

MODELO MATEMÁTICO TRIDIMENSIONAL MULTI-FÁSICO DA GERAÇÃO DE DIOXINAS NO LEITO DE SINTERIZAÇÃO

José Adilson de Castro ⁽¹⁾

Alexandre José da Silva ⁽¹⁾

Hiroshi Nogami ⁽²⁾

Jun-ichiro Yagi ⁽²⁾

Resumo

Atualmente, os processos industriais não somente visam maximizar a produtividade e qualidade do produto como também minimizar os impactos ambientais. Embora a indústria do aço contribua significativamente para o total de emissões, pesquisadores têm direcionado esforços para um maior entendimento dos processos e, conseqüente, controle das emissões através de técnicas operacionais adequadas. Na siderurgia integrada a sinterização possui papel importante fornecendo matéria-prima para o alto-forno. Entretanto, é notório que a sinterização é um dos processos mais poluidores desta cadeia, o que justifica grandes investimentos no controle ambiental deste processo. Entre os vários gases e particulados gerados no processo, as dioxinas e furanos são de especial interesse devido a alta toxicidade. Neste trabalho um modelo computacional para a simulação do processo de sinterização foi desenvolvido. O modelo é capaz de simular a geração de dioxinas e furanos no leito de sinterização. Os resultados de simulação indicaram que as dioxinas e furanos são formados em temperaturas relativamente baixas (250-450°C) com precursores tanto da fase gasosa quanto sólida. Os resultados previstos pelo modelo estão de acordo com resultados operacionais de temperaturas medidas em uma planta industrial.

Palavras-chaves: Dioxinas; Simulação computacional; Sinterização.

Tridimensional Multiphase Mathematical Model of Dioxin Generation Within the Sintering Bed

Abstract

Nowadays, the industrial process has not only the purpose of maximizing the productivity and quality but also minimizing the environmental load. Although the steelmaking industries contribute significantly to the total emissions, the investigators have directed efforts in order to better understand and control the processes, which in turn, allows the development of techniques to control and minimize the total emissions. In the integrated steel industries the sintering process plays an important role in supplying raw material to the blast furnace. However, the sinter process is known as one of the most pollutant processes in this chain, therefore, special attention has been devoted to this process aiming the environmental control. Among the several gases and particulates emitted by the sinter plant, the so-called dioxins and furans are of great interest because of their toxicity. In this paper, a computational simulation of the sinter process was developed and it was able to predict the dioxin and furans generated within the sinter bed. The model is based on the multiphase concept with multiple components described by conservation equations of each component. The results of simulations pointed out that the dioxin and furans are formed at low temperatures with precursors from both phases: gas and solids. The model predictions are in agreement with the average values measured at the gas outlet of the sinter strand.

Key-words: Dioxins; Computer simulation; Sintering

I INTRODUÇÃO

Nos processos metalúrgicos que envolvem altas temperaturas como sinterização, por exemplo, uma grande quantidade de gás é

gerada devido ao uso intensivo de carbono como agente redutor e combustível.⁽¹⁻²⁾ Em tais circunstâncias, as substâncias polidoradas dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (PCDD e PCDF) são

⁽¹⁾ Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF,

⁽²⁾ IMAM-Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials- Tohoku University

geradas e representam uma fonte poluidora de alta toxicidade. Estas substâncias são muito estáveis em condições normais de pressão e temperatura podendo permanecer na atmosfera por vários anos.⁽²⁻⁴⁾ Na siderurgia, traços de dioxinas e outros doroaromáticos são produzidos principalmente nos processos de sinterização de minério de ferro⁽²⁻⁸⁾, representando, portanto, uma unidade chave para a redução destas emissões. Embora exista alguma controvérsia a respeito das quantidades máximas toleráveis na atmosfera em vários países,⁽⁸⁾ há um consenso com relação aos malefícios causados por estas substâncias, fazendo com que a legislação torne-se mais severa em futuro próximo. Apenas a título de ilustração, a Tabela I compara as principais fontes de emissões de dioxinas e furanos em processos industriais, onde se pode constatar que a sinterização de minério de ferro ocupa a terceira posição em termos de toxicidade equivalente. Este é um dado preocupante se lembrarmos do elevado volume de sinter utilizado na siderurgia atual. Embora sejam bem conhecidas as principais fontes de dioxinas,⁽³⁻⁴⁾ o completo entendimento dos mecanismos de formação no processo de sinterização ainda não foi possível, sobretudo devido ao elevado número de isômeros possíveis (aproximadamente 135 dioxinas e 75 furanos). Mecanismos para reações heterogêneas têm sido propostos envolvendo as fases sólida e gasosa. Por outro lado, monitoramentos precisos das gerações nos processos de sinterização são de custos proibitivos e encontram dificuldade natural devido ao elevado número de substâncias e baixíssimas concentrações envolvidas. Portanto, um modelo detalhado capaz de prever a formação de dioxinas e furanos na sinterização é de grande interesse.⁽⁵⁻⁷⁾ No presente trabalho, um modelo cinético baseado no mecanismo conhecido por de novo síntese é investigado utilizando-se uma formulação multi-fásica e multi-componente. O modelo é baseado em equações de transportes das diversas espécies químicas presentes, acopladas pelas equações cinéticas, sendo capaz de prever a concentração destas substâncias no interior do leito de sinterização.⁽⁴⁻⁸⁾

2 DIOXINAS E FURANOS NA SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização é o principal fornecedor de matéria-prima para os altos-

Tabela I. Principais fontes industriais de geração de dioxinas e furanos

Processos industriais	Dioxinas/Furanos
Incineração de lixo doméstico	1350 ng I-TEQ / m ³
Incineração de lixo industrial	690 ng I-TEQ / m ³
Sinterização de minério de ferro	101 ng I-TEQ / m ³

Dados: USEPA- United States Environmental Protection Agency

fornos a coque. Do ponto de vista fenomenológico, é um processo bastante complexo, pois envolve vários fenômenos físicos e químicos. As matérias-primas utilizadas na sinterização podem também variar muito e em alguns casos deve-se utilizar finos gerados nas outras etapas da fabricação do aço. O gás produzido na sinterização pode também ser recirculado visando maior eficiência térmica e controle de poluição. O processo é realizado em uma esteira móvel onde a mistura de minério (sinter feed), finos de coque, calcário e água é continuamente carregada formando um leito de aproximadamente 40 cm. Nos primeiros metros da esteira promove-se a ignição através de queimadores a gás natural e ar. O ar é então succionado através do leito poroso e direcionado para as caixas de vento localizados abaixo da esteira rolante. O contato do ar quente com o coque da mistura promove a combustão do mesmo gerando energia para a propagação da chamada frente de combustão, formando uma fina zona que se propaga através do leito ao passo que a esteira se move. Várias reações químicas e transformações de fases ocorrem no interior do leito, parte do material se torna pastoso tornando-se novamente solido ao trocar calor com o gás frio que está sendo succionado. Ao longo deste processo os materiais que parcialmente fundem e se solidificam geram um aglomerado cujas propriedades de resistência e redutibilidade dependem fortemente das fases formadas e da fração solidificada. Um diagrama esquemático mostrando uma planta de sinterização típica é apresentado na Figura 1. As substâncias chamadas de dioxinas e furanos, que são gerados na sinterização, são grupos de compostos tri-cíclico aromáticos clorados cujas estruturas básicas são mostradas na Figura 2. Dependendo da posição das ligações dos cloros na cadeia aromática pode-se gerar 135 dioxinas e 75 furanos com diferentes níveis de toxicidade. O mecanismo conhecido por de novo síntese é

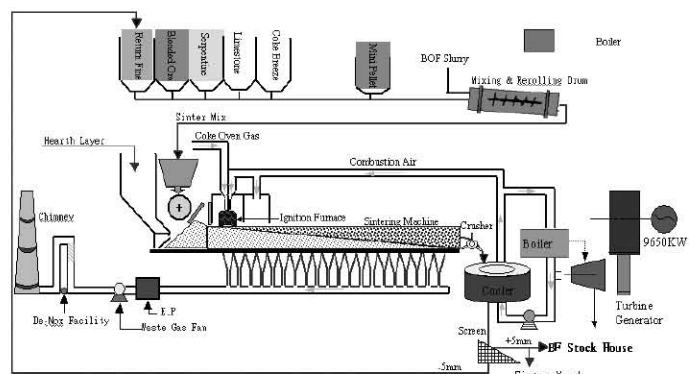


Figura 1. Fluxograma da planta de sinterização de uma usina integrada

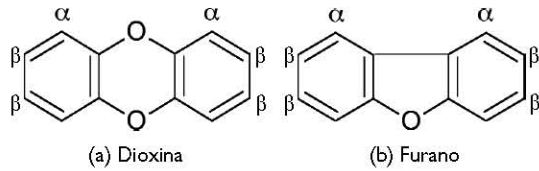


Figura 2. Estruturas básicas de dioxinas e furanos.

considerado por diversos pesquisadores como o principal mecanismo gerador de dioxinas na sinterização em temperaturas entre 200 e 400°C. O enfoque deste trabalho será na previsão do comportamento destas substâncias no interior do leito objetivando identificar técnicas operacionais capazes de minimizar a geração das dioxinas.

3 MODELAMENTO

Visando analisar o processo de sinterização um modelo 3D do processo foi construído baseado em quatro fases que interagem simultaneamente trocando momentum, energia e massa. Uma equação geral de transporte pode ser escrita conforme segue:⁽⁵⁻⁸⁾

$$\frac{\partial (\epsilon_i \rho_i \phi_k)}{\partial t} + \text{div} \left(\epsilon_i \rho_i \bar{V}_i \phi_k - \epsilon_i \Gamma_{\phi_k} \text{grad} \phi_k \right) = S_{\phi_k} \quad (1)$$

Onde i representa as fases e k as espécies químicas, componentes de velocidade e energia para cada fase. Os termos S_{ϕ_k} computam as interações entre as fases tais como: reações químicas, energia e momentum. Tabela 2 apresenta as fases e as espécies consideradas neste modelo. A formulação para cada fase foi previamente apresentada na literatura. Neste trabalho será



Figura 3. Localização da frente de combustão calculada pelo modelo

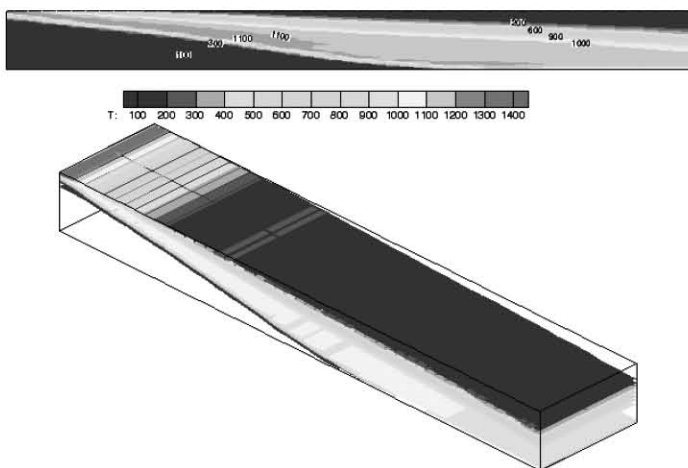
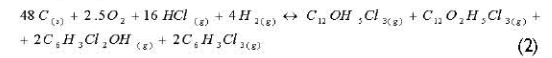


Figura 4. Distribuição de temperaturas no interior do leito de sinterização

apresentada a formulação para as cinéticas de formação de dioxinas e furanos que consideram os mecanismos envolvendo as fases sólida e gasosa como segue:⁽²⁻³⁾

Fase gasosa:

Reação global:

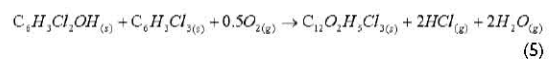
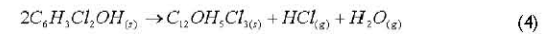


Taxa de reação:

$$\frac{dm_{PCDD/F_x}}{dt} = \frac{0.38 \times 10^{-2} C_{Ash}}{\rho d} \left[0.72 \frac{\alpha P}{\sqrt{T}} - 3.7 \times 10^{13} \exp \left(- \frac{2.0 \times 10^4}{T} \right) X_p \right] \quad (3)$$

Fase sólida:

Reação global:



Taxa de reação:

$$\frac{dm_{PCDD/F_x}}{dt} = 3.0 \times 10^{-1} \exp \left(- \frac{10,500}{T} \right) [CPh][CIBz] \quad (6)$$

Onde P é a pressão parcial do HCl na fase gasosa em Pa, T é a temperatura em kelvin, X_p representa a concentração superficial de PCDD/F em mol/m², C_{Ash} é a concentração de cinzas na partícula de coque em g/m³, ρ a densidade da partícula de coque em kg/m³ e d o diâmetro médio da partícula de coque em metros. CPh e $CIBz$ são as concentrações de clorofenol e clorobenzeno em µg/Nm³, respectivamente.

4 RESULTADOS/DISCUSSÕES

Os cálculos foram realizados para uma planta de sinterização com uma esteira de sinterizar com dimensões de 4 m de comprimento, 0,8m de largura e 0,4m de altura. Na alimentação foi utilizada uma mistura com 15% de sinter de retorno, 10% de finos de rejeitos (pó de coletor), 6% de finos de coque e umidade de 4%. A velocidade da esteira foi de 0,005m/s com uma ignição a gás natural atingindo uma temperatura de 1050°C. Na sucção de ar foi imposta uma queda de pressão de 0,15 atm. A Figura 3 mostra um corte vertical do leito onde pode ser observada a frente de propagação da chama.

Na Figura 4 apresenta-se o campo de temperatura da fase gasosa no interior do leito de sinterização com destaque para um corte vertical mostrando as temperaturas atingidas

nas diversas regiões do mesmo. Como pode ser observada na Figura 4, a região de temperaturas favoráveis à formação de dioxinas está localizada na região de descarga do sinter, pois apresenta uma zona maior de temperaturas na faixa de 200 a 450°C.

As concentrações de dioxinas no gás são apresentadas na Figura 5a, enquanto as Figuras 5b e 5c apresentam as concentrações dos precursores da formação de dioxinas. No processo industrial de sinterização de minério de ferro, utiliza-se ar como fonte de oxigênio para promover a combustão e transporte de energia ao longo do leito. De forma geral, o ar não sofre qualquer tratamento para retirada de impurezas tais como Cl e HCl, que estão em pequenas concentrações, na ordem de partes por milhão, dependendo da localização geográfica e atmosféricas^(2,7,8,9). Tais fontes de cloro geram os principais precursores considerados neste modelo, que são fenol e cloro-benzeno. Neste modelamento foi considerado uma contaminação inicial do ar de entrada de 2 ppm em Cl e HCl, o que representa valores médios para uma região industrial típica.

Conforme constatado através da simulação, a região de descarga do sinter apresenta as máximas concentrações, o que foi constatado através de medições realizadas nas caixas de ventos desta região.⁽⁷⁻⁸⁾ O modelo responde também de forma quantitativa quando considerado que investigações experimentais⁽⁷⁻⁸⁾ indicaram que as concentrações máximas de dioxinas nas condições de pressão e temperaturas do processo de sinterização seriam da ordem de 10 ng/Nm³. Resultados para o campo de temperaturas no interior do leito de sinterização foram comparados favoravelmente às medições em plantas industriais, conforme apresentado na Figura 6. Na figura 6a os resultados de simulação são comparados com medições na posição do leito de 5 cm de profundidade, enquanto na Figura 6b a comparação foi para a profundidade de 38 cm, correspondendo às regiões próximas da superfície e sucção, respectivamente. Os resultados de simulação apresentaram boa concordância para praticamente todos os pontos comparados, exceto na região de saída da esteira, principalmente devido à dificuldade de medição através de termopares nesta região.

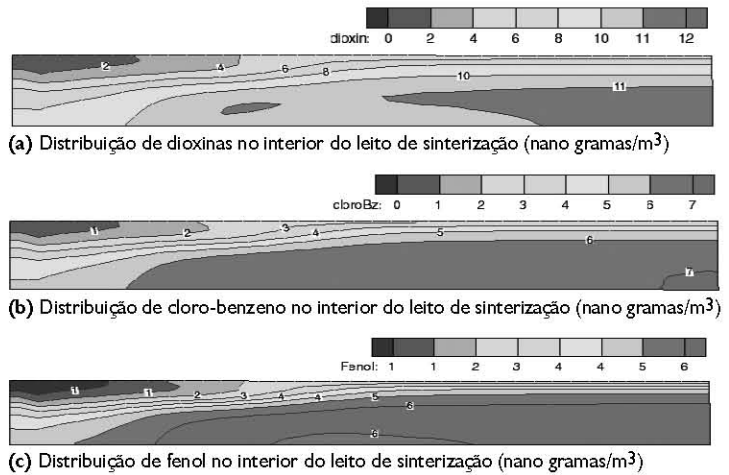


Figura 5. Resultados de simulação para a concentração de dioxinas e seus precursores na fase gasosa, (a) dioxinas, (b) clorobenzeno e (c) fenol

5 CONCLUSÕES

O modelo matemático do processo de sinterização mostra-se como uma ferramenta eficiente para a previsão da geração de dioxinas e furanos no interior do leito. O modelo prevê as temperaturas das fases no interior do leito de forma precisa, como pode ser verificado através da comparação com os resultados experimentais. O modelo foi usado para a previsão dos mecanismos de geração e destruição de dioxinas e furanos e mostrou ser uma ferramenta de monitoração das plantas de sinterização em escala industrial. O modelo poderá, então, ser utilizado para desenvolver técnicas operacionais que minimizem os impactos ambientais evitando descarregar na atmosfera gases contaminantes. Finalmente, as técnicas utilizadas para medições de dioxinas são proibitivamente caras e pouco precisas. Portanto, este modelo é utilizado para previsão das concentrações nas descargas das caixas de vento, sem a necessidade de análises contínuas dos gases, diminuindo significativamente os custos e aumentando a confiabilidade do controle das emissões.

Agradecimentos

O Autor J.A. Castro agradece o suporte financeiro do CNPq (Universal 2003 proc: 47240-030-0)

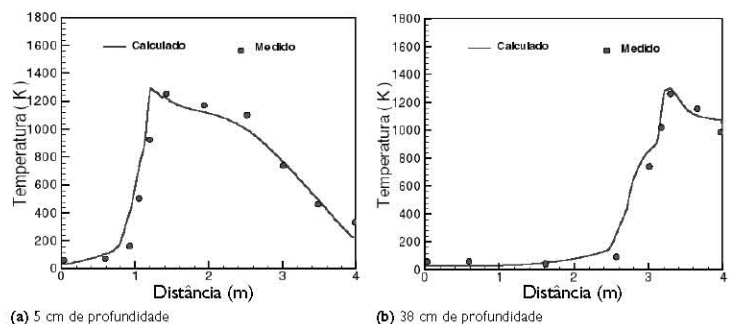


Figura 6. Comparação entre as temperaturas medidas e calculadas ao longo do leito

REFERÊNCIAS

1. NATH, N.K.; SILVA, A.J.; CHAKRABORTI, N. Dynamic process modeling of iron ore sintering. **Steel Research**, v.68, n.7, p 285-292, Jul. 1997.
2. BUENKENS, A.; STIEGLITZ, L.; HELL, K.; HUANG, H.; SEGERS, P. Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. **Chemosphere**, v. 42, n.5-7, p 729-735, Feb. 2001.
3. AUSTIN, P.R.; NOGAMI, H.; YAGI, J. A mathematical model for blast furnace reaction analysis based on the four fluid model. **ISIJ International**, v.37, n. 8, p.748-755, Aug. 1997.
4. CASTRO, J. A ; NOGAMI, H.; YAGI, Y. Transient mathematical model of blast furnace based on multi-fluid concept, with application to high PCI operation. **ISIJ International**, v.40, n. 7, p.637-646, July. 2000.
5. CASTRO, J. A ; NOGAMI, H.; YAGI, Y. Numerical analysis of multiple injection of pulverized coal, prereduced iron ore and flux with oxygen enrichment to the blast furnace. **ISIJ International**, v. 41, n. 1, p.18-24, Jan. 2001.
6. CASTRO, J.A.; NOGAMI, H.; YAGI, J. Three-dimensional multiphase mathematical modeling of the blast furnace based on the multifluid model. **ISIJ International**, v.42, n.1, p 44-52, Jan. 2002.
7. CASTRO, J.A.; SILVA, A.J.; SALGUEIRO, E. L.; NOGAMI, H.; YAGI, J. Three-dimensional multiphase mathematical model of the sintering process, with application to recycling dust fines from the steel industries. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 4., 2002, São Paulo., **Proceedings...** São Paulo: EPUSP, 2002. p139-154.
8. STANMORE, B. R. Modeling the formation of PCDD/F in solid waste incinerators. **Chemosphere**, v. 47, n.6, p. 565-573, May 2002.
9. TAN, P.; NEUSCHUTZ, D. Study on polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin/Furan formation in iron ore sintering process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, n.10, p 1987-1991, Oct. 2004.

Recebido em: 19/02/05

Aceito em: 18/04/05

Proveniente de: SIMPÓSIO JAPÃO - BRASIL SOBRE DESPOEIRAMENTO - ENERGIA - MEIO AMBIENTE EM INDÚSTRIAS METALÚRGICAS, 5., 2004, Vitória - ES. São Paulo : ABM, 2004.