as fases originais), podendo normalmente ser desprezadas, sem afetar as análises dos mecanismos de reação.

As etapas em que se divide a auto-redução são mostradas esquematicamente na Figura 2. (D'Abreu & Noldin, 2002)



**Figura 2 - Etapas da auto-redução**

- (0) Redução sólido-sólido (início)
- (1) Difusão de CO através da camada porosa de  $Fe_{met}$
- (2) Reação de redução dos óxidos  $Fe_xO_y$  pelo CO
- (3) Difusão de  $CO_2$  através da camada porosa de  $Fe_{met}$ .
- (4) Difusão de  $CO_2$  pelos poros
- (5) Reação de Boudouard
- (6) Difusão de CO pelos poros

Altas taxas de redução, devido ao contato íntimo entre os reagentes, tem feito os processos de auto-redução foco de vários estudos.

D'Abreu & Netto et. al. (1994) estudaram a redução de dois tipos de pelotas auto-redutoras de finos de minério de ferro e carvão, ou coque, na faixa de temperatura de 900 à 1200°C. Neste trabalho, os autores avaliaram os efeitos na redução das variáveis temperatura, tipo de pelota, vazões de gás inerte e CO e tipo de atmosfera externa. As pelotas, na faixa de 15 mm de diâmetro, foram preparadas segundo uma composição industrial, ou seja, com a adição de agentes ligantes que garantissem resistência suficiente às pelotas para suportar à solicitações industriais, bem como e agentes fluxantes da escória.

Conforme esperado pelos autores, as taxas de reação aumentaram com a temperatura de teste. Gradientes térmicos entre a periferia e o núcleo das pelotas também foram observados. O efeito do tipo de pelota, foi explicado pelos autores em termos das diferentes quantidades de catalisadores potenciais à

reação de Boudouard. A pelota I apresentou, moderadamente, maiores conversões, para ambos os níveis de temperaturas (900 e 1200°C), e tendo esta pelota maiores níveis de cinzas e CaO, evidenciou que estes componentes atuaram como catalisadores da reação de Boudouard. Nos experimentos, o aumento da vazão de gás inerte, resultou em queda nas taxas de reação para as pelotas-I à 1000°C. Os autores atribuem este efeito à diluição dos gases gerados no interior da pelota, pela penetração de N<sub>2</sub> externo, diminuindo o potencial redutor dos mesmos. Com relação ao efeito dos diferentes tipos de atmosfera externa, as taxas de reação das pelotas reduzidas em CO foram maiores do que em N<sub>2</sub>, devido à redução adicional pelo CO externo. Para o caso de atmosferas de CO<sub>2</sub>, as taxas de reação são inicialmente maiores (até 5 minutos), diminuindo depois significativamente (até 15 minutos), quando então as reações de redução cessam, mostrando que a partir de um certo tempo passa a ocorrer uma reação competitiva de oxidação pelo CO<sub>2</sub>.

Os autores também confirmaram, conforme outros pesquisadores, que a redução se dá em três estágios (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, este a “FeO” e o “FeO” a Fe), que a composição dos gases de saída é próxima ao equilíbrio entre as fases (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>”FeO” e “FeO”/Fe) e portanto a reação de Boudouard era a etapa controladora da reação global, no intervalo de temperatura estudado.

D’Abreu & Noldin (2002) apresentaram uma análise do impacto das variáveis, temperatura, tipo de atmosfera e composição dos materiais ferrosos e carbonosos, sobre a cinética da auto-redução, em dois tipos de briquetes auto-redutores, na faixa de temperatura de 1000 à 1300°C. A partir da análise dos resultados, foi determinada a energia de ativação aparente (E<sub>0</sub>) igual à 177,10 kJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial da equação de Arrhenius (κ<sub>0</sub>) igual à 0,97x10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Foi observado que aumentos na temperatura, diminuição na vazão de N<sub>2</sub> e uso de atmosfera de CO, melhoraram significativamente a cinética de redução dos briquetes auto-redutores, aumentando os graus de conversão obtidos.

D’Abreu & Martins (2002) abordaram o estudo fenomenológico da metalização de briquetes auto-redutores durante a reação de redução, na faixa de temperatura de 1000 à 1350°C, variando o tipo de atmosfera gasosa e o tempo de redução. Com base nos resultados obtidos, uma descrição das morfologias do ferro obtidas na faixa de temperatura estudada foram apresentadas. Para isso foram utilizados: estereoscópios óticos e microscópios

ótico e eletrônico. As principais morfologias da fase metálica produzida foram: presença de glóbulos de ferro no interior do aglomerado e uma camada contínua ou semi-contínua de ferro metálico na superfície, entre 1200 – 1350°C, sugerindo ter havido uma carbonetação do ferro mais intensa no interior do aglomerado, com a conseqüente fusão da fase metálica. Crescimento de *whiskers* de ferro, também foram observados, mas em temperaturas mais baixas (1000 – 1100°C).

Takano et.al (2003) analisaram o comportamento cinético de briquetes auto-redutores na faixa de temperatura de 1473 até 1673K. Sobre o comportamento durante a redução; pode ser dito que até temperaturas da ordem de 1473K, a taxa da reação foi controlada pela reação de gaseificação do carbono ( Boudouard), sendo portanto dependente da reatividade e tamanho de partícula do material carbonáceo. Em altas temperaturas a taxa se tornaria muito rápida sendo também função da transferência de calor.

Vários outros trabalhos foram realizados, sempre visando ter um melhor entendimento dos fenômenos que acontecem no processo de auto-redução. Assim, esforços foram feitos para quantificar a fase metálica (ferro) usando técnicas digitais de microscopia nos briquetes compostos de magnetita-carvão reduzidos sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> em 1200°C de 5 a 45 minutos (D'Abreu & Noldin et. al., 2004). Santos et. al. (2001) estudaram o efeito da quantidade de agentes ligantes e do tipo de redutor em pelotas auto-redutoras, na temperatura de 1200 à 1350°C. Moon et.al. (1999) pesquisaram o efeito da geometria das amostras na auto-redução, para diferentes tipos de redutor e níveis de temperaturas. Briquetes cilíndricos foram produzidos, com diâmetro de 22 mm e alturas variando de 25 à 35 mm, utilizando como fonte ferrosa um óxido de ferro ultra-fino, com tamanho de partícula entre +1 µm e - 2 µm, e como redutor, *char* e coke breeze, com granulometria menor que 210 µm. Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio e temperatura máxima de 1200°C.

D'Abreu e colaboradores realizaram várias pesquisas com o intuito de analisar o comportamento de aglomerados auto-redutores. D'Abreu & Rodriguez Filho (1995) estudaram a fenomenologia da metalização do ferro em pelotas auto-redutoras, reduzidas em atmosfera de N<sub>2</sub> e várias misturas CO/ CO<sub>2</sub>, variando a temperatura dos testes de 900 à 1200°C, e a vazão dos gases. D'Abreu & Oliveira (1996), em continuidade ao trabalho realizado anteriormente, investigaram o efeito das variáveis combinadas sobre a morfologia e grau de metalização das pelotas. Os experimentos foram realizados na faixa de

temperatura 950-1250°C com o tempo variando em até 1 hora e a atmosfera CO-CO<sub>2</sub> imposta com um percentual de CO variando de 0 – 100%. Concluiu-se que as relações CO/CO<sub>2</sub> que apresentaram maior grau de metalização, sem que ocorresse reoxidação deletéria ao processo, foram aquelas com teores de CO superior a 70%. Garantida a não-reoxidação deletéria, os aumentos no tempo e na temperatura sempre elevaram o percentual de ferro metálico.

Em resumo, todos os trabalhos mencionados anteriormente, somados ao trabalho realizado por D'Abreu & Noldin (2007) permitiram as seguintes conclusões gerais:

- ✓ A reação de Boudouard se apresenta normalmente como a etapa controladora da reação global até 1200°C, quando então o controle passa a ser misto, sofrendo também a influência da reação química de redução dos óxidos de ferro e da taxa de transmissão de calor.
- ✓ A redução se dá praticamente em dois estágios principais, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à “FeO” e “FeO” a Fe.
- ✓ Foi observado que aumentos na temperatura de teste, diminuição na vazão de N<sub>2</sub> e uso de atmosfera de CO, melhoraram significativamente a cinética de redução dos briquetes auto-redutores, aumentando os graus de conversão obtidos.
- ✓ As características físico-químicas do redutor e dos óxidos de ferro, como granulometria, redutibilidade e reatividade, assim como a variação da relação carbono/óxido de ferro, tem papel fundamental sobre a cinética do processo de auto-redução.
- ✓ Devido à grande influência da reação de Boudouard no processo, o tamanho da partícula e a reatividade da espécie contendo o carbono é muito importante, assim como o tamanho da partícula e a redutibilidade do óxido de ferro, cuja influencia também deverá ser sempre considerada.
- ✓ O comportamento das curvas de redução mostrando claramente um estágio inicial com altas velocidades de reação e um estágio final com velocidades mais moderadas também abre espaço para discussões. As altas velocidades iniciais de reação são explicadas, em consenso, pelo alto potencial redutor do gás. Em contrapartida, a queda nas velocidades

de reação nos estágios finais é explicada como resultado de uma série de fatores atuando em conjunto, como, formação excessiva de escória; formação de uma camada densa de ferro impermeável aos gases; contaminação interna do aglomerado por gás inerte; mudança do mecanismo de controle da reação; diminuição das áreas superficiais dos grãos de óxido de ferro e carbono e a própria diminuição da quantidade de carbono..

### 3.1.3. Cinética da reação de boudouard

A gaseificação do carbono ocorre segundo etapas químicas e físicas bem estabelecidas: transporte externo e difusão intraparticular dos gases reagentes e produtos gasosos, e a reação química propriamente dita, inclusive com adsorção e desorção das substâncias nos sítios livres da superfície de carbono. Considera-se, de um modo geral, que em baixas temperaturas (abaixo de 900°C), a velocidade depende da reação química e em temperaturas médias e altas (entre 1000 e 1300°C), as etapas controladoras seriam as difusões através das porosidades das partículas de carbono e o transporte de CO<sub>2</sub> para a superfície externa dessas partículas .

Diferentes mecanismos para a reação de Boudouard já foram propostos, sendo aceito o seguinte mecanismo básico de reação:

- (i) Troca irreversível de oxigênio entre o CO<sub>2</sub> da fase gasosa e a superfície de carbono.



- (ii) Desorção irreversível do CO para a fase gasosa após a reação entre o oxigênio adsorvido e a superfície de carbono.



Onde C<sub>f</sub> e (O) são, respectivamente, sítios livres e ocupados na superfície de carbono.

Os principais fatores que afetam a cinética da reação de Boudouard nos carvões são os seguintes:

- Temperatura;
- Características da atmosfera gasosa;

- Tipo de carvão;
- Catálise, por exemplo, dos componentes das cinzas de carvão;
- Estrutura química do carvão;
- Estrutura porosa do carvão;
- Condições de pré-aquecimento;
- Condições experimentais (por exemplo, eficiência de transferência de calor para a reação, que é significativamente endotérmica).

#### **3.1.4. Aglomerado Auto-redutor.**

Nos aglomerados auto-redutores o agente redutor, no caso o carbono, é adicionado diretamente à mistura a ser aglomerada via uma espécie carbonosa, visando, a partir do contato íntimo entre as partículas e à alta pressão parcial dos reagentes, obter altas velocidades de reação, e conseqüentemente, tempos de residência dos aglomerados nos fornos muito curtos.

Esta teoria, que se caracteriza pela formação de ferro metálico simultaneamente em todos os pontos do aglomerado, ganha importância prática quando se verifica (dependendo também de outros fatores, como por exemplo, temperatura da reação, tipo de gás redutor, tempo de reação, entre outras variáveis) altos graus de metalização. Como neste caso se trata de redução para obtenção de ferro, o óxido de ferro é proveniente de finos de minério de ferro ou outros materiais ferrosos e, o agente redutor é um material carbonáceo (podendo ser carvão metalúrgico, carvão vegetal, coque de petróleo, moinha de coque metalúrgico etc.). Normalmente estes aglomerados estão sob a forma de pelotas ou de briquetes e diferem entre si pela forma geométrica e método de aglomeração. Pelota são obtidas por processo de rolamento, em tambor ou em discos de pelotização, com o tratamento de endurecimento posterior por queima ou cura final a frio. Já no caso dos briquetes, são obtidos por máquinas de prensagem, conhecidas como briquetadoras, operando à frio ou à quente. D'Abreu & Martins (2002). Figura 3.



**Figura 3 - Aglomerado Auto-redutor**

Para aproveitar estas vantagens cinéticas é necessário levar em conta duas características: primeiro as reações são fortemente endotérmicas devido à gaseificação do C pelo  $\text{CO}_2$  e em segundo os aglomerados não podem ser submetidos a altas temperaturas para ganhar resistência (queima), ou seja, devem ser curados a frio através de ligantes apropriados.

O estudo de aglomerados auto-redutores é muito amplo. Takano et. al. (2003) pesquisaram o comportamento das propriedades mecânicas tais como, resistência a frio, resistência após aquecimento, decrepitação e inchamento. Vários materiais podem ser utilizados como ligantes, por exemplo o cimento Portland, escória dos altos fornos, cal hidratada ou uma mistura destes; e, em casos especiais ligantes orgânicos podem ser utilizados, tais como o melão, o melão misturado com cimento ou carboximetilcelulose. Cada um destes materiais pode afetar o comportamento da pelota tanto nas suas características cinéticas como nas propriedades mecânicas. Neste trabalho foi descrita a influência das características de diferentes materiais no comportamento, na temperatura ambiente e em altas temperaturas, dos aglomerados auto-redutores. Na temperatura ambiente é normalmente analisada a influência da resistência a frio e, em altas temperaturas é analisada a crepitação, o inchamento e a resistência a compressão.

A resistência a frio em pelotas auto-redutoras se consegue utilizando ligantes que reagem a baixas temperaturas. O cimento Portland (ligante inorgânico), neste caso, foi o preferido em relação aos ligantes orgânicos, porque estes apresentam menor resistência a altas temperaturas.

Durante o processo da elaboração das pelotas auto-redutoras obtêm-se primeiro as pelotas cruas. Os principais mecanismos para conferir a resistência neste estágio é a capilaridade da água nos espaços entre as partículas, uma granulometria fina, grande área superficial, e compactação (mínima porosidade com baixo conteúdo de água). A resistência do aglomerado cru somente é

necessária para evitar sua degradação ao manuseio antes de adquirir resistência depois de curado.

A cura das pelotas aglomeradas a frio, utilizando o cimento como ligante, envolve uma reação de hidratação, com formação de uma fase complexa tipo gel de silicato de cálcio. O ligante deve ser inorgânico, pois os orgânicos se decompõem em relativamente baixas temperaturas. A maior resistência devido ao alto conteúdo de cimento acredita-se que é devido à formação de silicato tricálcico no cimento que é como um concreto. Os resultados mostraram que existe um conteúdo ótimo de ligante onde se observa a melhor resistência. Este conteúdo relaciona-se a uma monocamada de ligante cobrindo a superfície das partículas. O excesso de ligante não mostrou conferir uma melhor resistência. A morfologia do produto formado da reação de hidratação também afetou as propriedades da pelota. Uma morfologia que confere uma boa interligação foram partículas finas de silicato de cálcio hidratado. Quando cal foi utilizada como ligante sob atmosfera de CO<sub>2</sub>, o carbonato de cálcio pode ser formado. A vantagem deste produto foi que ele se decompõe a altas temperaturas (acima de 900°C) e no caso dos hidratos de cálcio a decomposição ocorre a temperaturas acima de 650°C.

Quando as pelotas auto-redutoras curadas a frio são submetidas ao calor ocorrem a vaporização da umidade, a decomposição e volatilização de alguns componentes orgânicos, redução dos óxidos de ferro e decomposição dos hidratos e carbonatos. Durante a passagem do gás, a degradação pode ocorrer mediante o fenômeno da crepitação devido ao conteúdo de umidade e matéria volátil contida em cada pelota. Posto que as pelotas são endurecidas devido principalmente à reação de hidratação, quando esta reação inicia, a resistência também começa a diminuir. A transformação da fase hematita ( HC ) para wustita (CFC) com aumento de volume, também diminuí a resistência, Jiang et. al. (2001). A redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras apresentam o fenômeno de inchamento na faixa de temperatura de 800 a 1150°C devido ao crescimento de ferro filamentosos, durante a redução de wustita a ferro metálico, causando uma expansão de volume em torno de 30% (mínimo).

Entende-se como crepitação à degradação das pelotas em pequenas partículas devido a geração de gases durante o aquecimento (pequenas explosões). Isto depende da quantidade de água, intensidade do aquecimento e da porosidade das pelotas. As fontes dos gases formados podem ser: a água de hidratação do minério, a água de hidratação dos ligantes, a matéria volátil dos

redutores, e a umidade das pelotas curadas. Uma percentagem da matéria volátil nos redutores (coque, carvão, carvão vegetal, etc.) de 1,5 a 25% pode ser crítica devido ao grande volume de gás gerado. As próprias reações de redução, como de calcinação e decomposição a altas temperaturas (acima de 873K), podem causar crepitação.

Takano et. al. (2003) mostrou que experiências realizadas com pelotas compostas de finos de hematita, finos de carvão com matéria volátil de 12,3%, cal e escória de alto forno como ligante, e um nível de porosidade abaixo de 22% resultaram em altos graus de crepitação. Da mesma forma, um alto índice de umidade (em torno de 3,3%) favorece o fenômeno de crepitação.

O inchamento também pode ocorrer em pelotas auto-redutoras. Este fenômeno depende da velocidade do aquecimento e temperatura atingida (Takano & Mourão, 2000). Quando os aglomerados foram submetidos a baixa intensidade de aquecimento e temperaturas entre 800°C e 1150°C, a redução começou apresentando o crescimento de “whiskers”, mas quando a intensidade de aquecimento foi alta e a temperatura superou os 1200°C, a nucleação e a sinterização foram favorecidas. (Iguchi & Meng, 2001) observaram que pelotas submetidas a 1100°C apresentavam um inchamento anormal, mas que a 1200 e 1300°C a pelota inicialmente inchava mas que depois começava a contrair e o volume final era menor do que o inicial. Devido a esta característica alguns processos auto-redutivos como o *Rotary Hearth Furnace* utiliza temperaturas em torno de 1300°C..

Nas temperaturas de 800 até 1150°C pode-se dizer que pelotas contendo carvão vegetal como redutor foram propensas a maior inchamento; adições de óxidos básicos (cal, carbonato de cálcio, cimento) também incrementaram o inchamento. Pelotas contendo coque como redutor foram menos propensas a inchar, a menos que óxidos básicos tenham sido agregados à pelota. E, finalmente, pelotas que tinham carvão mineral como redutor também foram menos susceptíveis a apresentar inchamento catastrófico.

A resistência das pelotas auto-redutoras depois de terem sido submetidas a altas temperaturas apresentaram um comportamento de decréscimo da resistência. Quando o cimento foi utilizado como ligante a resistência diminuiu consideravelmente a medida que a temperatura aumentou de 600 a 950°C devido à decomposição dos hidratos, os quais são os principais componentes que proporcionam resistência ao aglomerado curado a frio. A mínima resistência

ocorreu entre 900 e 1000°C. A altas temperaturas começou a sinterização do ferro reduzido e conseqüentemente a resistência incrementou (Mantovani & Takano, 2000) e incrementou drasticamente a temperaturas maiores que 1200°C (Iguchi & Meng, 2001). A resistência também foi influenciada pelo inchamento. Pode-se dizer que se tem boa resistência à compressão quando se tem alto conteúdo de ligante (maior que 10% em peso), mas isto incrementou os custos.

Takano et. al. (2003) indicou que a aglomeração por briquetagem era uma técnica muito mais amigável às fontes de ferro e carbono utilizadas. As propriedades mecânicas e metalúrgicas e, a faixa granulométrica de matérias primas utilizadas foram diferentes comparadas com às pelotas.

As propriedades mecânicas dos aglomerados auto-redutores foram influenciadas tanto pelas matérias primas como pela técnica de aglomeração (pelotizado ou briquetado). Mas, concluiu-se que é a seleção de um ligante apropriado que define a utilização de um aglomerado auto-redutor num processo industrial. Os aglomerados devem ter resistência a quente para seu uso no processo e também resistência a frio para suportar o manuseio da carga durante a estocagem e atividades de pré-tratamento. Experiências realizadas por (Otaviano et. al.) mostraram que briquetes aglomerados a frio e que utilizaram açúcar como ligante mostraram ter uma maior resistência logo depois de preparados, do que os com cimento como ligante. As condições de tratamento de carbonatação também afetaram a resistência dos briquetes quando se utilizou cal hidratada como ligante. A temperaturas altas (400°C) e tempos de cura longos (120 min) a resistência torna-se favorecida. Testes de compressão realizados com briquetes não reduzidos mostraram que a máxima compressão foi com briquetes de magnetita comparados como os de hematita.

O comportamento dos aglomerados auto-redutores (pelotas ou briquetes) pode ser sumarizado da seguinte forma:

A resistência a frio foi afetada pelas características das matérias primas, processo de mistura, natureza e quantidade de ligante no processo de aglomeração.

Os principais fenômenos que afetam as propriedades mecânicas a altas temperaturas são: crepitação, inchamento e, decomposição com a temperatura dos produtos que conferem resistência a frio. As variáveis mais importantes para o controle da crepitação são a umidade e a porosidade. O Inchamento tem duas principais conseqüências: perda de resistência e degradação ou desintegração

dos aglomerados durante a redução. Aglomerados auto-redutores curados a frio durante a redução tiveram um decréscimo na resistência e o ponto mínimo ocorre normalmente para temperaturas entre 900 e 1000°C.

Por outro lado, Anduze et. al. (2005) realizaram um estudo do processo de redução de minério de ferro com pelotas auto-redutoras que contém componentes formadores de escória com elevada temperatura *liquidus*, e propuseram sua validade como possível alternativa tecnológica no processo de obtenção de ferro carbono. Foram preparadas pelotas auto-redutoras com 79,91% em massa de minério de ferro hematítico e 20,09% em massa de grafita, mais 10% em massa de cimento Portland tipo ARI. Realizaram-se ensaios de resistência à compressão a frio, e ciclo de redução por etapas (10 min a 1573K e 1673K). A elevada concentração do cimento empregado fez com que as pelotas atingissem uma boa resistência a compressão a frio (45kgf/pelota). A estrutura final obtida após a redução consistiu de uma casca de ferro carbono altamente sinterizada, recheada em seu interior de glóbulos de ferro carbono de diferentes granulometrias, carbono e escória. Presa na estrutura da casca, observou-se pequenas partículas de escória, e a concentração de carbono na casa metálica esteve na faixa de 0,6 a 0,8% em massa, confirmando os trabalhos anteriores de D'Abreu & Martins. Possui também alta resistência mecânica e baixa porosidade, o que melhora a resistência a re-oxidação. A elevada concentração de carbono em seu interior (5% da massa total de ferro) pode facilitar sua posterior fusão, como já havia sido detalhado por Martins (2003).

### **3.1.5. Processos emergentes**

Dentre os processos emergentes que utilizam a tecnologia de auto-redução, podem ser citados: ITmk3, Fastmet e o TecnoRed. Outros, como o Hismelt, Finex e o Corex, se alicerçam em tecnologias distintas.

O 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 ( minério ou resíduos ) 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 está abaixo de 2%. O objetivo é produzir

granulados de ferro primário (*nuggets*), para posterior utilização nas Aciarias. (Midrex Technologies, 2003).

O mesmo se pode 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, se previamente tratado para a remoção de dióxido de carbono e vapor de água. (Cheeley, 2000). Uma variante do Corex é o processo Finex, que utiliza, como reatores da parte superior, fluidizadores em série (cerca de quatro). Tanto o Corex como o Finex já possuem unidades industriais produzindo gusa líquido.

O processo Fastmet, uma das primeiras versões do RHF para auto-redução, utiliza o forno de soleira rotativa para converter as pelotas de pós e lamas da aciaria e finos de minério de ferro, em DRI altamente metalizado. Utiliza como redutor carvão, carvão vegetal, coque ou o carbono contido no próprio resíduo da aciaria. O produto sólido (DRI) quente pode ser alimentado num forno Elétrico de Arco Submerso, para obter um produto metálico líquido de alta qualidade conhecido como Fastiron. (Midrex Technologies, 2003)

Neste trabalho daremos ênfase à descrição do processo Tecnored, posto que é uma tecnologia brasileira patenteada a nível mundial (em mais de 25 países). Tem comprovada sua tecnologia, através de campanhas em sua planta piloto de desenvolvimento e agora em processo final de construção da primeira planta em escala industrial.

Caracteriza-se por duas inovações: a alimentação lateral dos combustíveis sólidos e uma pós-combustão secundária (Figura 4)

O Tecnored é um processo de obtenção de ferro primário que emprega aglomerados auto-redutores num reator muito menor que um alto forno. O processo Tecnored não requer coque nem enriquecimento do oxigênio e pode utilizar matérias primas de baixa qualidade, incluindo aglomerados de finos, poeiras e lodos.

O Processo TecnoRed desponta como uma nova tecnologia para a produção de ferro gusa líquido a partir de matérias-primas e insumos de baixo custo.

No forno TecnoRed™ são utilizados como fonte de ferro e carbono redutor os aglomerados auto-redutores de cura a frio, produzidos a partir de misturas compostas de unidades de ferro (finos de minério de ferro, resíduos de mineração, resíduos siderúrgicos) e unidades de carbono (finos de carvão mineral, carvão vegetal, coque verde de petróleo ou resíduos industriais contendo carbono). Estes materiais são misturados com fundentes e ligantes e aglomerados em briquetadoras ou em discos tradicionais de pelletização, na forma de briquetes e pelotas, respectivamente. Os aglomerados produzidos são então curados e secados ao tempo ou em equipamentos especiais, operando em temperaturas de cerca de 250°C. Em seguida os aglomerados são reduzidos e fundidos em um forno de cuba de geometria especial, que contém, basicamente, uma cuba superior, uma zona intermediária para amolecimento-fusão, e em seguida a cuba inferior, pela qual se vaza o metal líquido e a escória, em um regime operacional muito parecido com o de um alto-forno.

A cuba superior ou zona de auto-redução do forno é onde são carregados os aglomerados auto-redutores, outros agentes e uma fração do combustível. Na cuba superior é realizada a queima secundária, ou seja, a pós-combustão dos gases combustíveis ascendentes das regiões inferiores do forno, gerando energia. Nesta queima secundária o CO, que sobe em contracorrente à carga é incinerado, tornando-se útil ao processo não pelo seu poder redutor, mas sim por fornecer energia térmica ao processo para a redução dos aglomerados, resultando em economia de combustível e otimização do uso do carbono combustível. Praticamente todas as reações de redução dos óxidos de ferro ocorrem na cuba superior, exceto pela redução de óxidos remanescentes que ocorrem na cuba inferior.

Na zona de amolecimento e fusão (zona coesiva) os gases ascendentes, vindos da cuba inferior aquecem a carga metálica até as temperaturas de amolecimento e fusão. Nesta região o teor de carbono do ferro já produzido é muito importante para garantir que a carga tenha condições de fundir na altura das isothermas desejadas. Tal como no caso dos altos-fornos, é muito importante ter uma diferença mínima entre o amolecimento e a fusão da carga de maneira a minimizar a espessura da zona coesiva e conseqüentemente a perda de carga nesta região do forno (Nogueira & Fruehan, 2003). Na zona coesiva a carga

metálica perde sua permeabilidade, principalmente devido ao preenchimento dos vazios pela carga semi fundida e/ou líquida.

No forno TecnoRed™ a carga é fundida em atmosfera redutora, evitando reoxidação do ferro metálico produzido.

A cuba inferior do forno TecnoRed™ recebe material da cuba central superior (metal primário e escória primária) e o combustível dos alimentadores laterais.

As principais funções da cuba inferior são garantir a queima do combustível através do sopro primário e promover as reduções de óxidos de ferro residuais e reações de cadinho, tipo incorporação de silício, manganês e fósforo no metal, dessulfuração interna do metal, escorificação da ganga e superaquecimento do metal e escória.

Para a queima do combustível via sopro primário, utiliza-se ar pré-aquecido a cerca de 850°C, sendo possível o enriquecimento com oxigênio ou injeção conjunta de outros agentes. A queima do combustível e o fluxo dos produtos da combustão através do leito resulta em uma relação CO:CO<sub>2</sub> no topo da cuba inferior, que depende principalmente da reatividade do leito de combustível. A respeito do combustível a ser queimado, ressalta-se que o material deve criar a permeabilidade necessária para um bom fluxo das fases gasosa e líquida dentro do reator. Para isso, o combustível deve apresentar, no fim dos alimentadores laterais e após passar pelo processo de “charificação” (D’Abreu & Noldin et.al, 2005), um “esqueleto” com resistência suficiente para suportar a carga exercida pela cama de carga formada na cuba inferior. Adicionalmente, o *char* formado deve ter reatividade adequada para promover tanto a temperatura adiabática de chama desejada como um bom perfil térmico quando queimado, e, assim garantir a relação CO/CO<sub>2</sub> desejada no topo da cama de combustível

Contudo, deve-se ressaltar que o peso total da carga imposta à cama de combustível no forno TecnoRed™ é bem menor que em um alto-forno devido à alta produtividade volumétrica do processo. Logo, as exigências mecânicas são proporcionalmente menores, dispensando combustíveis de elevadas propriedades mecânicas como os usados pelos processos tradicionais, que requerem combustíveis coqueificados, emitindo substâncias extremamente nocivas durante o processo de fabricação. Esta característica, ou seja, uso de um forno compacto, é uma das principais razões que explicam a habilidade do

forno para dispensar o uso de coque metalúrgico e permitir o uso de combustíveis sólidos não-convencionais e de baixo custo, tais como carvões minerais, sem necessidade de coqueificação.

Evidentemente, o uso ou não de um determinado combustível deve ser definido após uma avaliação sobre o custo do insumo frente à quantidade consumida por tonelada de produto, volume de escória gerado, friabilidade, necessidade de dessulfuração, etc.

A produtividade do Tecnored é marcante. Enquanto nos altos-fornos, o tempo de residência é de seis a 7 horas, no novo forno é de cerca de 40 minutos.

Os benefícios que oferece esta tecnologia são:

- ✓ Emprega finos de minério de ferro/concentrados e resíduos ferrosos de óxidos, como fontes metálicas de baixo custo.
- ✓ Emprega tipos de carvão convencionais e baratos como fontes de gás redutor e energia. Consequentemente prescinde do uso do coque.
- ✓ Produz gusa líquido que serve para ambas as rotas de produção de aço.
- ✓ É um processo com menor impacto ao meio ambiente.
- ✓ Tem baixos custos de capital (CAPEX), podendo aproveitar amplamente infra-estruturas e instalações já existentes.
- ✓ É um processo modular (forno de secção retangular), o que implica que a tecnologia pode ser operada eficientemente em um ampla gama de capacidades de produção e implementarse de forma gradual.

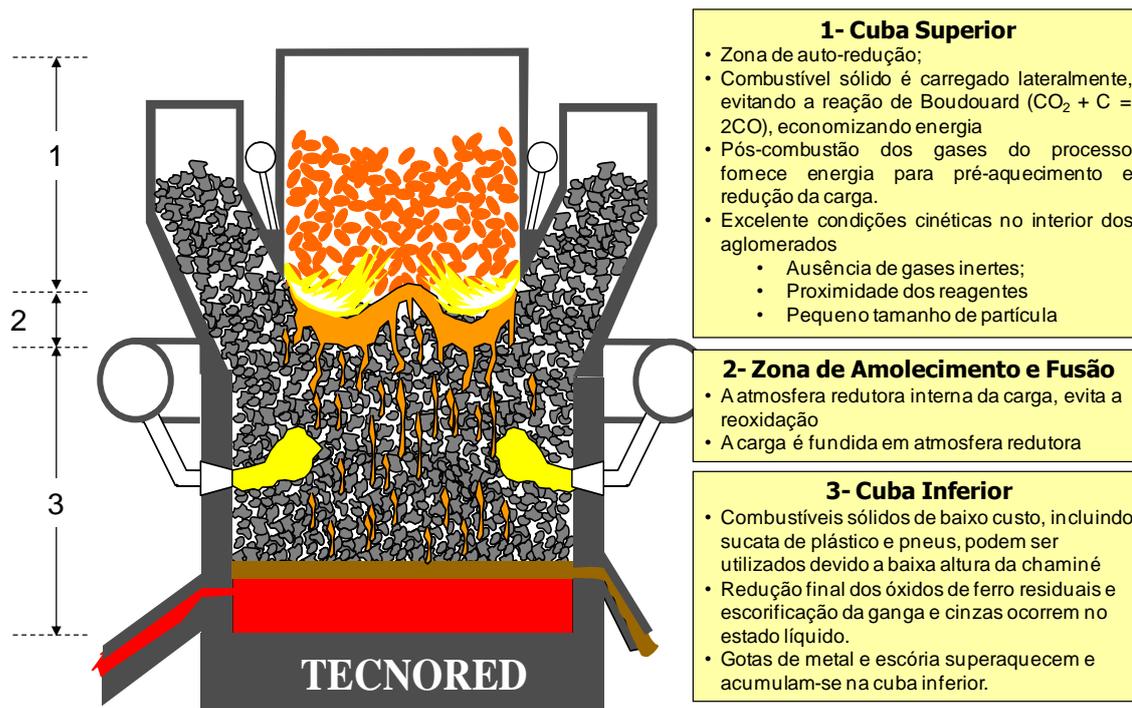


Figura 4 – Processo TecnoRed

### 3.1.6. Comportamento do enxofre na cuba

A emissão de compostos sulfurosos é um grande problema quando se utiliza combustíveis fósseis. O alto teor de enxofre contido em carvões favorece a emissão, principalmente, de  $\text{SO}_2$ , que pode ser convertido em ácido sulfúrico após a condensação no ar, na forma de chuva ácida.

En la fase gaseosa el dióxido de azufre se oxida por reacción con el radical hidroxilo por una reacción intermolecular:



seguida por:



En presencia del agua atmosférica o sobre superficies húmedas, el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) se convierte rápidamente en ácido sulfúrico:



As emissões de  $\text{SO}_2$  são provenientes principalmente da combustão de carvões com baixo *rank* e elevado teor de enxofre.

Com a utilização do carvão na produção de ferro metálico, impurezas do carvão, como o enxofre ingressa no processo. A quantidade de enxofre nas fases (gás, sólido, etc.) depende das condições operacionais. Além disso, conclui-se que uma quantidade significativa de enxofre entra na fase gás durante a desvolatilização e combustão do carvão. (Ozturk et.al, 1994).

Segundo Raipala (2003) a maioria do enxofre no alto-forno vem do coque, onde está na forma de enxofre orgânico, ou como FeS. O coque possui aproximadamente 0,6% de S. As fontes de ferro, seja *lump*, sinter ou pelotas tem quantidades pequenas de enxofre, que flutuam em torno de 0,001 a 0,01%.

Segundo Elkasabgy & D'Abreu (1981), o mecanismo de transferência do enxofre para o metal líquido pode ser representado, de acordo com as seguintes etapas. Nestas etapas foi considerado que, segundo estudos anteriores, Elkasabgy (1980), o composto mais estável, em temperaturas maiores que 1300°C é o gás SiS.

(a) O enxofre é carregado no forno na forma de impurezas orgânica e inorgânica, principalmente com o coque, que o libera na forma de gases quando é aquecido e queimado. A reação pode ser escrita na forma:



(b) O vapor de enxofre deve formar o gás CS numa primeira etapa antes de se transformar em SiS, pois se encontra, inicialmente, em íntimo contato como o carbono do coque:



(c) Quando os gases CS e SiO se encontram e misturam, deve ocorrer a formação do gás SiS, segundo a reação:



(d) A transferência do enxofre contido no gás de alto forno, para o metal líquido, pode ser representado da seguinte maneira:



Quando não se produz a fusão do metal, as etapas a, b e c ainda podem ser consideradas.

Elkasabgy & D'Abreu, (1981), indicaram que mais de 60% do enxofre permanece no coque até que ele seja queimado nas ventaneiras. A passagem do enxofre do coque sólido para o gás ocorreria na mesma região onde o SiO é

formado à partir da redução do  $\text{SiO}_2$  da cinza. Tal fato fortaleceu a tese de dependência entre as transferências do enxofre e do silício.

Investigações de dissecação em fornos japoneses indicaram que o teor de enxofre no ferro que acabou de se reduzir está em torno de 0,02% e pode aumentar para até 0,15-0,20% perto da zona coesiva. (Omori, 1987).

Omori (1987) também propôs que o enxofre contido nas matérias primas aumenta a partir da zona onde a temperatura atinge  $1000^\circ\text{C}$  a medida que desce no interior do forno, alcançando um teor máximo entre o meio e a parte inferior da zona coesiva, abaixo da qual se dividiu entre o gusa e a escória. Esta divisão depende da forma da zona coesiva, apontando assim que os gases portadores de enxofre foram formados em regiões inferiores. Por outro lado, o enxofre proveniente do coque apresentou dois caminhos. O primeiro foi que este diminui à medida que desce na coluna de carga e no segundo este atinge um valor máximo imediatamente abaixo da zona coesiva.

Ozturk(1994) propôs que o enxofre que não se incorpora ao gusa nem à escória é retirado pelo pó e gases pelo topo. Apresentou os resultados obtidos em seu experimento que aponta como principais componentes portadores de enxofre no gás obtido o  $\text{SO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{S}$ , e mostrou que as concentrações de  $\text{SO}_2$  tendem a aumentar com o aumento da temperatura do gás.

Blas (2000) mostrou que em altas temperaturas e concentrações de oxigênio, típicas de combustão, o enxofre combina com o carbono, hidrogênio e oxigênio para formar  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$  e  $\text{S}_2$ . Sob algumas circunstâncias quase todo o enxofre estaria no estado +4 de oxidação, Portanto, dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) seria a espécie predominante de enxofre formado na combustão. Ainda com 20% de deficiência de ar, 90% do enxofre estaria na forma de  $\text{SO}_2$  e aproximadamente 0,1% como  $\text{SO}_3$ , e o restante na forma de  $\text{SO}$ .

Shütte et al.(1989) afirmaram, baseados em seus experimentos, que com exceção do enxofre contido nas cinzas, todo o enxofre do carvão era convertido a óxido durante a combustão, sendo o óxido  $\text{SO}_2$ , o principal componente.

Hayashi & Iguchi (1992) estudaram a influencia dos gases sulfurosos na redução de wustita com hidrogênio. Neste trabalho foi utilizada wustita misturada com óxidos de  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ . Os ensaios foram realizados a  $900^\circ\text{C}$  com  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{S}$ . Nos testes sem enxofre, a simples adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO}$  retardou a taxa de redução principalmente devido à formação de ferro denso entre os poros da wustita, enquanto o  $\text{CaO}$  e a  $\text{SiO}_2$  favoreceram a taxa mediante a formação de

ferro poroso. Estes resultados foram observados apesar de modificar o potencial redutor e esteve de acordo com outros estudos.

A adição de enxofre com uma atividade de 0,01, a qual foi definida em relação ao equilíbrio Fe/FeS, não alterou significativamente a taxa de redução. Entretanto, quando a atividade foi incrementada até 0,10 a maioria das taxas da redução tenderam a aproximar-se de um nível moderado, independente da adição dos óxidos, sendo afetadas pelo potencial redutor e se oxissulfetos foram formados ou não na interface Fe/FeO.

Hayashi & Iguchi (1996) também investigaram a influência dos gases sulfurosos na redução de wustita com monóxido de carbono. O trabalho foi feito com wustita misturada com ganga ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ) utilizando uma termobalança a 1173 e 1373K. A mistura gasosa para a redução foi CO-CO<sub>2</sub>-COS. Nos ensaios sem presença de enxofre a redução foi fortemente retardada pela existência de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  na wustita devido principalmente à formação de ferro denso na wustita (porosa ou densa). Entretanto, foi grandemente favorecida pela adição de  $CaO$  formando ferro poroso. Como dito, o  $SiO_2$  retardou apreciavelmente a redução, comportamento este diferente do trabalho realizado com gases contendo  $H_2$ , onde o  $SiO_2$  favorecia a taxa de redução.

A adição de enxofre, numa relação de  $PCOS / PCO = 2,2 \times 10^{-6} - 2,2 \times 10^{-5}$ , incapaz de formar oxissulfetos líquidos, resultou em diminuição da taxa de redução em relação aquela sem adição de enxofre. Na redução utilizando enxofre no gás redutor foram observadas, após se fazerem as análises da superfície utilizando (MEV), que o início da nucleação do ferro aconteceu sobre a superfície de wustita de uma forma homogênea com um período de incubação longo. Isto foi provavelmente devido a que átomos de enxofre foram adsorvidos preferencialmente nos sítios ativos como defeitos de estrutura sobre a superfície da wustita, conduzindo à diminuição da distribuição de energia da superfície da wustita.

Quando a atividade do enxofre era de 0,10 e  $CaO$  coexistia, sem a formação de oxissulfetos, a formação de ferro fibroso foi favorecida fortemente. A 1373K a morfologia do ferro transformou-se em granular para amostras com wustita pura ou misturada com  $MgO$  utilizando COS no gás redutor. A temperaturas inferiores a 1273K, a tendência foi a formação de ferro denso, em contraste com o estudo feito com gases contendo hidrogênio onde a formação de ferro poroso foi maior. Isto foi provavelmente devido a que a força de

remoção de oxigênio da superfície de wustita com enxofre adsorvido foi muito maior para o gás  $H_2$  do que para o gás  $CO$ .

A taxa de adsorção de enxofre e o conteúdo no equilíbrio de ferro reduzido em misturas  $H_2$ - $H_2S$  foi analisado por Iguchi & Itoh. (2004). Sabe-se a partir da literatura que, o  $H_2S$  no gás redutor, mesmo em baixos potenciais de  $FeS$ , pode melhorar ou retardar a redução a níveis extremos dependendo das condições de redução, (Sawai et.al, 1998). O objetivo deste estudo foi medir a quantidade no equilíbrio e a taxa de adsorção de enxofre a partir de uma mistura  $H_2$ - $H_2S$  em partículas de ferro reduzido (hematita e limonita). A atividade do enxofre foi menor que à unidade e os métodos utilizados foram o termogravimétrico e o da interrupção da reação. A curva de adsorção de enxofre pelo método da interrupção da reação para 873, 973 e 1073K para o ferro reduzido a partir de hematita mostrou que o conteúdo de enxofre no equilíbrio tem uma tendência a decrescer gradualmente quando a temperatura na qual foi feita a redução aumenta. Este fenômeno pode ser atribuído ao fato que a área de superfície específica de ferro reduzido diminui com o incremento da temperatura de redução. Foi observado também que a taxa de adsorção de enxofre foi muito rápida, a exceção a 873K, apesar de que a concentração de  $H_2S$  no gás tivesse níveis muito baixos que oscilam entre centos a miles de ppm. A taxa, nesta temperatura, foi difícil de medir posto que a cinética foi muito lenta.

Por outro lado, assumiu-se que a adsorção de enxofre no ferro a partir de limonita foi quatro vezes maior que à do ferro a partir de hematita devido a que a área de superfície específica no ferro a partir de limonita é muito maior devido à decomposição do  $FeO(OH)$  a  $Fe_2O_3$  durante o aquecimento.

A influencia da temperatura e a atividade do enxofre sobre a taxa de adsorção foram analisadas para o ferro reduzido a partir de limonita a 873, 973 e 1073K, com atividades de 0,05, 0,1 e 0,5. Para cada temperatura, a taxa de adsorção tornou-se mais rápida e o conteúdo no equilíbrio incrementou-se quando a atividade aumentava.

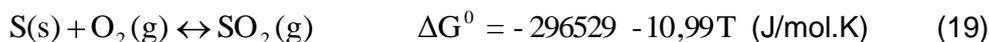
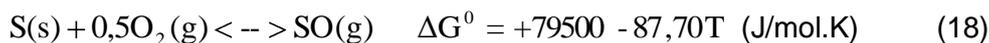
A influencia da área da superfície específica no conteúdo de enxofre no equilíbrio da adsorção diminui com o incremento da temperatura. Se o conteúdo de adsorção de enxofre é fortemente influenciado pela área da superfície específica, então a adsorção na superfície do poro do ferro reduzido é determinante.

O conteúdo no equilíbrio foi apropriadamente expresso pela isoterma de Langmuir's, como função da atividade do enxofre e da temperatura. A simulação da taxa de adsorção foi realizada pelo método paralelo, no qual a difusão das moléculas gasosas no poro e a difusão das espécies adsorvidas sobre a parede dos poros foram tomadas em consideração.

No caso do ferro reduzido a partir de limonita sugere-se que a taxa de adsorção tenha um controle misto de difusão da fase gasosa nos poros e de difusão na superfície porosa. Concluiu-se que a difusão na superfície prevalece a baixas temperaturas, mas que a medida que a temperatura aumenta, a difusão da fase gasosa torna-se o mecanismo controlador. As curvas de adsorção do S no ferro reduzido a partir de hematita não se adaptaram ao modelo proposto. Analisou-se, como uma das possíveis razões, a segregação de enxofre no contorno de grão. O tamanho de grão de ferro reduzido a partir de hematita supõe-se ser muito maior do que o grão de ferro a partir de limonita devido ao tamanho muito maior de grãos de wustita no ferro a partir de hematita. O trabalho de Grabke (1995) respalda esta hipótese onde se indica que se tem uma forte tendência de segregação sobre o contorno de grão. Como no ferro reduzido a partir de hematita a área de contorno de grau foi muito maior que a área da superfície porosa, maior quantidade de enxofre pode segregar no contorno de grão do que na superfície porosa. A segregação no contorno de grão pode ser representada pela equação de Langmuir-McLean que é função da atividade do soluto e da temperatura, mas neste trabalho outros elementos no soluto afetaram a segregação. Conclui-se que a adsorção de enxofre foi composta da adsorção na superfície do poro e a segregação no contorno de grão. Também se pode dizer que a quantidade de enxofre na saturação incrementa com o aumento da temperatura devido a que o conteúdo de enxofre segregado aumenta. Finalmente se a segregação no contorno de grau foi significativa, no caso do ferro a partir de hematita, então a segregação foi uma resistência a difusão de enxofre e também a difusão na superfície, e conseqüentemente não pode ser representado pelo modelo da difusão paralela.

### **3.1.6.1. Cinética das reações do enxofre**

No caso do alto forno, as primeiras reações do enxofre do coque e do carvão ocorrem com o oxigênio no "raceway" e na zona de coque ativo, onde o enxofre está presente na forma de S(orgânico), (Biswas,1981).

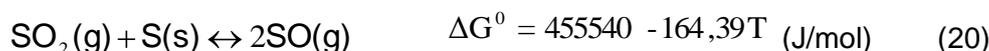


Para estas reações as constantes de equilíbrio são, respectivamente:

$$\ln K = -\frac{9562}{T} + 10,52$$

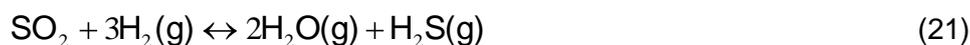
$$\ln K = \frac{35666}{T} + 1,52.$$

Analogamente à reação de Boudouard, os gases gerados a partir das reações de oxidação do enxofre se incorporam ao gás da ventaneira e reagem com o enxofre presente no combustível. (Matos, 2006)



$$\ln K = -\frac{54791}{T} + 19,77$$

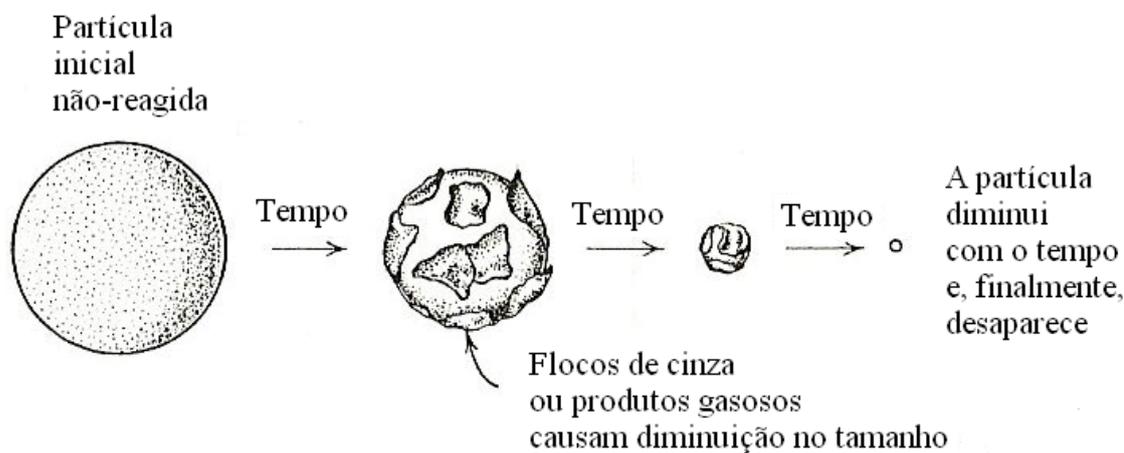
Na presença de hidrogênio, na região do “raceway” e na zona de coque ativo, o dióxido de enxofre reage de acordo com: (Matos, 2006)



O enxofre liberado pelas reações químicas entram na fase gasosa como compostos e se combinam com componentes da carga. Aproximadamente 50-70% do enxofre do coque entra na fase gasosa na região em frente às ventaneiras, o resto é liberado nas regiões superiores do forno. Portanto, a maior parte do enxofre do coque é trazido nos gases provenientes das ventaneiras, sendo uma parcela considerável absorvida pelos materiais fundidos na zona coesiva, (Matos, 2006).

O mecanismo das reações gás-sólido adotado por Castro (2000) e Matos (2006) para a combustão do carbono do coque e do carvão considera uma

partícula de coque ou carvão que diminui de tamanho na medida em que o carbono reage com o oxigênio e com o dióxido de carbono de forma que as reações de combustão completa e incompleta são concorrentes pelo oxigênio presente no *raceway*. A Figura 5 ilustra o processo, (Levenspiel, 1995)



**Figura 5 - Comportamento da partícula de combustível durante a reação.**

Para reações deste tipo, os três estágios ocorrendo em sucessão são enumerados a seguir:

Estágio 1 – difusão do reagente A no seio do fluxo de gás através da camada gasosa até a superfície do sólido.

Estágio 2 – reação na superfície entre o reagente A e o sólido.

Estágio 3 – difusão dos produtos da reação da superfície do sólido através da camada gasosa, de volta para o seio do fluxo de gás. Note que a camada de cinza está ausente, não contribuindo com qualquer resistência.

### 3.2.

#### Modelamento matemático do processo de redução

A simulação computacional dos processos metalúrgicos desempenha um importante papel para melhorar a produtividade, eficiência térmica e atingir uma operação estável nestas tecnologias e nos reatores químicos. Neste contexto vários trabalhos têm sido realizados com o intuito de simular e modelar os fenômenos de transferência de massa, calor e momento. A maioria dos trabalhos

realizados até a atualidade foram idealizados para os altos fornos, que apesar da intensa procura do entendimento dos mecanismos internos, ainda é considerado como uma “caixa preta”. O alto forno é um dos processos metalúrgicos mais complexos no âmbito da engenharia metalúrgica, o qual tem sofrido varias inovações como injeção de carvão pulverizado, efeito do uso de material carbonoso e de mineral de ferro, entre outros. Sem a instrumentação direta para a medição dos parâmetros operacionais, e o conhecimento empírico, seria impossível obter um total entendimento dos fenômenos internos, a predição acurada das mudanças das variáveis, e um controle preciso para a futura melhora da operação. Como conseqüência varias tentativas foram realizadas para a construção de modelos matemáticos para a análise da operação dos mesmos.

Por exemplo, Yagi et al. (1971) desenvolveram um modelo matemático unidimensional para um leito fixo isotérmico. Assumiram que a taxa de redução de uma pelota de óxido de ferro pode ser descrita pelo modelo do núcleo não reagido. Aplicaram as constantes de taxa observadas para uma pelota de óxido de ferro a este modelo e obtiveram as mudanças na fração reduzida da pelota e o perfil de concentrações de CO a qualquer nível do leito fixo com relação ao tempo. Observou-se que existia uma distribuição longitudinal da fração reduzida e um perfil de concentração dos gases redutores mesmo em baixas alturas do leito fixo e que exerciam consideráveis influencias no processo de redução.

Os autores consideraram os perfis longitudinais da concentração do gás e da fração reduzida das partículas sólidas no leito fixo e mantiveram a temperatura, a porosidade do leito, e o perfil de velocidades constantes. Os gradientes radiais também não foram considerados. Os gases redutores considerados foram o monóxido de carbono e o hidrogênio. Como a temperatura foi uma variável constante se tomou em conta somente os balanços de massa para gás e partículas sólidas no leito.

Os dados observados mostraram boa correlação com as curvas calculadas. Conseqüentemente concluiu-se que os perfis das variáveis de processo num leito fixo isotérmico podem ser estimados com considerável precisão pelo modelo.

Outro modelo matemático unidimensional foi desenvolvido por Yagi et.al (1973). Neste estudo, realizado para um leito fixo, tomou-se em consideração um gradiente de temperaturas do leito fixo para o processo de redução utilizando

a taxa de reação de uma pelota de óxido de ferro. Por outro lado, o perfil de temperaturas do gás com respeito ao tempo foi medido em três níveis do leito. As mudanças na temperatura do gás com o tempo foram obtidas e os valores observados por outros autores, da fração reduzida no leito, foram comparadas com as mudanças das variáveis calculadas teoricamente a partir do modelamento.

Os valores da fração reduzida com respeito ao tempo em diversas alturas do leito foram parecidos com aqueles calculados. Mas, por outro lado, os perfis de temperatura do gás com respeito ao tempo a cada nível do leito eram um pouco diferente dos valores calculados teoricamente.

Foi observado que um aumento da altura do leito incrementava a influencia da distribuição de temperaturas do gás e partículas sólidas sobre a fração reduzida. As temperaturas mínimas do gás e do sólido foram encontradas em qualquer altura do leito.

No modelamento considerou-se como gás redutor o hidrogênio e como partículas sólidas, pelotas esféricas de óxidos de ferro. A taxa de redução global pode ser derivada do modelo do núcleo não reagido.

Devido ao interesse dos autores na distribuição longitudinal de temperaturas para gás e para as partículas sólidas, da fração reduzida dos óxidos de ferro e da concentração do gás no leito fixo, a porosidade do leito foi mantida constante e a distribuição da velocidade do gás foi uniforme, além de considerar todos os gradientes radiais desprezíveis. As equações para o modelamento foram baseadas em balanços de massa e energia para o gás e para os sólidos. A difusão turbulenta e a condução de calor na direção longitudinal não foram consideradas.

Takahashi et. al. (a) (1984) construíram um forno de cuba em escala de laboratório para examinar as características operacionais. Realizaram varias experiências com pelotas de óxido de ferro reduzidas com misturas de hidrogênio e monóxido de carbono a varias temperaturas, fluxos, composições gasosas e pressões aplicadas. Os dados globais de operação e distribuição de variáveis do processo foram obtidos para o estado estacionário. Depois de esfriar o forno, se tomaram amostras de diferentes níveis no forno. Logo após, se fizeram medidas de tamboramento e redução.

Paralelamente foi derivado um modelo matemático unidimensional para o processo de simulação do forno de cuba. Os parâmetros de taxa para redução

das pelotas foram medidas por experiências independentes que foram incorporados no modelo. Resultados razoáveis foram obtidos para operações com pressões atmosféricas quando apropriados valores de parâmetros de taxa foram obtidos pela redução de pelotas de óxido de ferro.

### 3.2.1.

#### **Modelos matemáticos baseados no conceito multi-fluido**

Nos anos 80, a evolução da tecnologia dos computadores permitiu a modelagem de matrizes mais complexas e os modelos começaram a utilizar as equações diferenciais parciais nas equações fundamentais. Esta mudança ofereceu a possibilidade da descrição das fenomenologias mais detalhadamente. No começo dos anos 90 uma idéia foi proposta: descrever a fenomenologia como fluidos multi-fásicos com interações entre todas as fases. Este conceito classificou todas as fases como fluidos. No desenvolvimento deste tipo de modelagem, a fase fina que ingressa como corrente gasosa se analisa como uma fase independente. A fase líquida e a fase finos foram divididas cada uma delas com diferenças nas suas propriedades físicas. Os modelos multi-fluidos são capazes de resolver problemas em duas e três dimensões seja em estado estacionário ou transiente. (Yagi et.al., 2005).

Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para simular o alto forno (Hatano & Kurita, 1980; Sugiyama & Sugata, 1987; Takatani et.al., 1994), estes modelos consistindo em duas ou três fases. A diferença destes modelos, com os descritos a seguir, introduz o conceito multi-fluido, o qual é considerada uma ferramenta muito útil para o projeto e avaliação da operação dos altos fornos.

Como o conceito multi-fluido é relativamente novo, a maioria dos modelos foram desenvolvidos para os altos fornos, por isso todos estes trabalhos constituem uma base para o estudo dos processos da auto-redução fundamentados neste conceito.

### 3.2.1.1. Modelamento matemático considerando quatro fluidos em um leito compacto

O trabalho realizado por Yagi (1993) sumariza vários trabalhos sobre fenômenos de fluidos, de partículas, finos, gás, e líquido, os quais jogam um papel importante na indústria metalúrgica. Considerou-se que os quatro “fluidos” considerados (sólido, gás, partículas finas e líquido) fluem pela força da gravidade e interagem através das trocas de momento, massa e energia. Um exemplo onde se tem quatro “fluidos” é o alto forno, onde três fases são observadas nas ventaneiras, e na injeção de carvão pulverizado acontecem as reações gás-sólido de vaporização e combustão dos finos de carvão.

Neste trabalho foi considerado, para cada fase, um fluxo contínuo na derivação da equação de movimento e, um modelo matemático generalizado para o fluxo dos quatro “fluidos” foi proposto para a obtenção da solução numérica. Este modelo pode ser aplicado para a simulação não somente das quatro fases se não também de uma, duas ou três fases.

A fração volumétrica ocupada por cada fase foi determinada assumindo que:

- A fase gás preenche a porosidade do leito.  $E_g$
- O líquido e os finos no líquido são considerados como fase líquida.  $E_l$
- Os finos propriamente ditos formam a fase finos.  $E_f$
- As partículas sólidas que caem por gravidade no leito em movimento, os finos e a fase líquida que existem como fase estática são tratados como fase sólida.  $E_s$ . Assim:

$$E_g + E_l + E_s + E_f = 1$$

A equação de Navier-Stokes a qual é baseada no modelo contínuo foi utilizada para descrever os fenômenos de movimento para as quatro fases. A equação de Ergun foi utilizada como o parâmetro de interação entre os sólidos e o gás. Utilizou-se também a equação da continuidade para o gás, partículas finas, líquido e sólido.

A seguir são descritos alguns exemplos de aplicação:

### *Fluxo de gás num leito compacto*

O modelo pode ser aplicado, por exemplo, para descrever o fluido gasoso num leito compacto que geralmente mostra um comportamento não uniforme. Podem ser modelados a distribuição da pressão e as linhas de corrente do gás mediante a solução simultânea de ambas as equações, continuidade e movimento. A equação de Ergun foi utilizada para a interação gás-sólido. Para a análise numérica foram utilizadas a aproximação das diferenças finitas, o método de elementos finitos, o método da curva característica e o método SIMPLE para a solução direta das distribuições de pressão e velocidade.

Observaram-se boas correlações entre os dados calculados e os experimentais nos trabalhos de, Ohno e Kondo (1987) que concluíram que a perda de pressão num leito compacto tinha estruturas compactas uniformes e não uniformes e, no trabalho de Wang et. al. (1990) que também observaram a distribuição de pressão no leito compacto e, a distribuição da velocidade do gás na saída de um leito compacto.

No cálculo numérico, embora Ohno e Kondo (1987) desconsideraram o termo convectivo, Wang e colaboradores (1990) levaram em conta este termo. Concluiu-se que o termo convectivo influencia nos resultados para os casos onde as linhas de corrente eram uma curva.

Várias tentativas foram realizadas para a modelagem do alto forno. Entre elas estão a análise numérica sobre a formação da zona coesiva (Irita et. al., 1982), a mudança da permeabilidade durante a operação do alto forno com adição de umidade (Kurita, 1986), a estimação da distribuição radial da taxa do fluido gasoso no leito compacto ,formado de estruturas de camadas através de um modelo de duas dimensões. No trabalho de Kudo e Yagi (1987) observou-se a distribuição de pressão radial uniforme e distribuição da velocidade mássica de gás não uniforme na estrutura por camadas da carga.

### *Movimento de partículas compactas.*

Para a modelagem da descida de partículas na cuba do alto forno foi assumido um “fluido potencial” e se considerou a força de fricção para o movimento. Foi utilizada a equação da continuidade assumindo estado estacionário e considerando a não existência de líquidos e finos. Os termos fonte foram calculados para cada zona a partir do balanço global de matéria para as partículas compactas. A comparação entre os dados obtidos por uma experiência modelo e aqueles calculados a partir do modelo do “fluido potencial”

mostrou boa correlação qualitativa. Por outro lado, na parte baixa da cuba foram observados melhores correlações no campo da velocidade, a qual foi obtida pela derivação da equação de movimento considerando o termo viscoso e a força de arrastre baseada na equação de Ergun como uma força externa na equação de Navier-Stokes. O valor da viscosidade teve que ser determinada para estabelecer a interação entre as partículas sólidas.

Chen et al. (1992) obtiveram um valor ótimo da viscosidade (0.07 Pa.s) na simulação de resultados experimentais para a descida de partículas de areia em um modelo para alto forno em duas dimensões.

A aplicabilidade do modelo cinemático foi examinado por experiências realizadas em modelos de duas dimensões (Wang et.al, 1991). Os resultados mostraram que o modelo cinemático pode ser utilizado para a modelagem de movimento de sólidos em um leito compacto quando a altura do leito é um pouco baixo, já o modelo de “fluido potencial” não foi eficiente neste caso. O modelo de “fluido contínuo” foi satisfatório para descrever o movimento de partículas granuladas mas apresentou algumas desvantagens para simular os fenômenos de suspensão e deslizamento, os quais são dificuldades que se enfrentam na operação do alto forno. Cabe ressaltar que o modelo cinemático não pode considerar o efeito do fluido gasoso no “fluido de sólidos”.

#### *Fluido de duas fases Gás-Sólido*

No forno de cuba e no alto forno, o efeito do fluido gasoso no comportamento da descida das partículas era considerado pouco importante. No entanto, Shimizu et. al. (1982) encontraram nas suas experiências que a permeabilidade em um leito em movimento era maior que em um leito fixo. Então, o fluido gasoso num leito em movimento foi obtido corretamente introduzindo uma modificação para a permeabilidade na equação de movimento para um leito fixo.

Minakami e Toyama (1992) analisaram numericamente a distribuição da velocidade do gás e da pressão num forno de cuba aplicando o modelo de “fluido potencial” para o fluido sólido e a equação de Ergun para o fluido gasoso. Mediante este trabalho foi possível obter uma técnica útil na prevenção da colagem de partículas. Por outro lado Yagi e Ohmori (1979) desenvolveram uma simulação numérica para um forno de cuba para a produção de ferro esponja. Neste trabalho observou-se um fluido gasoso não uniforme devido à estrutura compacta não uniforme, na qual a fração de vazios e o tamanho das partículas

aumentavam da parede para o eixo central. Yamaoka et. al. (1988) estudaram matematicamente um forno de cuba de pre- redução para o desenvolvimento do processo SC-method. Neste estudo, o modelo cinemático foi adotado para a simulação dos sólidos. A comparação entre os dados experimentais e modelados mostraram boa correlação.

Kuwabara et. al. (1988) conduziram experiências para modelar a descida das matérias primas no alto forno utilizando gelo seco e grânulos de vidro. Neste estudo nitrogênio pré aquecido foi utilizado para derreter o gelo seco, conseqüentemente houve fluidos em contracorrente entre os gases que ascendiam e os materiais sólidos que desciam. O modelo de “fluido potencial” e a equação de Navier-Stokes foram utilizados para simular a descida da carga.

#### *Quatro fluidos incluindo três fluidos no leito compacto*

Yamaoka (1991) analisou o comportamento causado pela acumulação de finos no leito em movimento. As equações fundamentais utilizadas para o análise foram a equação de continuidade e movimento do gás e as equações do balanço de matéria e movimento para finos. Introduziram-se equações para o cálculo da taxa de deposição e desprendimento dos finos da superfície dos sólidos. A taxa de desprendimento foi derivada assumindo que a taxa era proporcional à quantidade de finos sobre a superfície das partículas compactas e decrescia com o incremento da energia cinética do fluido gasoso. A equação da permeabilidade do leito considerou a deposição e desprendimento dos finos. O modelo cinemático foi adotado para a estimacão da taxa de descida das partículas compactas. Esta equação não considerou as interações entre as partículas compactas com o gás e os finos. As experiências realizadas por Yamaoka (1991) confirmaram que a pressão do gás afetava a ocorrência de suspensão. Por este motivo foi introduzida, na equação de nível de perda de pressão, o índice de suspensão.

Em modelos desenvolvidos para altos fornos, onde foi considerado somente uma dimensão, as reações químicas e a transferência de calor foram principalmente investigadas. Já, em modelos em duas dimensões os fluidos radiais não uniformes desempenharam um papel mais significante.

No modelo generalizado para alto forno, as transferências de calor e massa, as reações químicas, assim como o fluxo de fluidos tem que ser consideradas para resolver simultaneamente as distribuições de temperatura, concentração e velocidade. Conseqüentemente, este modelo é bastante

complexo. O trabalho proposto por Sugiyama et.al. (1987), segundo Yagi (1993), foi um dos melhores modelos para simular o estado interno do alto forno. Este modelo incluía equações fundamentais de transferência de calor e massa. A equação da continuidade para o fluido gasoso, líquido e “sólido”. Várias taxas de reação foram consideradas no modelo, as taxas de redução com  $H_2$ -CO, as taxas de redução do FeO amolecido, a combustão e a gaseificação do coque na parte baixa do alto forno, entre outras.

No revisão realizada por Yagi (1993), ele conclui que cada fluido do sistema multi-fluido deve ser resolvido baseado na equação de continuidade e na equação de movimento na forma da equação de Navier-Stokes; desta forma, pode se atingir uma operação de alta eficiência em um leito compacto como o alto forno. Finalmente propõe um modelo matemático generalizado para a descrição dos fenômenos dos fluidos nos processos de leito compacto incluindo quatro fluidos (gás, líquido, finos e partículas compactas).

### 3.2.1.2.

#### **Modelo matemático no estado transiente para um alto forno baseado no conceito multi-fluido.**

Vários trabalhos descritos no item anterior foram considerados como uma ferramenta muito útil para a concepção e avaliação de diversas condições de operação, não obstante não pudessem prever mudanças transientes devido a que os modelos eram realizados em estado estacionário. Já, o trabalho de Yagi et. al. (2000) permitiu calcular a composição, movimento, temperaturas do gás, sólido, metal, escoria e finos em estado não estacionário.

O modelo considerou cinco fases, gás, sólido (coque e minério), finos, ferro fundido e escoria. Na formulação do modelo considerou-se que os finos e as partículas sólidas eram iguais fisicamente, mas que apresentavam fluidodinâmicas diferentes (partículas descem pela força da gravidade e os finos se movimentam através do fluido gasoso). O ferro fundido e a escoria foram tratados como fases distintas tendo propriedades diferentes, mas os mecanismos de movimento eram os mesmos

. O modelo considerou as equações de conservação de massa, momento, energia térmica e espécies químicas para todas as fases. Para isso considerou que:

- O fenômeno acontece em geometria axi-simétrica.
- Na fase líquida e na fase finos não ocorre acúmulo de material líquido dentro do processo
- O “fluido sólido” é descrito pelo modelo de fluido viscoso (Chen et.al, 1993).
- A fase sólida não tem influência na estrutura compacta.

As equações de conservação foram expressas pela seguinte equação generalizada:

$$\frac{\partial (\epsilon_i \rho_i \phi_i)}{\partial t} + \text{div} (\epsilon_i \rho_i \vec{U}_i \phi_i) = \text{div} (\epsilon_i \Gamma_{\phi_i} \text{grad} \phi_i) + S_{\phi_i} \quad (22)$$

Esta equação será descrita no capítulo 4.

As equações de troca de momento entre as fases sólido-gás foram baseadas na equação de Ergun. As interações finos-gás e líquido-gás foram baseadas na força de arraste de uma partícula (sólido ou líquido) no fluido gasoso. A interação sólido-líquido foi calculada pela equação de Kozeny-Carman. A interação sólido-finos foi expressa pela equação de Fanning (Shibata et.al., 1991).

A taxa de transferência de calor entre duas fases foi determinada pelo produto entre a área de contato, o coeficiente de transferência de calor e a diferença das temperaturas. Os coeficientes de transferência de calor para as fases gás-sólido e gás-finos foram baseados na equação de Ranz-Marshall (Ranz & Marshall, 1952), os quais foram modificados por Akiyama, Takahashi e Yagi em 1993 para um leito em movimento (Akiyama et. al., 1993). O coeficiente de transferência de calor entre as fases gás-líquido foi derivado a partir da correlação Mackey e Warner (1972). O modelo de emulsão foi considerado para as fases sólido-finos (Kuipers et. al., 1992)

O modelo considerou para todas as fases 19 reações químicas e 9 transformações de fase com suas respectivas taxas. Entre elas estão, redução do minério pelo C, CO e H<sub>2</sub>, reação de Boudouard, a reação de gás d'água, a reação água-monóxido, a combustão e gaseificação do carbono (coque e carvão pulverizado), a volatilização do C, a transferência de silício, e, entre as

transformações de fase, a fusão das espécies químicas como ferro, wustita, sílica, alumina, cal, MgO, e sucata.

As equações foram discretizadas pelo método de volumes finitos (Patankar, 1980). A fase sólida foi descrita pelo modelo do fluido viscoso. As distribuições de pressão do gás e do sólido foram calculadas pela equação da continuidade. As fases líquido e finos foram tratadas como fases dispersas e a equação da continuidade foi utilizada para calcular as frações volumétricas.

O modelo aplicado para a análise transiente de um alto forno permitiu avaliar diversas variáveis do processo como a variação transiente da distribuição de temperatura do sólido; a mudança na distribuição da fração reduzida, e, a variação transiente da temperatura do gás de topo e do metal fundido. A comparação entre os dados operacionais e os dados calculados pelo modelo mostraram boa correlação, validando o modelo de forma satisfatória. Foi possível prever a eficiência do forno em termos de produtividade, taxa de consumo de coque, taxa de formação de escoria e temperatura do gás de topo sob diferentes condições de operação.

### **3.2.1.3.**

#### **Modelo matemático multi-dimensional no estado transiente para o alto forno baseado no conceito multi fluido**

O modelo proposto por Castro (2000) na sua tese de doutorado consistiu numa modelagem transiente em três dimensões baseado no conceito multi-fluido (na qual todas as fases se comportam como fluidos) para alto forno, considerando os fenômenos físicos e químicos. No alto forno, sólidos, gás, metal fundido, escoria, carvão pulverizado e finos gerados pela degradação dos materiais sólidos ou introduzidos através das ventaneiras co-existem e interagem simultaneamente, daí que todas estas 6 fases foram consideradas no modelo trocando momento, massa e energia. Os termos fonte para a equação de conservação foram apresentadas e tomaram-se em conta todas as interações entre as fases. Foram incluídos nas propriedades físicas dados de densidade, viscosidade, condutividade térmica, calor específico e difusividade. Todas as fases consideradas no modelo comportaram-se de forma distinta em termos de movimentação, composição e propriedades termo-físicas. Estas características foram consideradas em detalhe para a descrição da fenomenologia. Da mesma

forma que os modelos anteriores, todas as fases foram expressas pela equação geral de conservação.

Foram apresentadas basicamente 4 situações. A primeira foi aplicada para investigar o comportamento transiente de um alto forno em duas dimensões com alta taxa de injeção de carvão pulverizado. Foi assumido comportamento axi-simétrico. Foi realizada a validação respectiva e os efeitos de diversos parâmetros como, a taxa de injeção de carvão pulverizado e a fração de queima nas ventaneiras. O modelo desenvolvido calculou a composição no estado não estacionário, o movimento, o perfil de temperaturas do gás, sólido, metal líquido, escoria e a fase finos. Consideraram-se as reações químicas com suas respectivas taxas. Mudanças nas propriedades das fases também foram consideradas. O comportamento transiente do alto forno junto com os parâmetros como a temperatura de gás de topo, taxas de produção, taxa de coque, de escoria e a análise do gás de topo puderam ser calculados pelo modelo. Foi considerado uma ferramenta útil na predição de estados transientes na operação do alto forno quando alguns dos parâmetros operacionais foram trocados. Também foi muito útil na predição dos efeitos das mudanças na qualidade da carga de matérias primas, como sinter, minério, pelotas e coque.

Na segunda situação foi modelado o alto forno em três dimensões e também foi realizada a análise em estado transiente. O modelo realizado em três dimensões compreendeu a totalidade da circunferência do alto forno. A predição da temperatura do sólido mostrou uma típica distribuição em “V” inverso na zona coesiva com superfícies isotérmicas maiores na região central. A acumulação de escoria foi observada apenas abaixo da zona coesiva devido à alta geração de escoria e alta viscosidade nesta região devido a uma baixa temperatura nesta região. Também a acumulação foi observada na superfície do “homem morto” onde o diâmetro do coque e a permeabilidade mudam abruptamente. A acumulação de finos foi observada na região periférica devido à baixa permeabilidade do leito e à baixa velocidade da fase gasosa. Especial atenção foi colocada na parte inferior do forno onde o comportamento tridimensional foi mais evidente. O estado transiente do alto forno foi previsto quando a mudança na distribuição dos materiais na carga foram abruptas. A simulação mostrou que o processo do alto forno precisa em torno de 20 horas para estabelecer um novo estado estacionário quando o padrão da distribuição da carga muda.

Na terceira situação o modelo foi aplicado para investigar a injeção simultânea de finos de minério ferro pré-reduzido e carvão pulverizado com

enriquecimento de oxigênio. As fase finos foram separadas em duas fases, carvão pulverizado e minério de ferro pré reduzido. A temperatura do metal líquido foi mantida constante em todos os casos para examinar o efeito da injeção múltipla (carvão e ferro). Os resultados da simulação mostraram que um baixo teor de sílica no gusa pode ser obtido mediante a injeção simultânea de carvão pulverizado, finos de minério de ferro pré-reduzido e fluxante. Adicionalmente outros resultados evidenciaram que a produtividade do forno pode ser incrementada com esta pratica.

Na quarta situação simulou-se a injeção de gás natural e carvão pulverizado. A temperatura do ferro líquido também foi mantida constante para avaliar o efeito da injeção múltipla. As vantagens das novas inovações foram confrontadas com as da operação padrão do alto forno e sugeriu-se algumas formas de melhorar a eficiência do processo. Da mesma forma que no caso anterior, baixo conteúdo de sílica no gusa pode ser obtido mediante a injeção simultânea de carvão pulverizado e gás natural. A simulação mostrou que a produção de metal líquido pode ser incrementada em torno de 0.3 kg por cada quilo de gás natural injetado. O modelo também mostrou que a taxa de coque poderia decrescer ate em torno de 280 kg/thm para uma injeção de gás natural de 120 kg/thm. Outra vantagem foi a diminuição de conteúdo de carbono nos gases de saída do alto forno , tornando o processo mais limpo.

Conclui-se que os resultados calculados, pelo modelo multidimensional transiente para o alto forno, concordaram com as distribuições de temperatura e parâmetros operacionais em simulações em duas dimensões no estado estacionário. Este modelo também pode prever satisfatoriamente as operações do alto forno em três dimensões e no estado não estacionário.

#### **3.2.1.4.**

#### **Análise numérica de operações inovadoras no alto forno através do modelo matemático baseado na teoria multi-fluido**

O trabalho realizado por Yagi et.al. (2005) enfatiza a importância da redução do consumo de energia e emissão de CO<sub>2</sub> ao meio ambiente no processo do alto forno. Para isso, sugere a introdução de operações inovadoras no reator.

O modelo, baseado na teoria multi-fluido, foi realizado em duas dimensões no estado estacionário. Foram consideradas cinco fases gás, sólido (coque, minério de ferro), gusa, escoria e finos (carvão pulverizado e plásticos), cada uma com mecanismos de fluxo individuais.

As simulações incluíam injeção de hidrogênio, carregamento de aglomerados auto-redutores, e reciclagem dos gases de topo.

A injeção de hidrogênio como vapor d'água, gás natural e resíduos plásticos no alto forno foi baseada em dois pontos: primeiro, que o hidrogênio é melhor redutor do que o CO. E, segundo, que o produto da redução com hidrogênio é o H<sub>2</sub>O e não o CO<sub>2</sub> e era de se esperar que a redução indireta com H<sub>2</sub> melhorasse, além de que o consumo de energia e a emissão do CO<sub>2</sub> diminuíssem. A simulação mostrou um incremento na taxa de redução global, especialmente na redução de magnetita e wustita; e um decréscimo nas reações de redução direta, reação de boudouard e transferência de silício. A produtividade foi evidentemente incrementada e a taxa de consumo de coque mostrou um decréscimo com a injeção de gás natural e injeção de resíduos plásticos. De uma forma geral se observou mais eficiência no desempenho do forno.

As mudanças ao carregar aglomerados auto-redutores na carga foi examinada através do modelo modificado multi fluido para alto forno. Assumiu-se que o aglomerado consistia em 75% hematita, 20% carbono e 5% ganga. Para o briquete, a redução pelo carbono, reação de boudouard, fusão, carburização e combustão foram novamente considerados no modelo. A simulação mostrou um decréscimo da temperatura da zona de reserva térmica em torno 200°C com 30% da carga com aglomerados auto-redutores, fato que atrasou a redução global. No entanto, a eficiência do alto forno foi incrementada devido ao decréscimo de requerimentos de calor devido a diminuição da reação de boudouard, redução do sinter e reação de transferência de Si; além que as perdas de calor pelos gases de saída e as paredes de forno também foram diminuídas.

A ultima aplicação foi investigar a operação do alto forno reciclando os gases de saída junto com a injeção de plásticos, oxigênio a temperatura ambiente e carregamento de aglomerados auto-redutores. O modelo revelou uma diminuição na temperatura do forno, aceleração extremo da velocidade de redução, decréscimo drástico da emissão de C e melhora na eficiência

térmica. Assim, a operação do alto forno com super alta eficiência pode ser alcançado através da inovação destas condições de operação.

As seguintes perspectivas podem ser tomadas em consideração para um alto forno do futuro com alta eficiência. 1) O alto forno poderia ser compacto. A altura de cuba possivelmente poderia ser reduzida; 2) Poderiam ser aceitas matérias primas e combustíveis de menor qualidade, isto seria possível através da utilização de aglomerados auto-redutores. Adicionalmente um coque de menor resistência poderia ser utilizado devido ao decréscimo da temperatura no forno e a diminuição da altura do mesmo. 3) A otimização e simplificação do sistema global do alto forno seria possível. 4) Pode-se injetar diversos materiais como plásticos, os gases do topo, carvão pulverizado, e outros combustíveis.

### **3.2.1.5.**

#### **Contribuição à simulação matemática do processo de redução direta em fornos de cuba**

D'Abreu et. al. (2000) desenvolveram um modelo matemático com o objetivo central de simular matematicamente a zona de Redução Direta dos fornos de cuba. O modelo levou em conta os balanços de massas, energia, a cinética de redução dos óxidos de ferro, na forma de minério bitolado e/ou pelota e os mecanismos de transporte de massa, calor e momento.

A descrição do modelo constituiu-se num sistema em contracorrente formado por um leito de “partículas” e gases “reativos”, representativo da zona de redução do forno de cuba. O sistema foi formado por um número de camadas criteriosamente definidas, nas quais se estabeleceram inicialmente os respectivos passos das reações de redução. Foram considerados também os fluxos dos materiais carregados e fixadas as condições de contorno, tais como a temperatura dos gases de topo e de injeção dos gases redutores, composições químicas da carga ferrífera, tipo de reator e propriedades das matérias primas obtidas em ensaios (reduzibilidades, geração de finos, etc). O modelo foi desenvolvido utilizando dados operacionais de projeto e alguns testes de redução em laboratório, buscando representar, da melhor forma possível, parâmetros de operação tais como: fluxo, temperatura e composição do gás de entrada; fluxo, temperatura e composição do gás de saída; pressão de operação do forno de cuba e variações de composição das fases sólidas e gasosas ao curso dos estágios de redução.

Concluiu-se que o modelo matemático atingiu plenamente seus objetivos, considerando sua capacidade de análise relativamente ao desempenho das duas cargas ferríferas consideradas. A incorporação de propriedades interdependentes mostrou que a modelagem pode ser usada como instrumento operacional na otimização dos “rates” dos vários tipos de matérias primas ferríferas.

### 3.2.1.6.

#### **Análise da injeção de diferentes misturas de carvões utilizando o modelo total do alto forno**

Matos et.al. (2006) discutiram no seu trabalho os efeitos, através de simulação computacional, da injeção de misturas compostas por carvões de diferentes teores de enxofre juntamente com o GN pelas ventaneiras, nos principais parâmetros operacionais do processo. O modelo tratou dos efeitos da combustão de diferentes misturas de carvão no processo do alto-forno de forma integral. Utilizaram-se como parâmetros os dados de densidade, superfície específica, granulometria, porosidade intrínseca e composição química para as diferentes misturas visando à determinação do perfil térmico do forno. O modelo foi baseado em equações de transporte para a descrição do movimento, troca de calor e espécies químicas das fases. A técnica de volumes finitos foi utilizada na obtenção das soluções numéricas das equações de transporte.

O modelo mostrou-se eficiente para a simulação de misturas de carvões com teor variado de enxofre nos principais itens de controle de qualidade do gusa do alto-forno. As misturas apontadas pelo modelo que implicaram em perda de qualidade relativamente ao enxofre foram aquelas com mais de 80% de carvão com alto enxofre, uma vez que estes carvões levaram a ultrapassar um limite máximo de 0,035% S para usinas com estação de dessulfuração. Quanto aos teores de Si, Mn e P, estes se mantiveram dentro dos limites aceitáveis usualmente e não ofereceram limitação quanto ao uso do carvão com alto enxofre.

Além dos trabalhos antes descritos, vários estudos tem sido realizados utilizando o modelo total do alto forno. Um estudo da operação do alto forno com injeção simultânea de gás natural e carvão pulverizado utilizando o modelo total

do alto forno, foi realizado por Castro et. al. (a) (2005). O modelo baseou-se na solução simultânea de cinco fases (gás, sólido, gusa, escoria e carvão pulverizado). Os resultados indicaram que com a injeção de aproximadamente 60Nm<sup>3</sup> de gás natural/t gusa e aproximadamente 200 kg/t gusa de carvão pulverizado era possível manter estável a operação do alto forno. O trabalho feito por Souza et. al. (a) (2005) visou analisar o processo do alto forno com recirculação de gás em dois níveis de ventaneiras, injeção de carvão pulverizado e oxigênio. Similar ao trabalho feito por Castro et. al. (a) (2005) foram 5 as fases consideradas. Dentre os principais resultados destacou-se que a injeção de uma pequena quantidade de carga auto-redutora melhora a operação com a injeção secundária. O aumento do oxigênio no sopro aumentou a produtividade em até 25%, mantendo a operação estável. Um outro trabalho utilizando o método de volumes finitos foi feito por Souza et. al. (b) (2005). Dito trabalho realizou o modelamento matemático e simulação computacional de um ensaio de combustão de carvão pulverizado. O modelo mostrou-se eficiente para a simulação da combustão de carvão pulverizado, visto que este teve boa aproximação dos resultados experimentais.

### **3.3.**

#### **Modelamento da auto-redução dos óxidos de ferro**

##### **3.3.1.**

#### **Modelo matemático do processo TecnoRed – Cuba Superior**

D'Abreu et. al (2006) apresentaram o primeiro modelo matemático para a tecnologia da TecnoRed, desenvolvido e calibrado a partir de 1994. Este modelo descreve o comportamento de um aglomerado auto-redutor durante sua descida na zona superior do forno (zona de auto-redução no estado sólido), acompanhando detalhadamente o comportamento do aquecimento e de redução do mesmo. A metodologia adotada foi a da solução numérica discreta considerando a análise e quantificação do comportamento do aglomerado tomando em consideração a descrição fenomenológica para as transferências de calor e reações químicas envolvidas. O tempo de residência foi determinado pela velocidade de alimentação da carga. O aglomerado foi dividido em cascas concêntricas cuja espessura foi definida pela difusividade térmica, sendo esta uma função dos vários materiais constituintes. Estas cascas foram usadas pelo modelo para dimensionar o progresso da conversão química dentro do aglomerado.

A arquitetura do modelo, escrita em Turbo-Pascal, obedeceu à seguinte rotina:

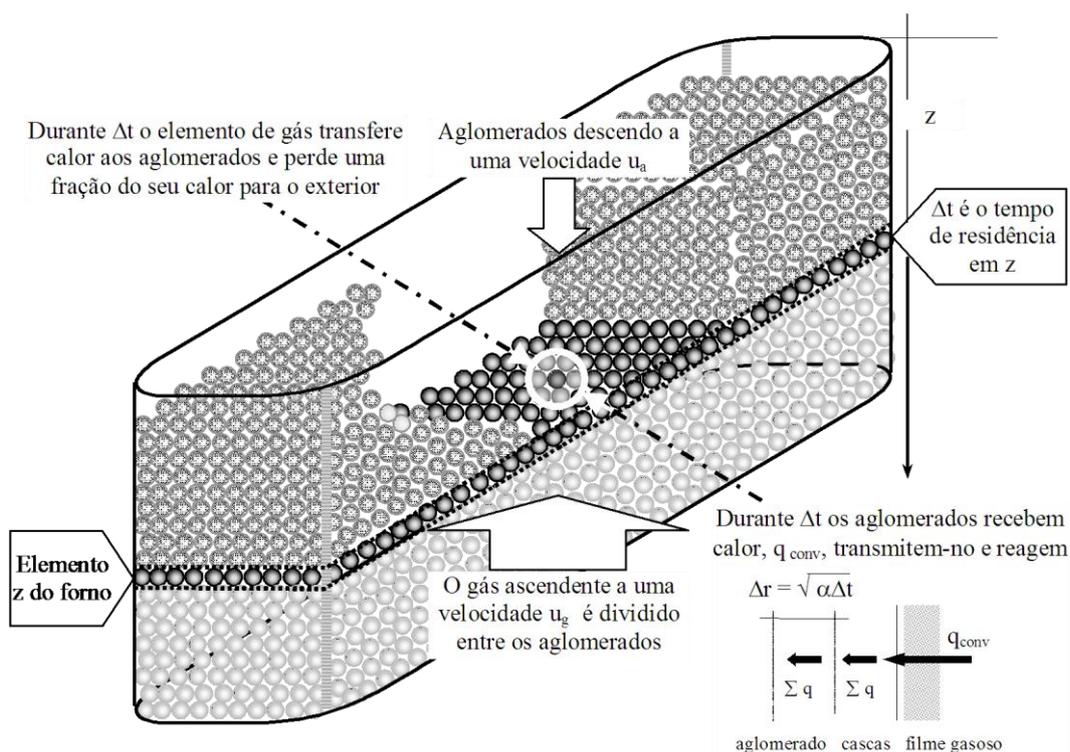
- ✓ aglomerado entra no elemento  $z$  do forno vindo de “ $z-1$ ”;
- ✓ cálculo de todas as propriedades do gás na temperatura do elemento “ $z-1$ ” do forno ( densidade, massa molecular, calor específico, viscosidade, etc.);
- ✓ cálculo da distribuição das frações mássicas do gás entre os aglomerados no elemento “ $z$ ” do forno de acordo com o perfil de fluxo do gás;
- ✓ determinação dos parâmetros termais do sistema (coef. de filme convecção, condutividade térmica efetiva, etc.) à temperatura do elemento “ $z-1$ ”;
- ✓ avaliação do calor trocado por convecção na casca externa do aglomerado;
- ✓ cálculo dos calores conduzidos entre as cascas internas do aglomerado;
- ✓ correção da composição do aglomerado por meio da cinética reacional, avaliação do perfil de temperatura e do balanço de massa do aglomerado no elemento “ $z$ ”;
- ✓ determinação, por meio do balanço térmico nos sólidos da nova temperatura do aglomerado (  $T_s$  em “ $z$ ” ), a ser usada nos cálculos para o elemento “ $z+1$ ”;
- ✓ avaliação do balanço de massa do gás para o elemento “ $z$ ” do forno levando em conta que a metodologia de cálculo deve obedecer ao fato que o fluxo de gás é de contracorrente;
- ✓ cálculo do balanço térmico do gás, levando em consideração as transferências de calor e perdas, para determinação da nova temperatura do gás (  $T_g$  em “ $z$ ” ) a ser usada nos cálculos para o elemento “ $z+1$ ”.

Algumas hipóteses operacionais foram feitas para a construção do modelo: os fluxos no leito reacional foram considerados unidimensionais e de natureza pistonada; os aglomerados foram assumidos como sendo pelotas exibindo arranjo no leito do tipo cúbico de face centrada; os gases possuíam comportamento ideal e por último, os processos de convecção, condução e reação química foram considerados na modelagem sequencialmente.

O diagrama esquemático mostrado na Figura 6 resume o esquema de cálculo.

O processo que avaliava as entalpias para o processo de redução da hematita ao ferro metálico, considerou que a taxa global da cinética era controlada pela reação de Boudouard e que as fases wustita e ferro alcançavam o equilíbrio.

O software permitiu a introdução dos dados de entrada para uma campanha específica, tais como propriedades das matérias primas, modelo de sopro, temperatura do gás de topo, geometria do forno, entre outros. Objetivando uma maior flexibilidade e melhorando a interatividade do software, cinco telas adicionais foram incorporadas ao sistema, permitindo ao operador acesso a todas as variáveis e parâmetros utilizados no modelo, como coeficientes termodinâmicos e cinéticos, e dados complementares como porosidade do leito, coeficientes de engenharia da chama, etc.



**Figura 6: Esquema de cálculo do modelo.**

Um dos resultados da modelagem (Figura 7) mostrou um grau de redução final de 93,6% em 27,3 minutos, confirmando a rapidez das reações que ocorrem no processo de auto-redução. Além disso, a zona de reserva térmica devida à reação endotérmica de Boudouard para um redutor de reatividade

conhecida apresentou-se claramente. Como previsto pelos testes de bancada, um gradiente térmico dentro do aglomerado foi também indicado pelo modelo, atestando a importância do mecanismo de transferência de calor no processo global. Finalmente, o modelo prediz o estado final do aglomerado reduzido, podendo indicar fusão primária de escória, o final da redução, ou a fusão da fase metálica.

Levando em conta que o forno TecnoRed utiliza duas diferentes fontes de carbono (como redutor dentro do aglomerado e como combustível na zona inferior do forno), outra modelagem ilustrou o comportamento do aglomerado quando considerada uma reatividade 15% menor do redutor, em relação ao exemplo básico. Adicionalmente foi feita uma simulação onde a vazão do sopro frio foi aumentada em cerca de 40% com relação ao exemplo básico. Com relação à zona de reserva térmica nenhuma modificação significativa foi observada comparando-se ao exemplo básico. Por outro lado, a simulação produziu uma diminuição na metalização, de 93,6 no caso básico para 90,3%.

O modelo permitia calcular as propriedades do gás tais como, densidade, massa molecular, entre outros; e também obter a distribuição das frações mássicas do gás; avaliar o calor trocado por convecção na casca externa do aglomerado; corrigir a composição do aglomerado por meio da cinética reacional e avaliar o perfil de temperatura e o balanço de massa do aglomerado para determinar sua temperatura. Confirmou-se também a existência de uma pequena zona de reserva térmica no forno com intensidade extremamente dependente da reatividade do redutor usado. Além disso, a modelagem indicou a importância dos mecanismos de troca de calor na zona superior do forno devido à existência de significantes gradientes térmicos entre a superfície e o núcleo dos aglomerados. Finalmente, a importância da pós-combustão interna do CO pelo sopro secundário foi evidenciada pelos valores dos índices de metalização e pelos principais fatores que afetam a formação da zona coesiva.

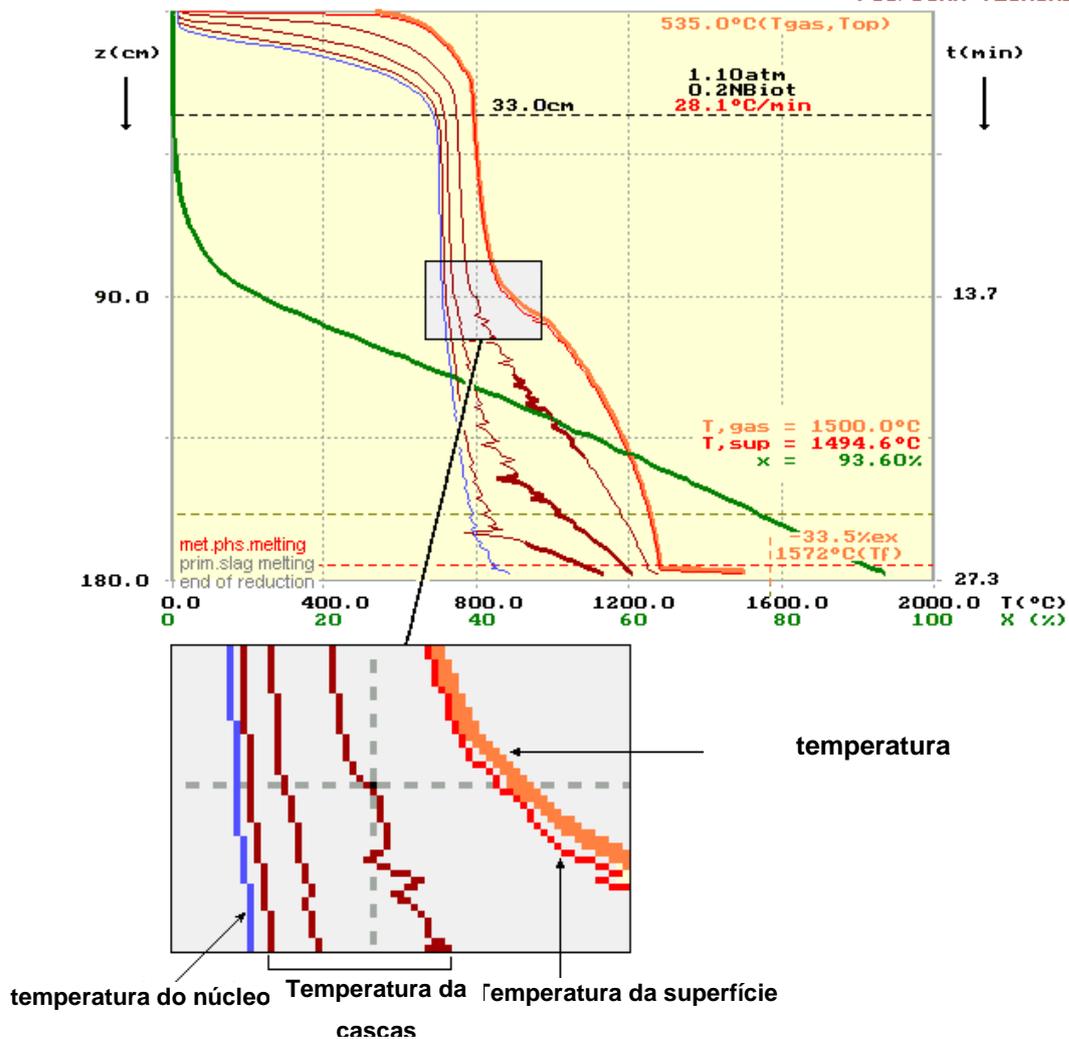


Figura 7 - . Exemplo básico dos resultados do software

Concluiu-se que o software mostrou-se útil na simulação da operação do forno, evidenciando as altas velocidades reacionais.

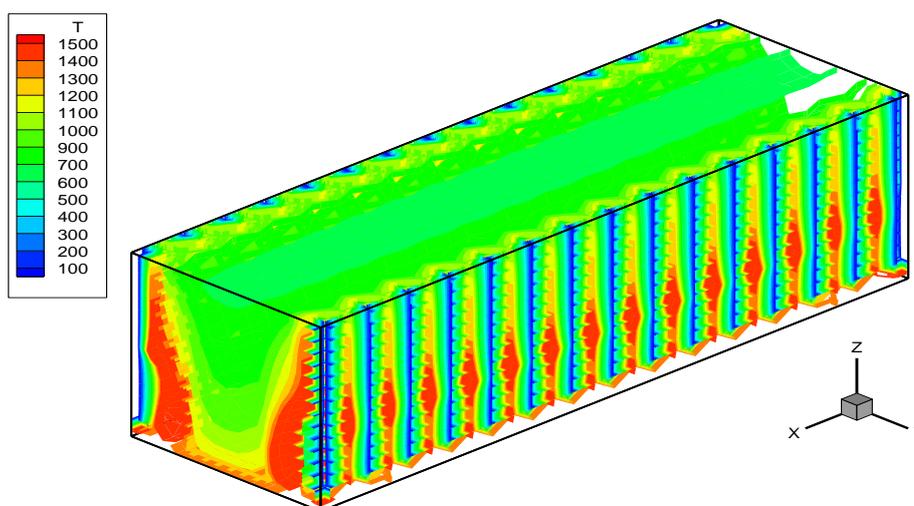
### 3.3.2.

#### Modelamento e simulação computacional da auto- redução por volumes finitos de um forno de cuba

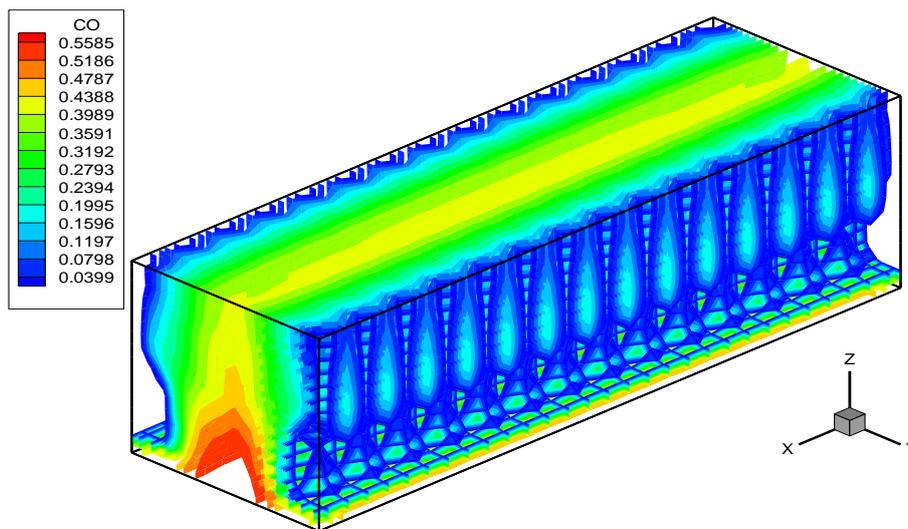
O primeiro modelo preliminar em três dimensões foi apresentado por Castro , D'Abreu et. al. (b) (2005). Neste trabalho um modelo total foi proposto para simular a zona superior do reator. O modelo proposto consistiu na formulação de um modelo bifásico (sólido e gás) através de equações de transporte de momentum, energia e espécies químicas para as duas fases presentes na região superior de um forno de cuba.

As espécies gasosas foram:  $N_2, O_2, CO, CO_2, H_2, H_2O$ , SiO e as espécies sólidas foram: C, SiC,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO, Fe,  $H_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaO, MgO, ganga. As equações de transporte foram discretizadas através da técnica de volumes finitos com os quais se obtiveram os campos tridimensionais de velocidade e pressão para o movimento do gás e do sólido, adicionalmente aos campos de temperatura e espécies químicas. Cada uma das espécies químicas foram resolvidas acopladas às reações químicas que promovem a transferência de massa entre as fases. Portanto, o modelo permitiu a solução acoplada da cinética das reações químicas ao transporte de momentum e energia, fornecendo os campos de velocidade, temperatura, distribuição das espécies químicas em ambas as fases, bem como detalhes das cinéticas das principais reações químicas que ocorrem no interior do reator. Tais informações podem ser utilizadas de maneira adequada para otimizar a operação deste equipamento.

Na figura 8 apresenta-se o campo de temperaturas da fase gasosa prevista pelo modelo. Observa-se que desenvolve temperaturas relativamente altas logo à frente das ventaneiras superiores devido à combustão secundária do CO, embora esta rapidamente decaia ao entrar em contato com o sólido descendente. A Figura 9 apresenta a distribuição de concentração da fase gasosa CO. Assim: (a). Observa-se que o gás ascendente da cuba inferior chega rico em CO e ao entrar em contato com os gases da ventaneira superior reagem com o oxigênio liberando calor e gerando  $CO_2$  que, ao entrar em contato com o aglomerado, promove “*solution loss*” e acelera a gaseificação e redução.



**Figura 8 - Campo de temperatura para o gás no forno de cuba**



**Figura 9 - Distribuição da composição do CO no forno de cuba**

No 2006, o modelo foi aperfeiçoado, agregando o carregamento de carvão granulado, o que adicionou ao processo características peculiares de transferência de calor e massa, sobretudo devido à liberação da matéria volátil no interior do leito granular. Modelos de desvolatilização de carvões para PCI, que são amplamente divulgados na literatura, foram adaptados ao modelo para representar a volatilização do carvão granular. (Castro, D'Abreu et. al. 2006).

Este modelo operou com briquetes auto-redutores, carvão granulado e injeção secundária de gás. Também se empregou a técnica de volumes finitos para modelar o sistema de duas fases com a que se resolveu as equações de transporte de momentum, energia e espécies químicas. Resultados da simulação indicaram que aproximadamente 80 % de grau de metalização podem ser obtidos neste processo. A produtividade do processo obtida foi de 35 t/m<sup>3</sup>/dia com um volume de gás de topo de aproximadamente 4000 Nm<sup>3</sup>/tDRI. Tabela 1.

**Tabela 1: Principais parâmetros operacionais**

Carga [kg/t DRI]	1555	Temperatura gás de topo [°C]	590
Produtividade [t/m <sup>3</sup> /dia]	34,5	Produção de gás [Nm <sup>3</sup> /t DRI]	4000
Produção [t/dia]	118	Injeção secundária[Nm <sup>3</sup> /t DRI]	1650
Tempo de residência médio [min]	35	Produção de char [kg/t DRI]	56
Grau de metalização [%]	80	CO/CO <sub>2</sub>	1,9

### 3.3.3.

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

No ano de 2007, Noldin e D'Abreu desenvolveram um modelo matemático híbrido, de natureza termoquímica para 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 estacionário, considerações cinéticas de laboratório e de planta piloto foram usadas para estimar a extensão das principais reações químicas nas diferentes regiões do forno. Para a 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.

A primeira etapa da construção do modelo foi a realização do balanço de massa global, onde o reator foi analisado como tendo suas várias entradas definidas em função das matérias-primas e parâmetros de sopro utilizados, com as respectivas saídas definidas em função do equacionamento adotado no cálculo das partições das espécies químicas entre as diferentes fases. Este equacionamento foi chamado de **“POLÍTICAS DE CÁLCULO”**.

O balanço global apresentou as seguintes entradas: aglomerado auto-redutor, booster (fração do combustível utilizada eventualmente), agente extra (fluxante ou outro tipo de aglomerado auto-redutor como resíduos siderúrgicos, carga metálica, etc), sopro secundário, combustível sólido, sopro primário, material erodido (desgaste do material refratário nas suas quantidades de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). As saídas do modelo foram: a composição do gás de topo, a composição e quantidade da poeira do gás de topo, escoria, metal líquido, e o material acumulado (a possibilidade de algumas espécies acumularem no interior do forno como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Para o cálculo do balanço global foram consideradas as contribuições de todas as espécies químicas presentes nas entradas. Em função das “políticas de

calculo” adotadas para cada espécie, a distribuição dos elementos e compostos foi definida em cada uma das saídas, obedecendo à lei de conservação das massas. A equação geral do balanço de massa global foi:

$$\sum E_i^j = \sum S_i^j$$

Onde:

$\sum E_i^j$  é o somatório do elemento “i” na fase “j” das entradas, incluindo material erodido.

$\sum S_i^j$  é o somatório do elemento “i” na fase “j” das saídas, incluindo o material acumulado no interior do reator.

O modelo desenvolvido calculou automaticamente a adição necessária de agente redutor para garantir a redução de determinada quantidade de óxido de ferro, segundo uma relação C/O especificada. Como alternativa, se a quantidade de material redutor era conhecida, o modelo calculava a quantidade de unidade de ferro necessária para garantir a relação C/O desejada.

No modelo foram construídas rotinas de cálculo para determinar a quantidade de fluxante a ser adicionado à mistura auto-redutora, em função da basicidade desejada. A partir da especificação do teor desejado de ligante (em base seca), o modelo calculava automaticamente a quantidade de material a ser adicionado. O modelo calculava também a quantidade de água a ser adicionada/removida nas etapas de aglomeração e secagem do aglomerado

O destino dos óxidos de maior estabilidade ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$  e  $TiO_2$ ) foram considerados como sendo a escória e/ou metal. Destes,  $SiO_2$ ,  $MnO$  e  $TiO_2$  encontravam condições de reduzir na cuba e solubilizar-se no metal como Si, Mn e Ti. Os teores de Si e Mn no metal foram parâmetros de entrada no modelo. Com relação ao Ti no metal, o modelo calculou o teor de  $TiO_2$  na escória em função de uma constante de ajuste  $k_{TiO_2(Slag)}$  sendo o restante solubilizado no metal na forma Ti e/ou TiCn e parte acumulado na cuba inferior na forma de TiCn.

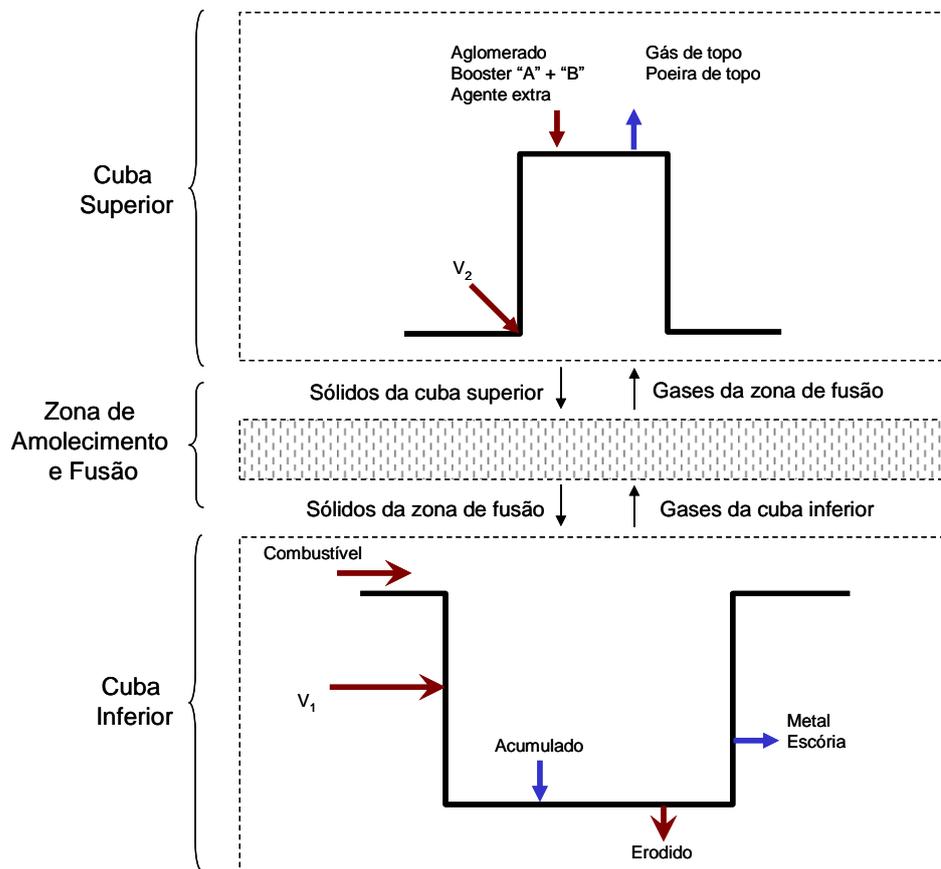
Com relação ao fósforo, foi considerado que todo o carregado se dissolvia no metal e o ferro se distribuía entre o metal, a poeira do topo e a escória. Todas as contribuições de carbono foram computadas, incluindo a presença de carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ). O teor de carbono no metal foi definido como parâmetro de entrada. A formação de  $\text{TiCn}$  foi calculada em função da entrada de  $\text{TiO}_2$  e do teor estimado de  $(\text{TiO}_2)$  e  $[\text{Ti}]$ , O teor de  $|\text{CH}_4|$  e o teor de carbono na escória foram estimados a partir de constantes de ajuste.

Os metais com alta pressão de vapor reoxidavam na presença do  $\text{CO}_2$ , se condensavam e eram arrastados pelos gases do processo. Ao contrário do processo de alto-forno, os óxidos reoxidados não recirculavam dentro do reator, mas eram levados para fora do forno junto com os outros finos naturalmente arrastados. Apesar dos mecanismos acima, o modelo previu a eventual saída de óxidos pela escória e ainda acúmulos no reator ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

O enxofre, liberado na forma de gases  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{COS}$  durante a combustão destes materiais, foi calculado no modelo a partir de constantes de ajuste e o saldo foi dividido entre o metal e a escória, através de uma constante de partição. Com exceção do  $\text{NO}_x$  presente nos gases de topo e calculado a partir de uma constante de ajuste, o nitrogênio não reagia no forno. O hidrogênio entrava no processo devido ao conteúdo de água (umidade e de hidratação) das matérias-primas e no sopro e, se utilizado, o gás natural. As saídas de hidrogênio foram previstas nas poeiras (umidade e hidrocarbonetos) e nos gases de topo ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_4$ ).

A partir da construção do balanço de massa global, o forno foi dividido em três zonas para a elaboração do balanço estagiado de massa e energia, considerando as entradas e saídas de cada zona (incluindo interfaces), processos químicos envolvidos e aquecimento/resfriamento das espécies não reagentes em cada zona.

A Figura 10 mostra o esquema de divisão do reator nas três zonas: cuba superior (DHZ), zona de amolecimento e fusão (SMZ) e cuba inferior (SRZ).



**Figura 10– Divisão do forno em zonas**

O modelo estagiado foi construído segundo as seguintes etapas principais:

Divisão do reator em três zonas principais;

Relação das reações químicas consideradas em cada estágio;

Introdução dos parâmetros de ajuste, determinando a extensão das reações, relação  $CO/CO_2$  dos produtos gasosos das principais reações, etc.

Fechamento do balanço de massa para cada estágio, sem violar as condições impostas pelo balanço global;

Identificação da composição dos fluxos através das interfaces entre as zonas;

Introdução das temperaturas de entrada e saída de fases (conhecidas ou definidas) e definição da temperatura de referência;

Cálculo das entalpias de cada reação química para a temperatura de referência selecionada e massas envolvidas;

Agrupamento das contribuições endotérmicas e exotérmicas no processo, incluindo perdas térmicas em cada região;

Checagem dos resultados e ajustes;  
Fechamento do balanço.

O balanço de energia foi resolvido segundo o método algébrico, onde todos os termos de entalpia negativa foram agrupados como ENTRADAS do balanço, enquanto que os termos de entalpia positiva foram agrupados como SAÍDAS do balanço térmico.

Na cuba inferior foram consideradas 30 reações químicas. A zona de amolecimento e fusão não apresentava entradas externas, ou seja, os fluxos presentes correspondiam apenas às trocas de interface entre as zonas. A única reação considerada envolvendo troca de massa nesta região foi o aumento do carbono dissolvido no metal. Na cuba superior ocorria a injeção de ar (sopro secundário) para a pós-combustão dos gases ascendentes das zonas inferiores e conseqüente geração de energia, esta utilizada na redução dos aglomerados auto-redutores. Nesta zona foram consideradas 28 reações químicas.

Os resultados obtidos no balanço estagiado mostraram que no caso do forno TecnoRed™, o reator apresentava deficiência de energia nas 3 zonas, o que significa que as queimas primária e secundária são vitais para o funcionamento do processo. As simulações da operação do forno TecnoRed™ com diferentes tipos de matérias-primas e condições operacionais demonstraram que a operação utilizando combustíveis com alto teor de matéria volátil pode levar a uma relação  $V1/V2 < 1$ , ou seja, volume de sopro secundário maior do que a vazão do sopro primário para um mesmo modelo. Este fator sugeriu que o uso de combustíveis com alto teor de matéria volátil podia demandar desenhos de projetos diferenciados para atender as exigências fluidodinâmicas de uma relação  $V1/V2 < 1$ .

A quantidade de metais voláteis na poeira de topo foi função da entrada destes óxidos na carga, os quais reportam quase que integralmente para a poeira de topo. Como conseqüência, pode-se afirmar que caso resíduos contendo elevados teores de metais voláteis sejam utilizados, sistemas mais robustos de limpeza de gases de topo devem ser empregados.

O uso de resíduos siderúrgicos apresentou alto potencial técnico, econômico e ambiental no processo. Como exemplo, identificou-se um relativo baixo consumo de combustível (*fuel-rate*) quando coque verde de petróleo foi utilizado e seu baixo teor de cinzas e médio teor de voláteis auxiliavam o processo através da combustão da matéria volátil na região da queima secundária.

Adicionalmente, as simulações mostraram que o poder calorífico inferior (PCI) do gás de topo do forno TecnoRed™ podia variar sensivelmente, em função das características das matérias-primas utilizadas, principalmente o agente redutor. Os resultados mostraram PCI de 800 a 1000 kcal/Nm<sup>3</sup> de gás de topo, para teores de H<sub>2</sub>O no gás entre 8 e 13% vol.

Vale ressaltar, também, que os cálculos do “*fuel-rate*” em todos os casos demonstraram a eficiência do processo. Por exemplo, o uso de coque metalúrgico como combustível resultou em consumos da ordem de 370 kg/t<sub>gusa</sub>, frente a consumos da ordem de 343 kg/t<sub>gusa</sub> para o mesmo caso usando coque verde de petróleo (base úmida).

O modelo mostrou ser um instrumento valioso na análise do processo de auto-redução, seja na checagem ou na predição da operação.

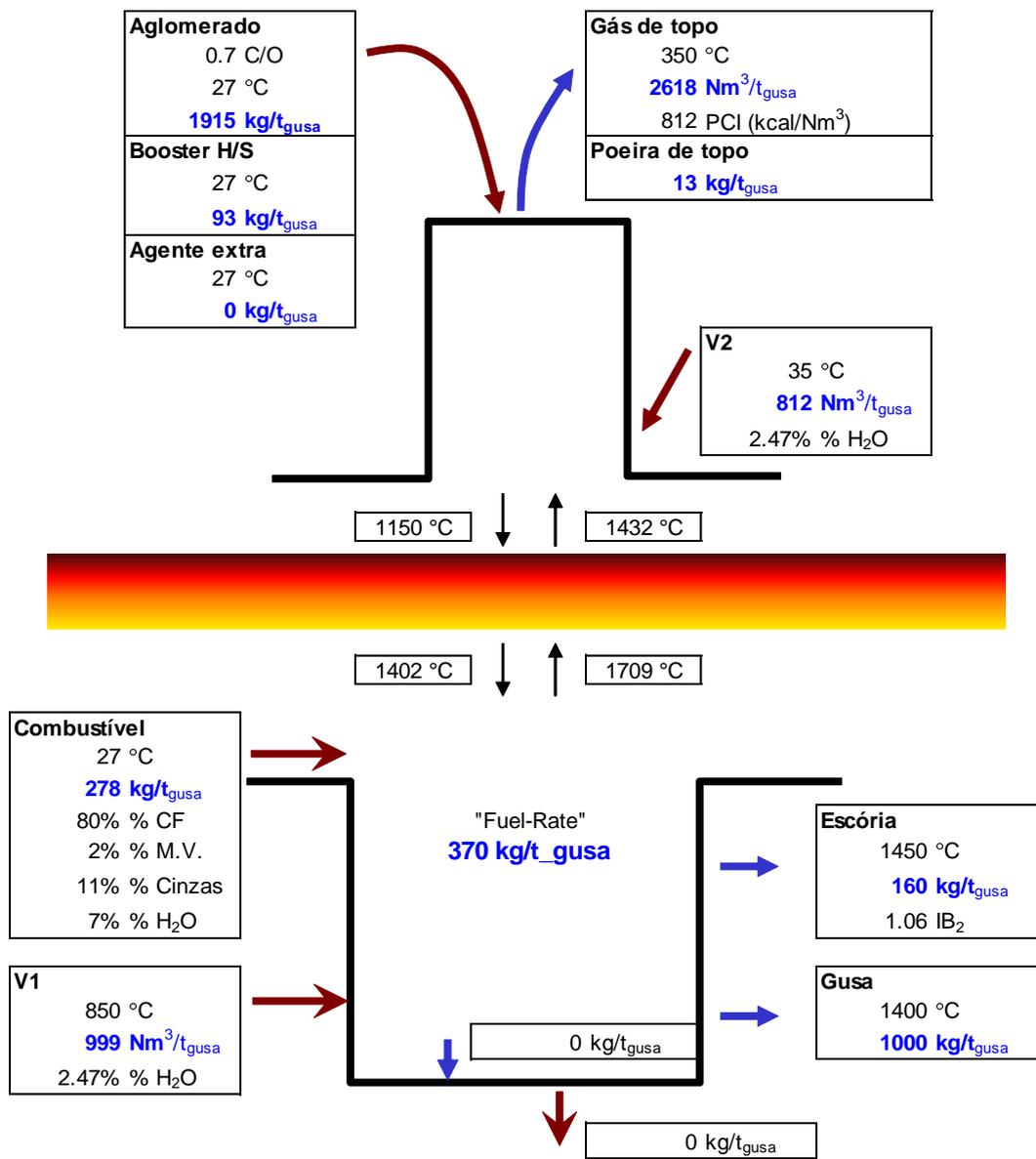


Figura 11 - Resultados da simulação de um Caso Base