

### **3. Revisão bibliográfica**

Com o objetivo de contextualizar o presente trabalho, neste capítulo serão apresentados fundamentos e definições úteis para a explanação do assunto em questão. Inicialmente é apresentada uma revisão da literatura referente ao processo de produção de ferro gusa em altos fornos siderúrgicos, sendo que, será enfatizado a contribuição dos gases redutores provenientes da combustão das injeções auxiliares pelas ventaneiras dos altos fornos. Em seguida é apresentada as principais referências da literatura disponível, referente ao mecanismo cinético detalhado da combustão do gás natural, que constituíram um aporte importante para a elaboração do presente trabalho.

#### **3.1 Produção de ferro gusa em altos-fornos**

O processo de alto forno (AF) domina o cenário mundial de produção de ferro gusa para a produção de aço. Este predomínio tem se mantido ao longo dos anos, principalmente devido aos contínuos desenvolvimentos ocorridos, especialmente, a partir da década de 1970, no projeto e na tecnologia operacional e de manutenção (D'Abreu, 2009). Esses desenvolvimentos levaram a aumentos significativos da produtividade, operação contínua por longo tempo, acentuada redução da taxa de consumo de combustível e ao uso de outros redutores (Mourão, 2011).

O alto-forno é um reator metalúrgico, destinado a produzir ferro gusa, através da redução de minérios de ferro, com a qualidade e em quantidade necessárias para o bom andamento dos processos produtivos subsequentes. No interior desse reator metalúrgico, estão reagindo sólidos, líquidos e gases, pois também ocorrem grandes gradientes de temperatura, variando em torno de 2000°C em frente as ventaneiras, até cerca de 200°C, nas regiões superiores, onde os gases deixam o forno.

A operação do alto-forno consiste em carregar periodicamente, pelo topo desse reator, as matérias-primas sólidas: minério de ferro (granulado e/ou sinter e/ou pelota), coque ou carvão vegetal e fundentes, enquanto o ar, enriquecido ou não com oxigênio e as injeções auxiliares, é insuflado pelas ventaneiras na parte inferior do forno (Figura 2). O combustível/redutor, que pode ser coque ou o carvão vegetal entra em combustão na região de insuflação de ar no interior do forno gerando gases redutores em alta temperatura (Rizzo, 2009).

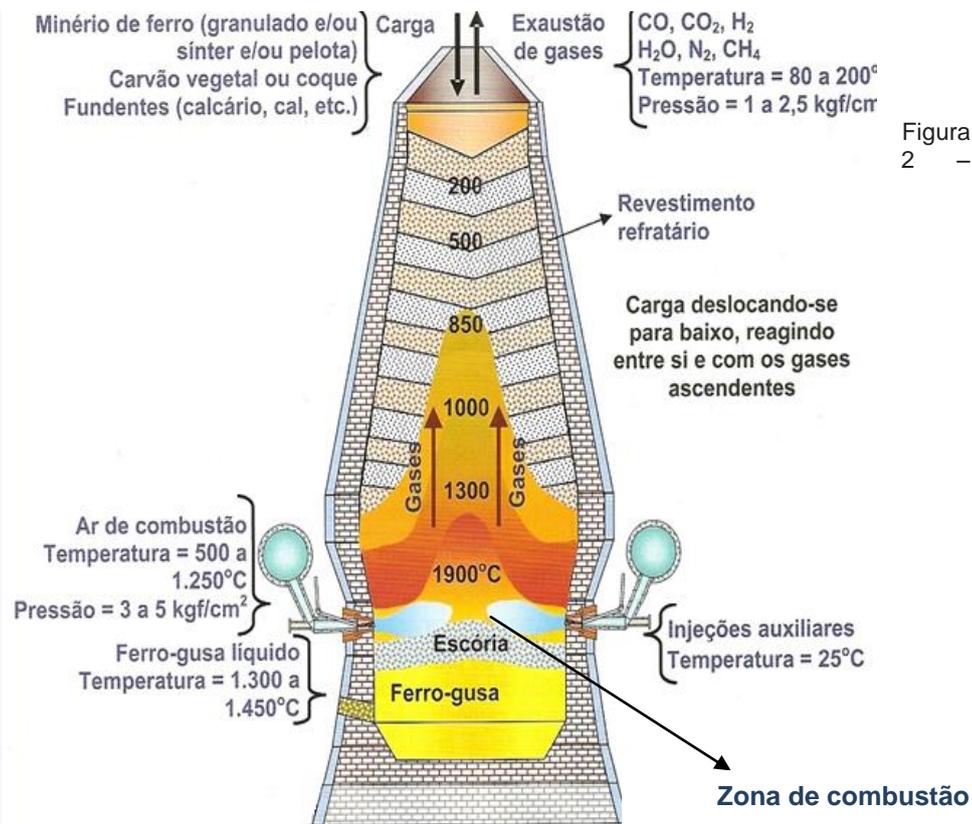


Figura 2

Representação simplificada do processo de produção de ferro-gusa no alto-forno (RIZZO, 2009)

A força motriz do processo do alto-forno são os gases gerados pela combustão do carbono do redutor sólido e das injeções auxiliares na região inferior do forno através da sua reação com o oxigênio do ar quente injetado pelas ventaneiras. Esses gases seguem um fluxo ascendente, entrando em contato com a carga de minérios descendente, reagindo com esta carga, reduzindo e fundindo o minério, originando o ferro-gusa, composto de ferro (92-95%) e carbono (3,5-5%) e mais alguns elementos de liga (silício, manganês, etc.). A partir desse processo,

existe também uma produção significativa de escória, da ordem de 200 a 350 Kg por tonelada de ferro-gusa produzida, e de gás de alto-forno, da ordem de 1700 a 2300 Nm<sup>3</sup> por tonelada de ferro-gusa produzida (Rizzo, 2009).

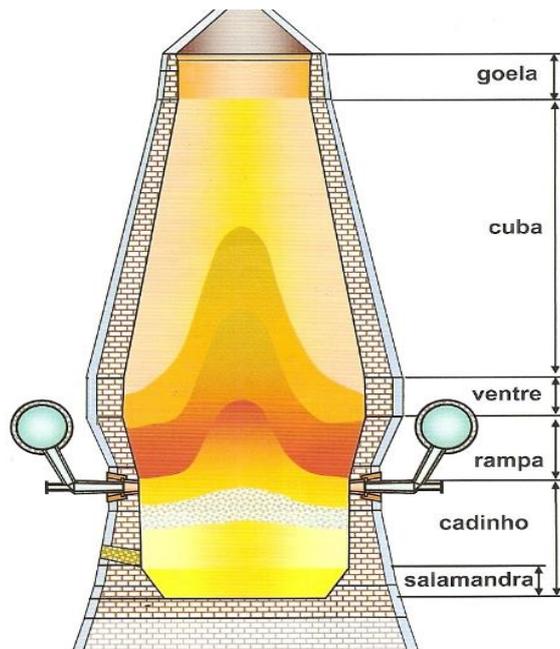
As tecnologias nos altos fornos a carvão vegetal e coque são diferentes. A menor resistência mecânica do carvão vegetal é o fator determinante nas diferenças dos projetos de altos-fornos a coque e carvão vegetal. Os altos fornos a carvão vegetal de larga utilização em usinas não integradas, pelos produtores independentes de gusa (gusa de mercado), e por alguma das usinas integradas são equipamentos menores e de menor produção de ferro gusa do que o similar a coque (Quaresma, 2010).

Os mini altos fornos a carvão vegetal, utilizados pelas usinas não integradas apresentam capacidade para a produção que varia de 55 a 350 t/dia de ferro-gusa e os altos fornos a carvão vegetal, utilizados em usinas integradas, mas sem a unidade de coqueria, apresentam capacidade de produção na faixa de 1000 a 2500 t/dia (D'Abreu, 2012). Enquanto que os altos fornos operando com coque, utilizados em usinas integradas, apresentam capacidade de produção de cerca de 3500 a 13000 t/dia. (RIZZO, 2009)

### **3.2**

#### **Divisão do alto-forno em regiões**

O corpo principal do alto-forno é dividido em cinco regiões: goela, cuba, ventre, rampa e cadinho, definidos dessa forma em função da geometria e da função de cada região, conforme mostra a Figura 3:



**Figura 3** – Regiões de um alto-forno de acordo com o seu perfil (RIZZO, 2009)

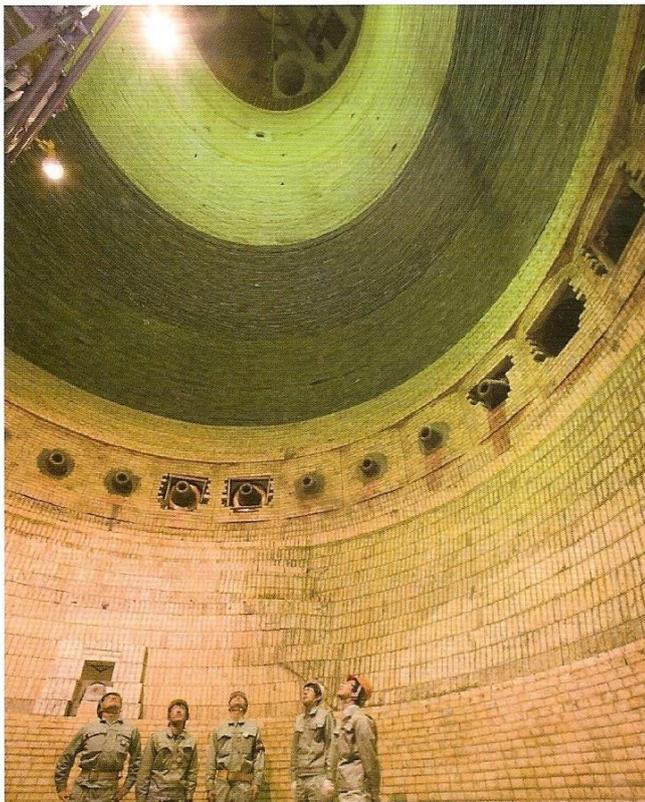
Na região ou seção denominada goela, é efetuado o carregamento e distribuição da carga do alto-forno a partir do equipamento de carga no topo.

A cuba compreende a maior região volumétrica do forno. É nessa região que é colocada, alternadamente e em camadas sucessivas, a carga, composta de minério de ferro, carvão vegetal ou coque e os fundentes. A cuba possui um formato tronco-cônico, com maior diâmetro na parte inferior, esse formato é consequência do necessário aumento de espaço para compensar a expansão da carga devido ao aumento da temperatura e ao mesmo tempo possibilitar uma descida suave da carga, sem a agregação de cascões de material semifundido nas paredes do forno (Rizzo, 2009).

O ventre é uma região de formato cilíndrico e possui maior diâmetro no alto-forno, estando submetido às severas condições de erosão de seus refratários com o pré-aquecimento, redução e fusão parcial da carga, inclusive com uma intensa oscilação de temperatura desta região. Para uma maior proteção, são utilizados sistemas de resfriamento, garantindo maior vida útil desta região (Mourão, 2011)

A rampa possui um formato tronco-cônico, com menor diâmetro na parte inferior, formato que ajuda na sustentação da carga e no gotejamento de ferro-gusa e escória para o cadinho. A inclinação da rampa é da ordem de 80 a 82° em relação à horizontal (Rizzo, 2009, D'Abreu, 2012).

O cadinho corresponde à região cilíndrica do alto-forno onde se acumulam o metal fundido e a escória, resultantes das reações que ocorrem no seu interior. O diâmetro do cadinho, dependendo da capacidade do forno, pode ser mais ou menos igual ou maior que 10 metros, enquanto que a altura supera frequentemente 4 metros. Na parte inferior do cadinho, a cerca de 1 metro do fundo, situa-se o furo de corrida do gusa, onde são feitas perfurações periódicas para a drenagem do gusa e da escória. Na parte superior do cadinho, a cerca de 3,25 metros do fundo situam-se as ventaneiras, conforme figura 4 (Rizzo, 2009; D'Abreu, 2012)

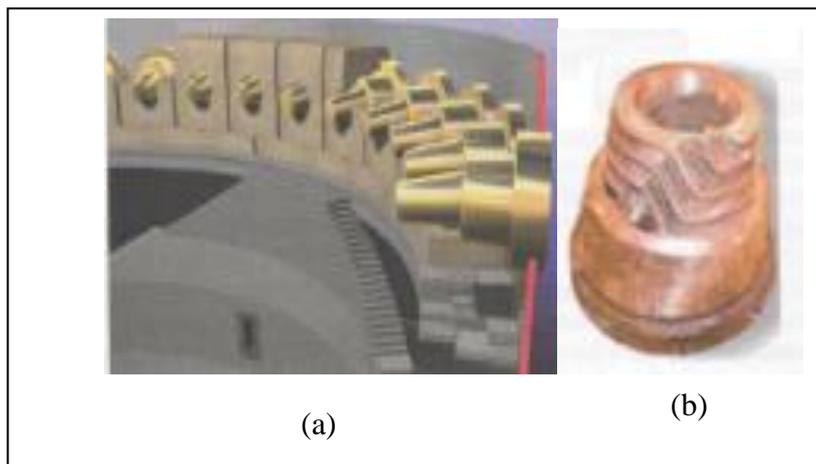


**Figura 4** - Exemplo do interior de um alto-forno com destaque para o cadinho e as ventaneiras (KOBE STEEL, 2008)

### 3.3 Conjunto de sopro do ar de combustão

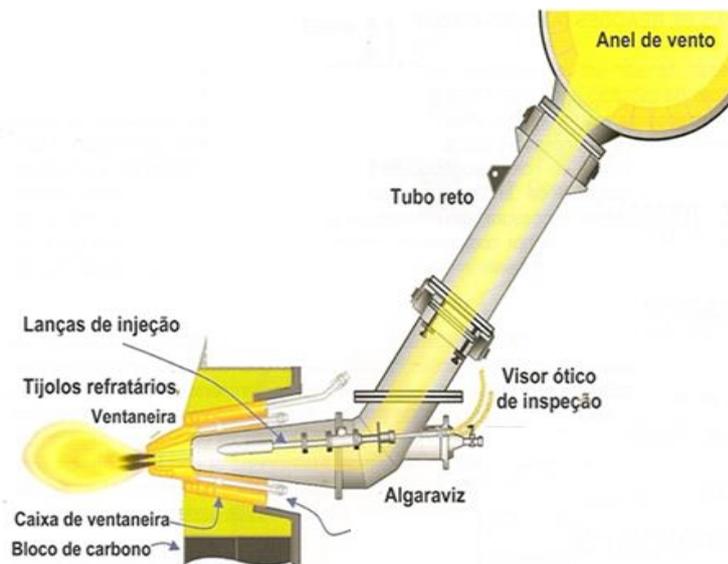
Através das ventaneiras é soprado ar de combustão no interior do forno e, eventualmente, de combustíveis adicionais. O número de ventaneiras aumenta com o tamanho dos fornos, podendo alcançar mais de 40 (quanto maior o diâmetro do alto-forno, maior o número de ventaneiras para garantir uma distribuição homogênea do sopro), penetram até cerca de 500 mm no interior do forno.

Normalmente as ventaneiras são feitas de cobre (Figura 5) e devem possuir um sistema eficiente de resfriamento com água tratada, com vazão da ordem de 300 a 500 litros/minuto, sob alta pressão de modo que a água penetre e percorra os canais internos de formato espiralado. As ventaneiras são encaixadas por dentro de um resfriador, que serve como suporte e que consiste de um anel de cobre, oco e resfriado a água (Mourão, 2011).



**Figura 5** – (a) Arranjo das ventaneiras no interior do forno; (b) Detalhes internos da ventaneira (MOURÃO, 2011)

O ar de combustão é introduzido nas ventaneiras através de um tubo ligação denominado de algaraviz (Figura 6). Na extremidade do algaraviz, oposta ao acoplamento com a ventaneira, fica uma espécie de visor que, através de vidros de alta resistência a temperatura e pressão, permite a visualização da zona de combustão do alto-forno e, também, diversos outros aspectos operacionais. Pelos algaravizes, podem ser posicionadas lanças que permitem a injeção de combustíveis auxiliares na ventaneira (D'Abreu, 2012).



**Figura 6** - Representação esquemática do conjunto de sopro de ar de combustão (RIZZO, 2009)

O anel de vento é uma construção tubular (figura 7) que envolve o alto-forno na altura da rampa. O ar de combustão aquecido nos regeneradores é enviado para o anel de vento e deste para o algaraviz.



**Figura 7** – Sistema externo do sopro de ar com destaque para o anel de vento (RIZZO, 2009)

O ar é soprado com temperatura e pressão controladas. Mais próxima à saída das ventaneiras foram-se a zona de combustão.

### 3.4

#### **Zona de combustão (raceway)**

Região em frente das ventaneiras, onde ocorre a queima (oxidação) do carbono do redutor e das injeções auxiliares para formar CO e H<sub>2</sub>, redutores metalúrgicos no alto-forno, que serão distribuídos verticalmente. É uma região parcialmente vazia devida à elevada energia cinética do sopro de ar quente (injetado com velocidade de 180 a 280 m/s e pressões de 3 a 5 kgf/cm<sup>2</sup>) e ao consumo de combustível. Na zona de combustão podem ser injetados, além do ar de combustão, injeções auxiliares, umidade e O<sub>2</sub>, para enriquecimento do ar de combustão. O tamanho da zona de combustão varia de acordo com os parâmetros operacionais de cada alto-forno, mas normalmente atinge a faixa de 1,5 m a 2,5 m, além da ponta das ventaneiras (Rizzo, 2009).

### 3.5

#### **Combustíveis/redutores empregados no alto forno**

No alto-forno podem ser utilizados dois tipos de combustível/redutor sólido: o coque de carvão mineral e o carvão vegetal. A grande maioria das usinas integradas utiliza coque como redutor. A produção de ferro-gusa à base de carvão vegetal persiste em escala relevante apenas no Brasil.

#### 3.5.1

##### **Carvão mineral coqueificável**

O carvão para uso siderúrgico é o segundo maior mercado deste produto no mundo, com um consumo anual de mais de 600 milhões de toneladas. O grande uso de carvão nessa área é na produção de coque para emprego no alto-forno. Entretanto, somente cerca de 15% das reservas mundiais de carvão possuem as propriedades requeridas para a coqueificação, ocasionando um alto valor deste tipo de carvão no mercado internacional. Os carvões que formam coque são denominados de carvões coqueificáveis (CGEE, 2010)

No Brasil, o maior consumo de carvão é justamente na produção do coque de alto forno. Deve ser salientado que, atualmente, todo o carvão para uso siderúrgico é oriundo do exterior, tendo a Austrália como principal fonte de

suprimento. As importações superam 13 milhões de toneladas ao ano. Os seis milhões de toneladas de carvão produzidas no Brasil são predominantemente consumidas na geração de termoeletricidade. (CGEE, 2010).

Em termos de produção mundial de ferro primário, os altos fornos a coque são responsáveis por cerca de 93% a 94% do total, sendo seguido pelos módulos de redução direta (5% a 6%) e altos-fornos a carvão vegetal (1%).

As usinas integradas a coque no Brasil representam cerca de 70 a 75% da produção siderúrgica no país (siderurgia no Brasil – CGEE 2010, D’Abreu, 2009)).

### **3.5.2 Carvão vegetal**

A siderurgia a carvão vegetal é uma peculiaridade da indústria siderúrgica brasileira. Os altos fornos a carvão vegetal representam apenas 1% da produção mundial de ferro gusa e 25% a 30% da produção brasileira (Rizzo, 2009).

Embora existam usinas integradas a carvão vegetal no país, a maior parcela do ferro gusa brasileiro, fabricado a partir de carvão vegetal, é proveniente dos guseiros, que possuem mais de 160 altos-fornos (Rizzo, 2009).

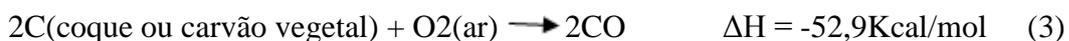
A possibilidade de produção do ferro-gusa, e posteriormente do aço, a partir do uso do carvão vegetal como redutor é uma oportunidade única para siderurgia brasileira. De fato, o conceito de carvão vegetal corresponde ao de uma mina de carvão renovável, já que viabiliza a regeneração de seu carbono através da formação simultânea de celulose e oxigênio, via a reação que se processa entre o  $\text{CO}_2$  e a  $\text{H}_2\text{O}$ , catalisada pela luz, conhecida como fotossíntese (D’Abreu, 2009).

### **3.6 Função dos combustíveis/redutores no alto-forno**

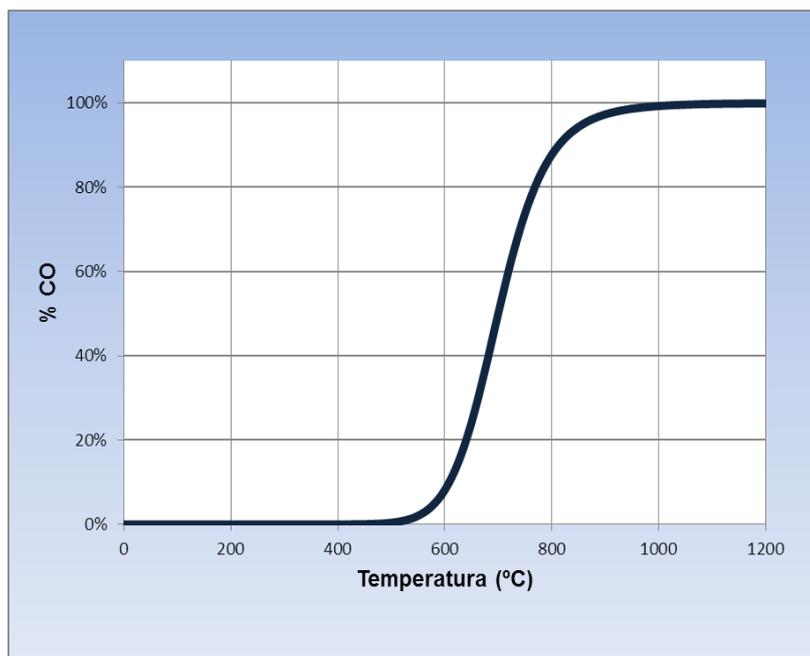
O coque metalúrgico ou o carvão vegetal empregados em altos-fornos atuam como: combustível, redutor, permeabilizador e agente estrutural da carga e fornecedor de carbono (Rizzo, 2009)

### 3.6.1 Combustível

A oxidação (queima) do carbono do coque ou do carvão vegetal nas temperaturas reinantes no alto-forno gera o gás CO e uma quantidade de calor necessária para aquecer e fundir a carga. As reações do CO com os óxidos de ferro e de outros elementos também geram calor para o processo (Rizzo, 2009)



Inicialmente ocorre a oxidação do carbono do coque pelo oxigênio do ar, conforme a reação (1), gerando grande quantidade de calor. Como o CO<sub>2</sub> é instável na presença de carbono acima de 1000°C, e existe temperatura e carbono em excesso (coque ou carvão vegetal), a reação (2), conhecida como reação de Boudouard, se desenvolve rapidamente (Figura 8). Dessa forma, para efeito termodinâmico tudo se passa como se somente ocorresse a reação (3), ou seja, que o oxigênio do ar injetado no alto-forno queima o carbono do coque produzindo CO. As reações do CO com os óxidos de ferro e de outros elementos também geram calor para o processo (Mourão, 2011; Anderson et al, 1961).



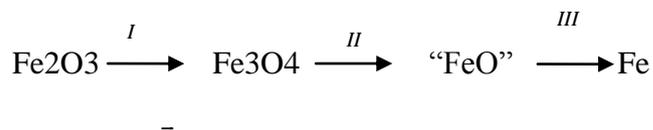
**Figura 8** – Diagrama de equilíbrio da reação de Boudouard, pressão 1 atm (QUINTANILLA, 2012)

A partir do diagrama de equilíbrio da reação de Boudouard é possível comprovar a instabilidade do  $\text{CO}_2$  na presença de C em temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$ . A reação de Boudouard é endotérmica, logo a estabilidade para formação de CO é favorecida com o aumento da temperatura, sendo que para temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  é possível obter 100% de monóxido de carbono, a partir da reação envolvendo dióxido de carbono gasoso e carbono sólido (Mourão, 2011).

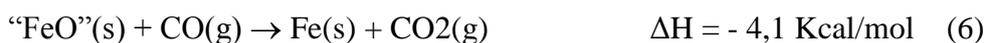
### 3.6.2

#### Redutor dos óxidos de ferro pelo monóxido de carbono

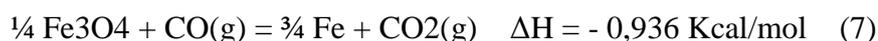
O CO gerado é utilizado para remover o oxigênio da carga de minérios obtendo-se ferro metálico. A redução da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a ferro metálico ocorre em três estágios, para temperatura acima de  $570^\circ\text{C}$ :



Estas três reações, com seus calores de reação a  $25^\circ\text{C}$ , são apresentadas a seguir:

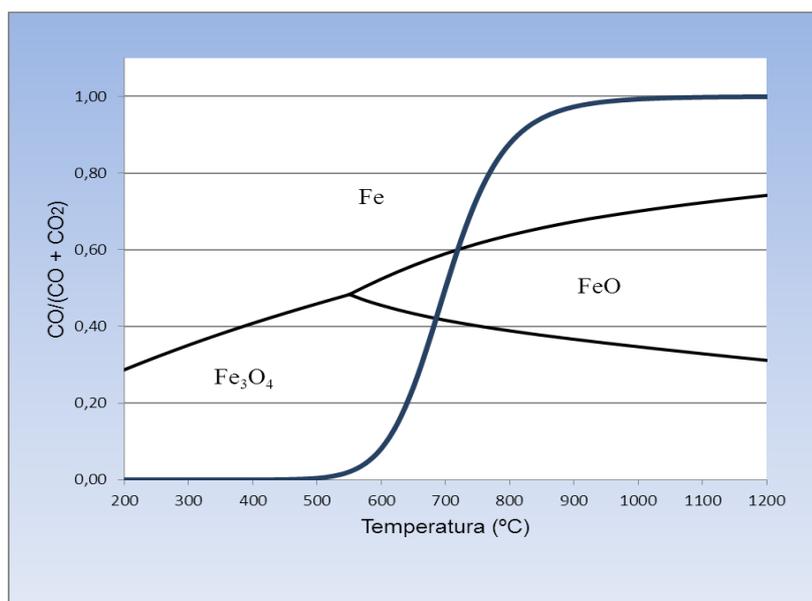


Para temperaturas abaixo de  $570^\circ\text{C}$ , o “FeO” chamado de wustita, é metaestável e a redução em baixas temperaturas ocorre em apenas dois estágios, ao invés de três como no caso anterior. Porém, a magnetita produzida de acordo com a reação (4) é reduzida a ferro diretamente, ou seja, sem passar pela reação (5) formadora de “FeO” (MOURÃO, 2011, D’Abreu, 2012):



### 3.6.2.1 Diagrama de Chaudron

O diagrama de Chaudron é um diagrama de oxidação-redução e se constitui num instrumento importante para compreensão do processo de redução dos óxidos de ferro. Ele pode ser obtido, para um sistema no qual o monóxido de carbono seja o agente redutor (figura 9). Esse diagrama permite delimitar as fronteiras de estabilidade entre os óxidos de ferro e o ferro metálico, em termos de temperatura e composição da atmosfera. Assim, pode-se prever, a partir de uma dada temperatura, a composição química do agente redutor necessária para promover a redução dos óxidos de ferro. Da mesma forma, para uma composição fixa da atmosfera gasosa, define-se a temperatura mínima para que tais reações ocorram (Buzin, 2009; D'Abreu, 2012).



**Figura 9** - Diagrama de Chaudron: Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O-C em função da temperatura.

A partir da análise do diagrama importantes informações podem ser obtidas. Verifica-se, por exemplo, que ao ponto em que a curva de Boudouard intercepta a curva da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )/wustita (“FeO”), estão associadas valores de temperatura mínima ( $650^\circ\text{C}$ ) e a composição da atmosfera gasosa (43% CO).

Nota-se que a redução da wustita necessita de um elevado potencial de gás redutor. Este gás, após a redução da wustita, ascende no forno e reduz facilmente

a magnetita e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) devido ao baixo potencial redutor necessário a estas reações. Assim a redução da wustita é de capital importância no forno.

### **3.6.3 Permeabilizador e agente estrutural da carga**

O coque pode ser sólido e permeável até temperaturas elevadas (acima de  $2000^\circ\text{C}$ ) forma uma estrutura do tipo esqueleto na carga, sustentando o peso da carga e permitindo que ocorra um fluxo de gases para cima e um fluxo de ferro e escória líquidos para baixo na região inferior do alto-forno. Observa-se que devido a sua baixa densidade, o coque é o componente da carga que ocupa o maior volume no alto-forno (Rizzo, 2009).

### **3.6.4 Fornecedor de carbono**

O Centro de Pesquisa da empresa BHP da Austrália determinou empiricamente que cerca de 15% do coque é dissolvido no ferro-gusa líquido. O coque ou o carvão vegetal transfere carbono para o ferro líquido, formando o ferro-gusa (3,5 a 5% de carbono), com temperatura mais baixa de fusão do que o ferro puro. O carbono exerce um papel fundamental na adequação das propriedades mecânicas e/ou tecnológicas do aço ou dos ferros fundidos (Rizzo, 2009; D'Abreu, 2009).

## **3.7 Injeção de combustíveis auxiliares**

Dentre as muitas medidas aplicadas na etapa de redução, responsável por cerca de 65% do consumo energético de uma usina, destaca-se a injeção de combustível auxiliar em alto-forno. Esta técnica substitui parcialmente o coque metalúrgico ou o carvão vegetal na função de combustível. Esta medida já vem sendo adotada pelas principais usinas siderúrgicas, pois proporciona não apenas redução do consumo específico de coque (ou carvão vegetal), como também aumento da produtividade e diminuição do custo final de ferro gusa.

Teoricamente, qualquer material que contenha alta porcentagem de hidrocarbonetos pode ser injetado pelas ventaneiras do alto-forno. Muitos materiais como: plásticos picotados, óleo combustível, álcool, alcatrão, gás natural, coque de petróleo, carvão vegetal e carvão mineral pulverizados, entre outros, já foram testados. A admirável versatilidade do alto-forno em consumir vários tipos de materiais através da injeção é o fato de que, na zona de combustão, as temperaturas de chama são tão altas que todos os hidrocarbonetos injetados são convertidos em moléculas simples como  $H_2$  e  $CO$ , que atuarão como combustíveis / redutores no processo (Rizzo, 2009, Anderson et al, 1961).

Os combustíveis auxiliares são injetados diretamente dentro da zona de combustão através das ventaneiras, juntamente com o ar quente, que pode ser enriquecido com oxigênio.

### **3.7.1 Injeção de carvão pulverizado**

A técnica de injeção de finos de carvão pelas ventaneiras é conhecida como PCI (Pulverized Carbon Injection). Também pode ser feita a mistura destes materiais, em função da disponibilidade e necessidade de reaproveitamento de co produtos e para minimizar custos.

A injeção de carvão foi aplicada no alto-forno Amanda da empresa Armco em Ashland, Kentucky-EUA nos anos 60. Nos primórdios da injeção de carvão, níveis de 60 a 100 kg de carvão por tonelada de ferro gusa eram comuns. Apesar de podermos considerar que a tecnologia de injeção de materiais sólidos em alto-fornos, estava dominada ainda nos idos de 1967, somente a partir do início da década de 1980, é que houve um crescimento marcante nas unidades de injeção de carvão pulverizado no mundo (Mourão, 2011).

A injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do alto-forno pode substituir uma parte do coque necessário para a produção do ferro-gusa por carvão energético de menor custo e, além disso, acarreta na minoração dos impactos ambientais, já que as coqueiras se caracterizam por serem equipamentos com alto potencial poluidor. Uma das vantagens desse combustível é que o carvão usado não precisa ter características de qualidade como as exigidas para o coque. O carvão para este fim não deve ter características aglutinantes, mas deve ter

restrições químicas (cinzas, enxofre, álcalis) similares ao do carvão para coqueificação (Rizzo, 2009; Anderson et al, 1961)..

O carvão é injetado no alto-forno através das ventaneiras, no mesmo duto onde é injetado o ar quente. Dentro da zona de combustão, o carvão é desvolatizado e queima, gerando calor e gases. O calor gerado aquece a carga metálica e os gases (CO e H<sub>2</sub>), formados na combustão do carvão, servirão para reduzir a carga metálica.

Para ser injetado no alto-forno, o carvão passa por uma série de processos com o objetivo de adequá-lo para sua injeção na zona de combustão do alto-forno. Um dos primeiros processos é a moagem, para se atingir a granulometria ideal. Pode ser utilizado o carvão na forma de pó (carvão pulverizado) com normalmente em torno de 60% do carvão com menos de 75 micrón ou o carvão granulado com partículas com tamanhos de até 1 a 2 mm. A seguir, o carvão passa pela etapa de secagem, pois, o carvão mais comumente usado contém quantidades

substanciais de umidade, de 8% até mais de 10%, com o objetivo de evitar a aglomeração do carvão nas tubulações de transporte. Após esta etapa, o carvão é fluidizado através da mistura com um gás, normalmente ar ou nitrogênio, para ser transportado pneumáticamente em tubulações e uniformemente distribuído pelas ventaneiras do alto-forno, de modo a permitir uma simetria circunferencial da injeção (Anderson et al, 1961).

Os inconvenientes da injeção de finos de carvão são o maior custo da moagem e secagem desse combustível, a abrasão nas tubulações e a necessidade de ar seco para transportar o carvão (Araújo, 1997)

Atualmente, o padrão industrial é alcançar uma taxa de coque em torno de 320 kg/tonelada, com níveis de injeção em torno de 140 kg de carvão por tonelada de ferro gusa produzido. Assim em uma operação com uma alta taxa de injeção de carvão pulverizado, aproximadamente 43% do combustível é injetado através das ventaneiras. Desta forma, é de suma importância o controle do processo (Rizzo, 2009).

### **3.7.2 Injeção de óleo combustível**

O combustível líquido mais utilizado através da injeção pelas ventaneiras é o óleo combustível extraído do petróleo. Se atualmente a injeção de carvão

pulverizado é mais difundida, até o início dos anos 80 do século XX, a injeção de óleo era mais comum. O efeito da injeção de óleo é bem conhecido quanto ao seu aspecto refrigerante da zona de combustão. Nesse caso, as condições térmicas da zona de combustão, possibilitam a utilização de maiores temperaturas do ar (aproveitamento máximo dos regeneradores) e maior enriquecimento do ar pelo oxigênio. Entretanto, existem outros aspectos que devem ser considerados, tais como, mecanismos e intensidade de combustão, e ocorrência de fuligem.

A ocorrência de fuligem é particularmente importante tendo-se em vista seus efeitos nocivos ao funcionamento do forno, nas condições de limpeza dos gases e à diminuição da eficiência do combustível.

Para grandes quantidades de óleo injetado, nem todo óleo é evaporado para mistura com ar quente, dessa forma, se a combustão completa não é atingida na zona oxidante nas ventaneiras, os resíduos não queimados são craqueados, resultando a ocorrência de fuligem (carbono não queimado). Constatase que a fuligem começa aparecer, para determinadas condições, a partir de uma dada vazão de óleo, denominada taxa crítica (D'Abreu, 2012; Anderson et al, 1961).

O efeito da fuligem é bastante nocivo ao processo, conduzindo principalmente a:

- Aderência às paredes (contribuindo para a formação de cascão)
- Queda da taxa de substituição
- Dificuldade no escoamento gasoso
- Aumento da viscosidade da escória

Portanto, altas taxas de injeção necessitam de uma boa combustão nas ventaneiras, a qual depende da relação combustível/ar, eficiente mistura com o ar soprado e das condições nas quais se realiza a combustão (Anderson et al, 1961; Mourão, 2011).

### **3.7.3 Injeção de plástico**

O processamento de sucata plástica através da sua injeção em altos-fornos siderúrgicos mostrou ser plenamente viável técnica e economicamente na Alemanha e Japão, com experiências em escala industrial iniciadas em 1993 e 1996 respectivamente, podendo contribuir significativamente para a solução do

grave problema do lixo plástico não reciclável pelas vias normais. Isto foi possível nestes países, por causa da promulgação da legislação obrigando os fabricantes e transformadores de material plástico, a reprocessarem seus produtos após o fim de sua vida útil. Não existe tal legislação no Brasil atualmente. Os custos da injeção de plásticos em altos-fornos dependem das despesas associadas ao recolhimento e transporte do lixo plástico. Em alguns casos, existem subsídios governamentais ou parcerias entre fabricantes de material plástico e usinas siderúrgicas para tornar economicamente viável esta alternativa.

O sucesso da experiência de injeção de material plástico em usinas siderúrgicas na Alemanha (em particular na usina de Bremen) gerou condições para construção de unidades para a preparação de granulado de lixo plástico para injeção no alto-forno. Uma taxa de injeção da ordem de 44 kg por tonelada de ferro gusa é citada (D'Abreu, 2012; Rizzo, 2009).

Do ponto de vista técnico, há diversos aspectos que devem ser considerados ao se injetar sucata de material plástico em altos-fornos. Em primeiro lugar, por se tratar de material pós consumo, a composição química da sucata plástica obtida inevitavelmente irá variar aleatoriamente ao longo do tempo, precisando dessa forma de um controle rigoroso dessas características. Outro problema bastante sério é a presença de PVC na sucata plástica. Essa resina contém cloro, o qual é liberado durante sua queima e agregado na forma de HCl ao gás que o alto-forno gera em sua operação, tornando-o mais corrosivo, provocando ataque às tubulações e queimadores. Na Alemanha, optou-se pela troca dos equipamentos que entram em contato direto com o gás de alto-forno (GORNI, 2004), tornando-os mais resistentes à corrosão por HCl. Já as usinas japonesas decidiram banir o uso de PVC nos altos-fornos, sendo essa resina separada dos rejeitos plásticos através de um tratamento prévio (Rizzo, 2009)

#### **3.7.4**

#### **Injeção de borracha de pneu**

A borracha de pneu moída pode substituir os finos de carvão mineral e/ou finos de carvão vegetal em altos-fornos. A injeção através das ventaneiras contribui para geração de energia e também para gerar um gás para redução dos óxidos de ferro carregados nos altos-fornos (Rizzo, 2009). A borracha de pneu

moída contribui para diminuição dos pneus dispostos de forma incorreta na natureza. Uma das vantagens do uso deste material está no baixo custo, podendo se transformar em um produto de alto valor agregado e um adequado comportamento na combustão. Um dos inconvenientes seria o alto teor de fósforo (aproximadamente 1%) contido na borracha do pneu, ficando assim sua taxa de injeção restrita à qualidade química do ferro gusa a ser produzido.

### **3.7.5 Injeção de pó de balão**

O pó de balão ou pó de alto forno é um resíduo sólido, resultante do processo de limpeza na passagem do gás de alto-forno através do balão de pó (sedimentação a seco, do material mais pesado, no fundo do balão).

Este pó tem uma composição que varia de acordo com a matéria-prima usada. É composto principalmente por coque ou carvão vegetal, minério de ferro, fundentes e, no caso de altos fornos a coque esse pó apresenta também, óxido de zinco, álcalis e um teor reduzido de fósforo. Deve-se destacar que a presença de álcalis e zinco neste material são prejudiciais ao processo do alto-forno.

Estudos revelam resultados satisfatórios de combustão, injetando a mistura de carvão vegetal pulverizado com pó de balão proveniente de alto forno a carvão vegetal, nesse caso o pó de balão serve de catalisador ao processo de combustão. (Cantarino, 2011)

### **3.7.6 Injeção de gás natural**

A tecnologia da injeção de gás natural pelas ventaneiras dos altos-fornos foi desenvolvida nos anos 50 do século XX na antiga URSS. Essa tecnologia não necessita de praticamente nenhum investimento de capital ou equipamento especial se comparado com a injeção de carvão pulverizado (apenas de um distribuidor e um regulador de pressão do gás). O volume de escória é diminuído, pois, é reduzida a introdução de cinzas no alto-forno. A Companhia Armco Steel Corporation, obteve uma redução de 7,99% do volume de escória, com a introdução de gás natural. Essa tecnologia é utilizada em várias partes do mundo, sobretudo na Europa, nos EUA e no Canadá.

Na prática de injeção de gás natural no alto-forno, o ar é sempre enriquecido com oxigênio para promover melhor queima e aumentar a temperatura de chama. A taxa de injeção normalmente utilizada não ultrapassa 150 Nm<sup>3</sup>/t ferro-gusa (Anderson et al, 1961; Rizzo, 2009).

Em termos de substituição de coque por gás natural, a literatura cita os seguintes dados:

-Baixas e médias taxas de injeção (até 70 Nm<sup>3</sup>/t ferro gusa) → 1,0 a 1,4Kg de coque por Nm<sup>3</sup> de gás natural;

-Elevadas taxas de injeção (acima de 70 Nm<sup>3</sup>/t ferro gusa) → 0,7 a 1,0Kg coque por Nm<sup>3</sup> de gás natural (Rizzo, 2009).

Para obter o máximo benefício a partir da injeção de gás natural, o gás deve queimar na zona de combustão do forno para formar CO e H<sub>2</sub>

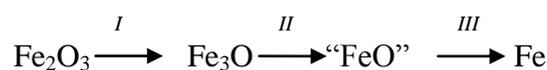
A temperatura ambiente a reação de formação de CO e H<sub>2</sub> é exotérmica. No entanto a 1871°C, a temperatura aproximada da região em frente as ventaneiras, a reação é endotérmica, logo, para compensar a perda de calor fornecida para formação de CO e H<sub>2</sub> a partir dessa temperatura, é necessário um aumento adicional na temperatura de sopro de oxigênio (Anderson et al, 1961).

A injeção de gás natural nas ventaneiras dos altos fornos produz grande quantidade de hidrogênio, o qual substitui parte do monóxido de carbono como gás redutor na cuba.

### 3.8

#### Redução de óxidos de ferro por hidrogênio gasoso

Analogamente a redução pelo monóxido de carbono, a redução da hematita pelo hidrogênio gasoso, ocorre em três estágios para temperaturas acima de 570°C:

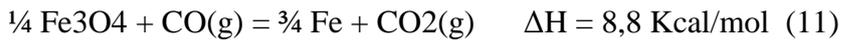


Estas três reações, com seus calores de reação a 25°C, são apresentadas a seguir:





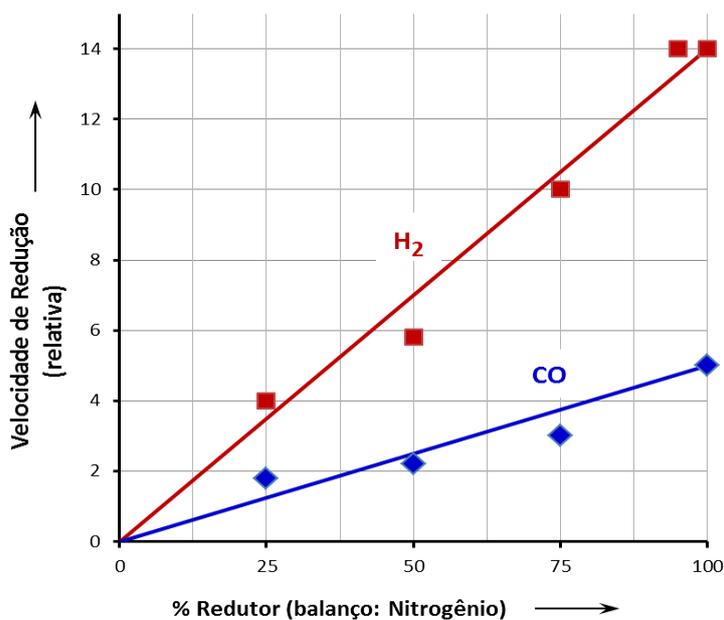
Para temperaturas abaixo de 570°C, a wustita é termodinamicamente instável, o que resulta na redução da hematita a ferro metálico em apenas dois estágios. Neste caso, a magnetita produzida de acordo com a reação 5 é reduzida diretamente, ou seja, sem a formação de wustita (D’Abreu, 2012; Mourão, 2011):



Na figura 11 (linhas pontilhadas) pode-se observar o diagrama de Chaudron para o sistema Fe-H-O, referente as reações de redução dos óxidos de ferro pelo H<sub>2</sub>.

### 3.8.1 Velocidade de redução de óxidos de ferro

A análise da velocidade de redução dos óxidos de ferro é de fundamental importância para a produtividade de um reator metalúrgico que produza ferro primário. A partir da figura 10 é possível verificar a velocidade de redução de óxidos de ferro utilizando misturas CO + N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>.

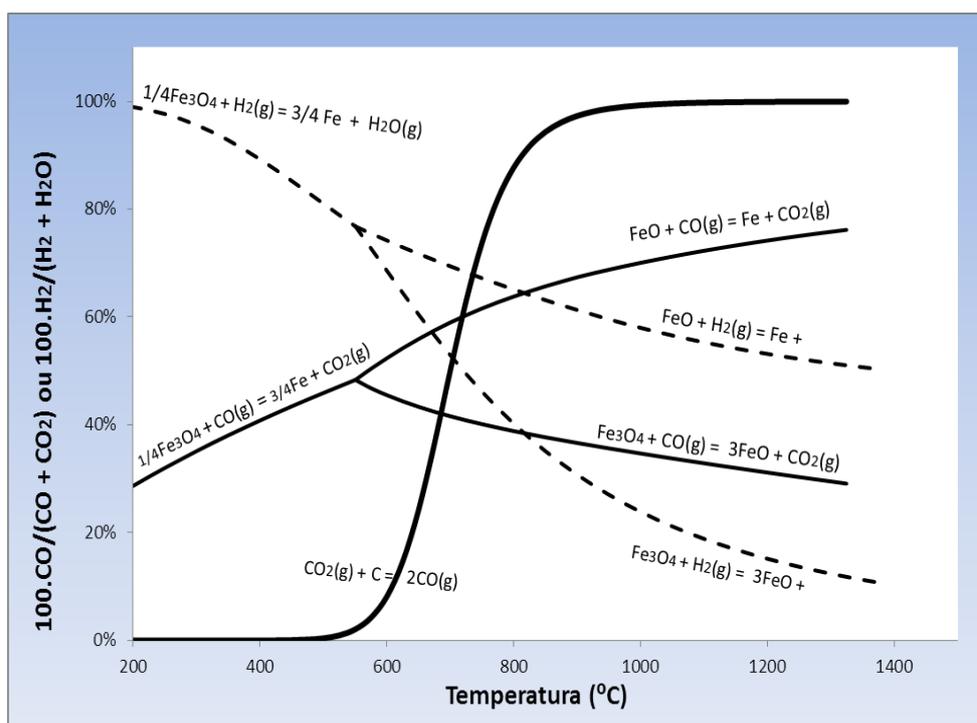


**Figura 10** - Influência do percentual de gás redutor (CO ou H<sub>2</sub>) em misturas (CO + N<sub>2</sub>) e (H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) sobre a cinética de redução, (HANSEN, 1988)

Verifica-se que o gás hidrogênio empregado como agente redutor apresenta maior taxa de redução de óxidos de ferro comparado ao CO. Para a uma mistura de aproximadamente 50% H<sub>2</sub> + 50% N<sub>2</sub> a velocidade de redução de óxidos de ferro é 3 vezes superior a velocidade de redução para uma mistura de 50% CO + 50% N<sub>2</sub>. Para 100% de H<sub>2</sub> como agente redutor, a velocidade de redução de óxidos de ferro é 4 vezes superior a velocidade de 100% CO. Portanto, pode-se concluir que a presença de hidrogênio gasoso aumenta a produtividade de de ferro primário de um reator metalúrgico que utilize apenas CO como agente redutor (D'Abreu, 2012).

### 3.9 Sistema de equilíbrio Fe-O-C e Fe-O-H

O diagrama de Chaudron, pode ser obtido ainda, para o caso em que o hidrogênio atua como agente redutor de hematita. A partir das reações de equilíbrio entre os óxidos de ferro com o hidrogenio, pode-se levantar o diagrama de predominancia de fases Fe-H-O. As diferentes fases dos óxidos de ferro em equilíbrio com as misturas H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O para diferentes temperaturas são mostradas na figura 11 em linhas tracejadas. A partir da figura 12 é possível verificar a diferença entre o poder redutor do monóxido de carbono e o hidrogênio:



**Figura 11** - Diagrama de equilíbrio Fe-O-C e Fe-O-H adicionado a reação de Boudouard

A curva correspondente a redução por CO e por H<sub>2</sub> se interceptam a uma temperatura de 821°C, onde ambos gases possuem o mesmo poder redutor sobre a wustita. Observa-se que para temperaturas maiores que 821°C, o hidrogênio torna-se melhor agente redutor, enquanto que para temperaturas menores o comportamento se inverte e o CO passa a ser o melhor redutor.

A redução da wustita (“FeO”) e da magnetita(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) por H<sub>2</sub> é endotérmica, isso explica o declive da curva com o aumento da temperatura, ou seja, o consumo do agente redutor (H<sub>2</sub>) é reduzido com o aumento da temperatura.

O consumo de hidrogênio para redução da magnetita e da wustita é bem menor quando comparado com aquele associado ao monóxido de carbono, em temperaturas acima de 821°C (D’Abreu, 2009, 2012).

### **3.10**

#### **Redução dos óxidos de ferro em misturas de CO e H<sub>2</sub>**

Em vários processos de redução, os óxidos de ferro não são reduzidos apenas por CO ou por H<sub>2</sub>, mas sim por uma mistura dos dois agentes, em proporções que dependem do processo em questão. A figura 12 abaixo mostra o Diagrama de Oxidação-Redução de óxidos de ferro a partir de diversas misturas gasosas contendo H<sub>2</sub> e CO.

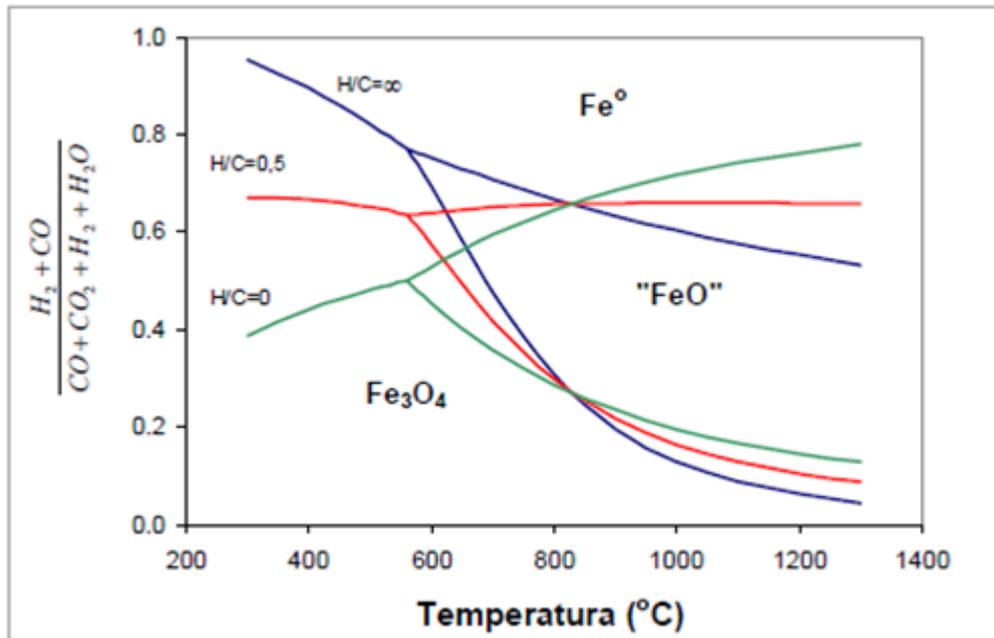


Figura 12 – Digrama de oxi-redução para o sistema Fe-O-C-H

A relação entre os gases de hidrogênio ( $H_2 + H_2O$ ) e de carbono ( $CO + CO_2$ ) é definida pelo parâmetro  $\eta_{H/C}$ . Observa-se que para temperaturas acima de  $800^\circ C$ , o poder redutor da mistura ( $H_2 + CO$ ) é mais elevado quanto maior o parâmetro  $\eta_{H/C}$ . Enquanto que para temperaturas abaixo de  $800^\circ C$  o poder redutor da mistura é mais elevado quanto menor valor do parâmetro  $\eta_{H/C}$ . (D'Abreu, 2012)

A ação combinada do hidrogênio e do monóxido de carbono apresenta uma elevada contribuição para o setor siderúrgico, no sentido de reduzir as emissões de  $CO_2$ , provenientes da redução do grau de oxidação do ferro utilizando como agente redutor o CO e redução do consumo de carbono, proveniente do coque ou carvão vegetal, para realização da reação de Boudouard (D'Abreu, 2012).

Os processos clássicos de redução operam com diferentes valores de  $\eta_{H/C}$ , conforme pode ser visto pela tabela abaixo.

Tabela 1 – Relação H/C de algumas tecnologias de redução

Tecnologia	$\eta_{H/C}$
$\eta_{H/C} = 1 (\rightarrow \infty)$	H <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O somente
HyL	3,5
Midrex	1,6
Alto-Forno a coque	~ 0,0
$\eta_{H/C} = 0$	CO: CO <sub>2</sub> somente

### 3.11

#### Oxidação de hidrocarbonetos

A compreensão da oxidação de hidrocarbonetos tem melhorado significativamente ao longo das últimas décadas. Estudos da modelagem de metano, acetileno, etileno, etano, e de hidrocarbonetos superiores e misturas de hidrocarbonetos, proporcionam uma descrição da reação química de oxidação durante um intervalo de condições. Os mecanismos mais recentes dependem num grau significativo no acerto de dados sobre as reações específicas. As ferramentas de diagnóstico têm melhorado significativamente (Kee, 2013).

#### 3.11.1

##### Mecanismo do gás natural

O desenvolvimento do mecanismo de cinética química detalhada para a combustão do gás natural começou na década de 70, quando vários modelos cinéticos, levando em consideração elevadas temperaturas, para a oxidação do hidrogênio, monóxido de carbono e do metano foram desenvolvidos com o apoio de grandes quantidades de dados experimentais (Seery e Bowman, 1970,. Cooke e Williams, 1971). Durante o início da década de 80, Westbrook propôs o primeiro mecanismo químico para a combustão do C1 e hidrocarbonetos em C2, sendo composto de 93 reações elementares reversíveis e 26 espécies químicas. Esse mecanismo foi posteriormente revisto por Westbrook e Dryer (1984), além das reações elementares para C1 e C2 estes pesquisadores também sugeriram a adição de reações elementares para C3 a fim de obter uma descrição numérica exata da combustão do metano.

Frenklach, propôs que um conjunto de sistemáticos procedimentos para pesquisas de combustão devem formar a base do desenvolvimento de um mecanismo cinético químico "global" para qualquer combustível. Estas recomendações foram seguidas durante a construção de alguns modelos cinéticos amplamente utilizados, tais como os mecanismos GRI-Mech (Smith et al., 1999) e Leeds (Hughes et al., 2002).

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.

A partir dos conceitos e dados fornecidos nesse capítulo, o próximo capítulo do trabalho dedica-se ao emprego dessas informações para o estudo paramétrico da aplicação do gás natural em altos fornos siderúrgicos, no sentido de prever a quantificação de gases redutores de óxidos de ferro: H<sub>2</sub> e CO, a temperatura de chama adiabática, a quantificação da formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e, além disso, evitar o desperdício de combustível e disponibilizar O<sub>2</sub> para reações subsequentes.

### 3.12 Relação ar/combustível

Os produtos da combustão completa de uma mistura constituída de hidrocarbonetos e ar em proporções estequiométricas, são CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Para um combustível de hidrocarbonetos dada por C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, a quantidade estequiométrica de oxidante para queimar completamente esse combustível é definida como (Turns, 2000):



Onde:

$$a = x + y/4$$

Assume-se que a composição do ar é 21% O<sub>2</sub> e 79% N<sub>2</sub> em volume. Para cada mol de O<sub>2</sub> do ar existem 3,76 moles de N<sub>2</sub>.

A relação de ar - combustível estequiométrica pode ser definida como:

$$(A/F)_{\text{estequimetrica}} = (m_{\text{ar}}/m_{\text{combustível}})$$

A riqueza da mistura é comumente usada para indicar quantitativamente se uma mistura oxidante/ combustível é rica, pobre, ou estequiométrica. A riqueza da mistura é definida como (Turns, 2000):

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{estequiométrico}}}{(A/F)_{\text{real}}} = \frac{(F/A)_{\text{real}}}{(F/A)_{\text{estequiométrico}}}$$

Por definição, para mistura com excesso de combustível, ou mistura rica:  $\Phi > 1$ , falta oxigênio para garantir a combustão total; Além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O obtemos também produtos não oxidados ou resultantes de uma combustão incompleta como: H<sub>2</sub>, hidrocarbonantes não queimados, CO (D'Alleva, 1960). Mistura com excesso de ar ou mistura pobre (em combustível):  $\Phi < 1$ . Para mistura estequiométrica:  $\Phi = 1$  (Turns, 2000)

Em muitas aplicações de combustão a riqueza da mistura ( $\Phi$ ) é o fator mais importante na determinação do desempenho do sistema (Turns, 2000).