

## 1. Introdução

O aumento da produção mundial de aço aliada à crescente preocupação com questões ambientais, tem exigido do setor siderúrgico a melhoria dos processos já existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias. Alternativas que promovam a redução de custos, aumento da produtividade, melhoria da qualidade dos produtos e que, além disso, possam diminuir os impactos ambientais, vem sendo desenvolvidas.

Dentre as muitas medidas aplicadas na etapa de Redução, principal responsável pelo consumo energético dentro de uma siderúrgica, destaca-se a injeção de combustível auxiliar pelas ventaneiras dos altos-fornos. A combustão de gás natural injetado nas ventaneiras dos altos fornos como combustível auxiliar gera calor e gases termo redutores para o processo, possibilitando a substituição parcial do coque ou carvão vegetal carregado no topo.

A combustão, proveniente da injeção de gás natural nas ventaneiras dos altos fornos produz grande quantidade de hidrogênio. No processo de redução de óxidos de ferro por hidrogênio o produto gasoso obtido é o vapor d'água. Desta maneira, a substituição de parte do redutor convencional (CO) por hidrogênio promove uma redução das emissões de CO<sub>2</sub> na obtenção do ferro primário.

A eficiência da combustão de gás natural depende de fatores relacionados tanto a natureza do gás, quanto das condições operacionais. Estes fatores específicos motivam o desenvolvimento de estudos fundamentais, dentre os quais o presente trabalho, pois o entendimento a cerca dessas variáveis é de fundamental importância para obter-se o máximo de benefícios que esta técnica pode proporcionar. Assim sendo, o foco desse trabalho é fornecer informações a fim de melhorar o entendimento da combustão do GN em altos fornos, produzindo resultados que relacionam o impacto das variáveis sobre o desempenho do processo. Desta forma os resultados podem ser utilizados para projetar e desenvolver processos otimizados e evitar desperdício, incentivando o uso do GN de forma como combustível auxiliar em altos fornos siderúrgicos.

Em um processo de combustão, a oxidação de um combustível é realizada através de um número substancial de reações elementares que descrevem o processo de colisão entre as moléculas. Este conjunto de reações elementares com os parâmetros cinéticos correspondentes definem um mecanismo de combustão, também conhecido como mecanismo cinético detalhado.

Devido a sua estrutura molecular original tetraédrica com grandes energias de ligação, o metano ( $\text{CH}_4$ ) exibe algumas características de combustão únicas. A cinética química do metano é talvez a mais amplamente estudada e, portanto, mais bem compreendida. Em parte porque é o hidrocarboneto mais simples e porque é o principal componente do gás natural. Semelhante ao que encontramos para outros hidrocarbonetos, o mecanismo dominante para a oxidação do metano depende fortemente da temperatura e da pressão (Kee, 2013).

A oxidação do metano em altas temperaturas tem sido estudada extensivamente e o mecanismo é melhor estabelecido do que a oxidação em temperaturas reduzidas. A figura 1, mostra as vias de reação mais importantes para a oxidação do metano em temperaturas elevadas.

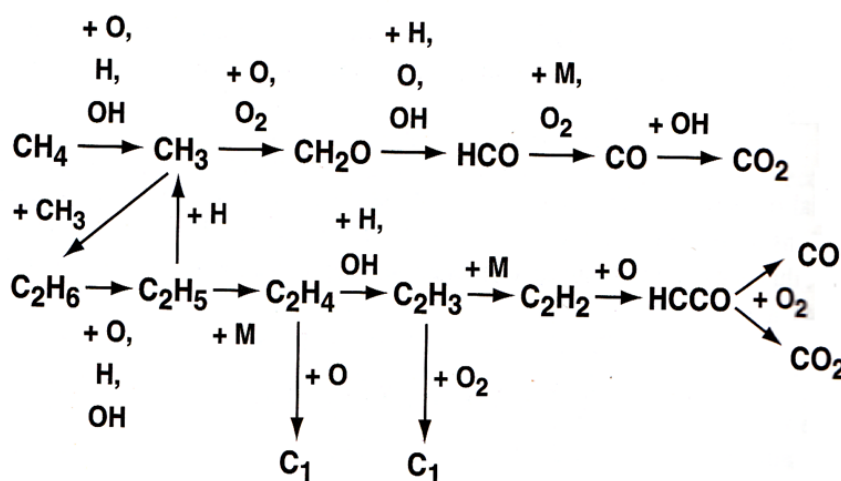
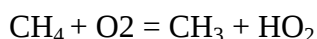


Figura 1 - Diagrama da oxidação do  $\text{CH}_4$ , pressão atmosférica (Kee, 2013).

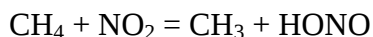
Inicialmente a oxidação do metano em altas temperaturas pode ser realizada através da reação:



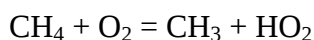
Ou por:



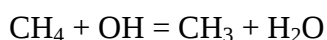
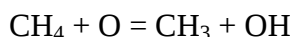
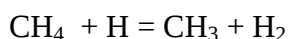
A oxidação do metano é em geral lenta a baixas temperaturas e temperaturas intermediárias, devido à estabilidade da molécula de metano. No entanto, a presença de pequenas quantidades de óxidos de nitrogênio pode melhorar significativamente a taxa de oxidação do metano. A reação:



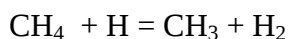
apresenta uma energia de ativação significativamente menor do que a reação:



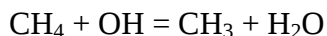
Subsequentemente, o metano é consumido pelo radical O/H



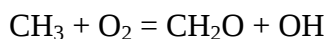
O  $\text{H}_2$ , gás redutor dos óxidos de ferro, pode ser obtido a partir da oxidação do metano nas regiões em frente às ventaneiras dos altos fornos, principalmente pela reação elementar:



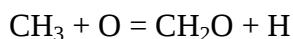
Enquanto que a água é obtida principalmente pela reação envolvendo o radical hidroxila (OH):



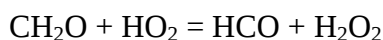
O radical metil ( $\text{CH}_3$ ) formado nestas reações é a espécie chave na oxidação do metano e é responsável pelo comportamento anormal da oxidação do combustível. Ao contrário de outros radicais de hidrocarbonetos, o radical  $\text{CH}_3$  é relativamente inerte e pode acumular-se bastante. Várias reações competem para consumo de  $\text{CH}_3$ , e em geral a taxa de oxidação do metano é determinada por competição. A oxidação rápida do  $\text{CH}_3$  em  $\text{CH}_2\text{O}$  requer alta temperatura e concentrações suficientes de  $\text{O}_2$ :



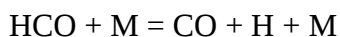
Após acumulação do radical  $\text{CH}_3$ , ocorre o consumo desse hidrocarboneto principalmente por um átomo de O:

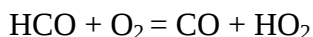


Reações entre formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) e radicais O/H levam a formação de HCO:

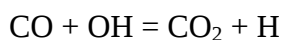
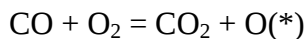


O HCO formado se dissocia termicamente ou reage com  $\text{O}_2$  para formar CO:

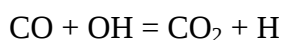




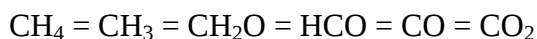
O CO é lento para oxidar, exceto na presença de alguma espécie contendo hidrogênio. Pequenas quantidades de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> pode ter um enorme efeito sobre a taxa de oxidação do CO. O radical OH oxida muito mais rapidamente o CO do que as fases que envolvem O<sub>2</sub> (Turns, 2000).



A reação (\*) é lenta e não contribui significativamente para a formação de CO<sub>2</sub>, mas serve como o iniciador da sequência da cadeia. A reação chave no esquema geral é (Turns, 2000):



Em altas temperaturas e misturas pobres em combustíveis às condições estequiométricas, a conversão do metano prossegue principalmente através da sequência (Turns, 2000):



Vários grupos de pesquisa têm colaborado na criação de um mecanismo de cinética do gás natural. Dentre eles o mecanismo denominado GRI-Mech, baseado nas técnicas de otimização de Frenklach merece destaque por apresentar a representação precisa da maioria dos resultados experimentais (Smith et al., 1999). O GRI Mech está disponível na internet e é atualizado continuamente.

## 1.1

### Estrutura do texto

O presente trabalho é organizado em seis capítulos. No primeiro capítulo foi a apresentação do tema da dissertação. Em seguida, no capítulo 2, é apresentado o objetivo geral e o específico. No capítulo três, é apresentada a revisão bibliográfica do processo de produção de ferro gusa em alto forno siderúrgico. Em particular o foco é a zona de combustão, localizada em frente às ventaneiras dos altos e, além disso, será dado ênfase a redução do minério de ferro a partir dos gases redutores H<sub>2</sub> e CO, sendo que esses gases podem ser obtidos a partir da combustão do gás natural (GN) injetado nas ventaneiras. O capítulo quatro apresenta a metodologia empregada para execução do trabalho. Neste capítulo é descrito e justificado o motivo pelo qual o mecanismo cinético GRI-

Mech foi escolhido para simulação do GN. O quinto capítulo apresenta os resultados referentes a simulação da combustão do GN a partir de dados de entrada provenientes de uma siderúrgica que injetou esse gás no sentido de reduzir o consumo de coque, reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e aumentar a produtividade e, será apresentado ainda o resultado da produção de ferro gusa líquido dessa siderúrgica a partir de variações na relação coke rate/gás/rate. O capítulo seis descreve as conclusões dos resultados simulados e do resultado real de produção de ferro gusa líquido da siderúrgica analisada.