



revista científica

**LINKSCIENCEPLACE**  
interdisciplinar

Revista Científica Interdisciplinar. ISSN: 2358-8411

Nº 4, volume 3, artigo nº 2, Outubro/Dezembro 2016

D.O.I: <http://dx.doi.org/10.17115/2358-8411/v3n4a2>

## **MONTAGEM E RESOLUÇÃO DE PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO NÃO LINEAR RESTRITO PARA PREDIZER A COMPOSIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO EM CALDEIRA SIDERÚRGICA**

**Leticia Fabri Turetta<sup>1</sup>**  
Engenheira Química

**Esly Ferreira Da Costa Junior<sup>2</sup>**  
Dr. Engenheira Química

**Andréa Oliveira Souza Da Costa<sup>3</sup>**  
Dr<sup>a</sup>. Engenheira Química

### **Resumo**

O desenvolvimento da indústria siderúrgica fez aumentar a demanda de energia, exercendo forte influência sob a utilização dos recursos energéticos. O aproveitamento energético é de extrema importância, pois possibilita o setor siderúrgico reduzir consideravelmente os seus custos associados à matriz energética. No processo siderúrgico as etapas de coqueria, aciaria e alto forno produzem três gases com elevada capacidade de geração de energia. Os três gases produzidos são direcionados as centrais termoeletricas. A central termoeletrica é uma instalação industrial que transforma a energia térmica obtida a partir da queima de combustíveis nas caldeiras em energia elétrica. A queima desse mix de combustíveis gera além da energia, gases de exaustão. Com a minimização da energia livre de Gibbs pode-se prever a composição de saída dos gases siderúrgicos da caldeira, equipamento da central termoeletrica. O problema de otimização foi montado definindo assim a função objetivo e as restrições a serem resolvidos no programa Matlab. Foi possível prever a composição de saída dos gases de exaustão de uma caldeira com a variação da alimentação de ar no sistema.

<sup>1</sup> Discente do mestrado em Engenharia Química, Pós-Graduação em Engenharia Química/UFES, Alegre-ES, [leticiaft@hotmail.com](mailto:leticiaft@hotmail.com)

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia Química, professor da Pós-Graduação em Engenharia Química/UFES, Alegre-ES, [esly@pq.cnpq.br](mailto:esly@pq.cnpq.br)

<sup>3</sup> Doutora em Engenharia Química, professora da Pós-Graduação em Engenharia Química/UFES, Alegre-ES, [andreaosc@yahoo.com.br](mailto:andreaosc@yahoo.com.br)

**Palavras-chave:** Otimização; Siderurgia; Composição dos gases.

## **Abstract**

The development of the steel industry has increased energy demand, exerting a strong influence in the use of energy resources. The energy use is very important because it permits the steelmaking reduced considerably its costs associated with the energy matrix. In the steelmaking process the stages of coke, steelworks and blast furnace produce three gases with high capacity for energy generation. The three gases produced are directed thermoelectric plants. The thermoelectric plant is an industrial plant that transforms the thermal energy obtained from the burning of fuels in boilers in electricity. The burning of this fuel mix generates beyond energy, exhaust gases. With the minimization of Gibbs free energy can predict the output composition of the steel gas at the boiler, equipment at the thermoelectric central. The optimization problem has been mounted thus defining the objective function and restrictions to be solved in Matlab program. It was possible to predict the output composition of the exhaust gases of a boiler with varying the feed air to the system.

**Keywords:** Optimization; Steelmaking; Composition of the gases.

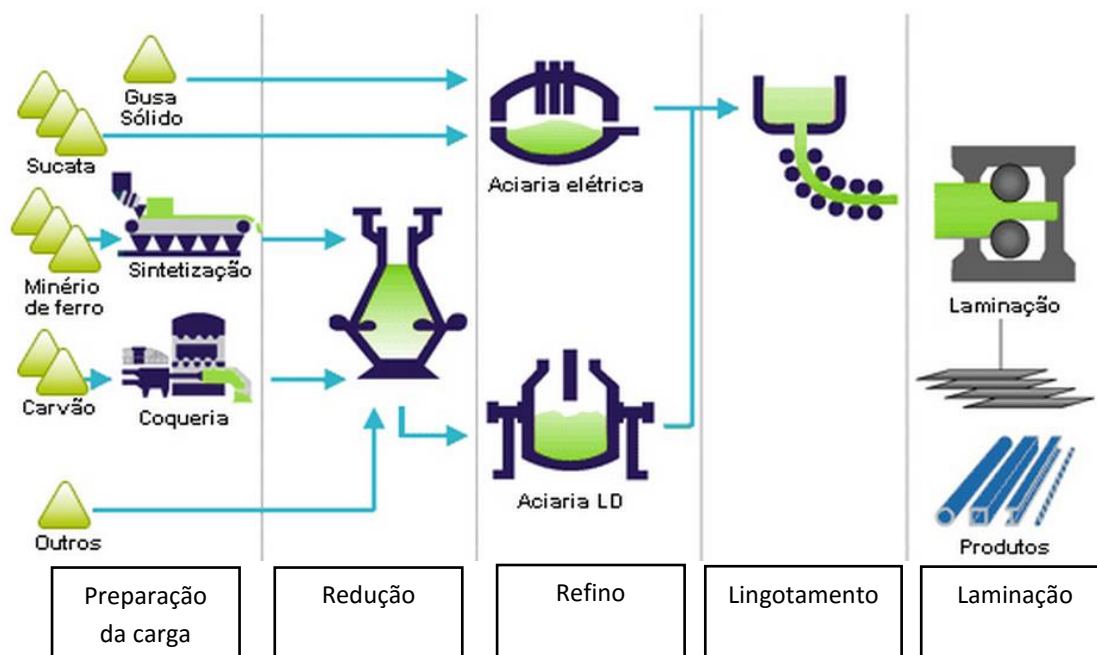
## **INTRODUÇÃO**

A disponibilidade de energia tem sido considerada uns dos fatores mais importantes para o desenvolvimento na história da humanidade. A ampliação das atividades industriais resultou em um aumento significativo na demanda de energia, o que motivou a busca por novos recursos energéticos. A indústria siderúrgica é uma grande consumidora de energia, sendo que em 2013 este setor consumiu cerca de 26% da energia elétrica industrial disponível no Brasil (EPE, 2014). Além disso, é impossível imaginar o mundo sem o uso do aço. A produção de aço é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico. Seu consumo cresce exponencialmente ao longo dos anos.

Segundo MOURÃO e GENTILE (2007) siderurgia é a ciência que estuda especificamente a produção de aços. As usinas siderúrgicas podem ser divididas em dois grandes grupos: usinas integradas e usinas semi-integradas. Nas usinas integradas o aço é obtido a partir do ferro primário, ou seja, a matéria prima é o minério de ferro, que é transformado em ferro gusa que, posteriormente, é convertido em aço. As usinas semi-integradas não possuem a etapa de redução do

minério de ferro. Assim, o aço é obtido a partir do ferro secundário, isto é, a matéria prima utilizada é a sucata (ARAUJO, 2005).

A fabricação do aço em uma usina integrada pode ser dividida em cinco etapas: preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação, como constam na Figura 1 (INSTITUTO DE AÇO BRASIL, 2015).



**FIGURA 1 – Representação fluxo do processo**

Fonte: Adaptado Instituto de Aço Brasil (2015).

A preparação da carga é a etapa responsável em selecionar matérias-primas com características físicas e químicas desejáveis de acordo com o processo de produção e envolve as etapas de sinterização e coqueificação. A sinterização consiste em aglomerar por fusão incipiente, uma mistura de finos de minério, de coque ou carvão vegetal e de fundentes que viabilizem a utilização em processos metalúrgicos. A coqueificação consiste em submeter uma mistura de carvões de características adequadas a uma destilação (aquecimento em ausência de ar). Esta destilação provoca a liberação de gases intitulados gases de coqueria e o aparecimento de um resíduo sólido e poroso, constituído de carbono, que é o coque. O gás de coqueria é um importante combustível gasoso, pois é composto principalmente de metano, de hidrogênio e de monóxido de carbono como é evidenciado na Tabela 1. (TAKANO, 2007).

A etapa de redução consiste basicamente na redução dos óxidos de ferro por meio de um redutor, que geralmente é o coque. A reação ocorre no equipamento denominado alto forno. Após a etapa de redução, fluem do alto forno o ferro gusa e a escória, ambos no estado líquido, e são separados por diferença de densidade (QUITES, 2007). Um subproduto muito importante gerado no alto forno é o gás de alto forno. Como somente parte do CO e H<sub>2</sub> do gás redutor participam das reações de redução, o gás de alto forno que sai no topo do forno ainda contém grandes porcentagens de CO e H<sub>2</sub> além do CO<sub>2</sub> produzido nas reações de redução, e uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S (Tabela 1).

O refino do ferro gusa na siderurgia é usado na eliminação de impurezas indesejáveis e na eliminação das segregações. Na Figura 1 percebe-se que a etapa de refino, pode se processar em dois tipos distintos de aciaria. A aciaria elétrica e a aciaria LD. Na aciaria LD os conversores por meio do sopro de oxigênio, promovem a oxidação dos elementos do ferro gusa. A aciaria elétrica opera com a maior parte da carga no estado sólido utilizando a sucata ferrosa como matéria prima não somente o ferro gusa oriundo do alto forno. O gás de aciaria é um subprodutos da etapa de refino. O gás de aciaria apresenta elevado teor de monóxido de carbono (Tabela 1). O sopro de oxigênio durante o refino na aciaria desprende enorme quantidade de CO o que eleva os teores desta substância no gás de aciaria (MALYNOWSKYJ, 2007).

**TABELA 1 – Composição do dos gases alimentados na caldeira**

| <b>Substância</b>             | <b>Gás de coqueria (%)</b> | <b>Gás de alto forno (%)</b> | <b>Gás de aciaria (%)</b> |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|
| O <sub>2</sub>                | 0,1                        | -                            | 0,3                       |
| CO                            | 6                          | 21,6                         | 60,4                      |
| CO <sub>2</sub>               | 1,34                       | 23,4                         | 15,1                      |
| N <sub>2</sub>                | 1,81                       | -                            | 21,2                      |
| H <sub>2</sub>                | 63,16                      | 52,3                         | 3                         |
| H <sub>2</sub> S              | 0,09                       | 2,7                          | -                         |
| CH <sub>4</sub>               | 23,72                      | -                            | -                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 0,08                       | -                            | -                         |

|          |      |   |   |
|----------|------|---|---|
| $C_2H_4$ | 2,15 | - | - |
| $C_2H_6$ | 0,77 | - | - |
| $C_3H_8$ | 0,13 | - | - |
| $C_6H_6$ | 0,65 | - | - |

Fonte: Adaptado de Donatelli (1993).

Após ser produzido em estado líquido, o aço precisa ser solidificado e resfriado. Este processo é conhecido como lingotamento. A laminação é um processo de conformação mecânica, que o aço lingotado passa para dar origem aos mais variados produtos siderúrgicos, denominados de produtos acabados (CGEE, 2010).

Durante o processo de produção de ferro gusa e aço na usina siderúrgica três tipos de combustíveis são gerados: gás de alto forno, gás de coqueria e gás de aciaria. Esses três subprodutos apresentam elevada capacidade de geração de energia. Na usina siderúrgica, esses gases são direcionados as centrais termoelétricas. A central termoelétrica é uma instalação industrial que transforma a energia térmica obtida a partir da queima de combustíveis nas caldeiras em energia elétrica através dos geradores acoplados as turbinas. A queima da mistura desses três gases na presença de ar gera vapor e gases de exaustão que saem nas chaminés. A determinação da composição de saída desses gases é de extrema importância ambiental e econômica para uma empresa. Todavia, tal tarefa nem sempre se mostra trivial.

Visando a redução dos custos operacionais e a maior competitividade no mercado, as unidades industriais visam continuamente a busca pela condição operacional ótima. Neste contexto, o aproveitamento energético é de extrema importância, pois possibilita reduzir consideravelmente os custos associados à matriz energética.

O objetivo deste trabalho é empregar uma rotina de otimização para prever a concentração de equilíbrio das espécies químicas presentes na fornalha de uma caldeira siderúrgica instalada em uma central termoelétrica. Para isto, são empregados conceitos termodinâmicos e o problema de otimização, resultante da aplicação da técnica de minimização da energia livre de Gibbs, é resolvido empregando-se um método de otimização não linear restrito.

## METODOLOGIA

### 1. Minimização da energia livre de Gibbs

O processo de queima de um combustível gasoso, líquido ou sólido em uma caldeira pode envolver reações químicas complexas e desconhecidas. Assim, nem sempre uma abordagem cinética tradicional é viável para a descrição do sistema. Nestes casos, a predição da composição química do meio reacional é possível de ser predita empregando-se o conceito termodinâmico de minimização da energia livre de Gibbs. Na literatura SUNDMAN, LUB e OHTANI (2015); FOURNEL, MARCOS, et al. (2014); KANGAS, HANNULA e KOUKKARI (2014); NÉRON, LANTAGNE e MARCOS (2012); SILVA, RIBEIRO e COSTA (2008); S.COSTA, BISCAIA e LIMA (2005), usam esta metodologia para predizer a composição de sistemas com muitas espécies e diversas fases em equilíbrio químico.

Segundo SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2000) a energia de Gibbs total de um sistema fechado a temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Sendo assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a temperatura e pressão constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema.

Em um sistema fechado com F fases e N diferentes espécies químicas, a energia livre de Gibbs é calculada por uma combinação dos potenciais químicos de cada componente em cada fase, expressa pela Equação (1) (SILVA, RIBEIRO e COSTA, 2008).

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mu_{i,j} \cdot n_{i,j} \quad (1)$$

Onde,

G - energia livre de Gibbs total da fechado sistema;

$\mu_{i,j}$  - potencial químico do componente i na fase j;

$n_{i,j}$  - número de mols do componente i na fase j.

O potencial químico da espécie i na fase j é descrita pela Equação (2).

$$\mu_{i,j} = G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} \right) \quad (2)$$

Onde,

$G_{f_{i,j}}^{\circ}$  - energia livre de Gibbs de formação do componente i na fase j;

R - constante universal dos gases (8,314 J/(K.mol);

T - temperatura de operação da fornalha;

$f_{i,j}$  - fugacidade do componente i na fase j;

$f_{i,j}^{\circ}$  - fugacidade do componente i na fase j no estado padrão;

P - pressão do sistema.

Se considerarmos que as fases presentes no sistema se comportam idealmente temos a Equação 3. Desta forma, a função objetivo (Equação 1) para um sistema gasoso ideal pode ser descrita como na Equação 4 (SILVA, RIBEIRO e COSTA, 2008).

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} = P \cdot \frac{n_{i,j}}{\sum n_{i,j}} \quad (3)$$

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left( G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( P \cdot \frac{n_{i,j}}{\sum n_{i,j}} \right) \right) \cdot n_{i,j} \quad (4)$$

Para determinar a energia livre de Gibbs de formação do componente i na fase j se faz necessário obter os valores da energia livre de Gibbs de formação dos produtos e reagentes (Equação 5). A energia livre de Gibbs de formação dos produtos é determinada pela entalpia de formação padrão ( $H^{\circ}$ ), entropia padrão de formação ( $S^{\circ}$ ) e das capacidades caloríficas do componente i na fase j ( $C_p$ ) como explicitado na Equação 6 (FOURNEL, MARCOS, et al., 2014).

$$G_{f_{i,j}}^{\circ} = G_{f_{\text{produtos}}} - G_{f_{\text{reagentes}}} \quad (5)$$

$$G_{f_{produtos}} = \left( H^{\circ} + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \right) - T \cdot \left( S^{\circ} + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p dT}{T} \right) \quad (6)$$

Além disso, como se trata de um sistema fechado, as equações que descrevem as relações mássicas do sistema devem ser respeitadas durante a resolução do problema de minimização. Isto é, a solução do problema de otimização deve respeitar o princípio da conservação da massa. Assim, para a completa apresentação do problema de otimização se faz necessário explicitar relações matemáticas que descrevem restrições de igualdade.

Para a proposta das restrições de igualdade, considera-se que a composição química elementar do meio reacional é constante para um sistema fechado. Ou seja, não ocorrem reações nucleares, de forma que os elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo a uma concentração química elementar fixa. Portanto, para cada elemento químico  $k$  a restrição de igualdade é expressa pela Equação (SILVA, RIBEIRO e COSTA, 2008).

$$b_k = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N a_{k,i} \cdot n_{i,j} \quad (7)$$

$$k = 1, 2, \dots, M$$

Onde,

$b_k$  - número total de átomos do  $k$ -ésimo elemento da mistura reacional;

$a_{k,i}$  - coeficiente estequiométrico do elemento  $k$  na espécie química  $i$ .

## 2. Formulação do problema de otimização

Diante do exposto, é possível apresentar o problema de otimização a ser resolvido neste estudo e que leva em consideração a composição do meio reacional do sistema a ser estudado (Figura 2). A função objetivo que será minimizada é a Equação 8 sujeito a dois conjuntos distintos de restrições. O primeiro conjunto de restrições de igualdade (Equação 9) é composto por 5 equações ( $k = 5$ ), uma para cada elemento químico presente no meio reacional (C, H, O, N e S). Estas restrições

obedecem a concentração química elementar fixa em um sistema fechado, como já mencionado anteriormente. O segundo conjunto de restrições (Equação 10) impede que número de mols do componente seja negativo (o que fisicamente não faz sentido). Neste trabalho, são consideradas 19 espécies químicas ( $i = 19$ ) distribuídas em duas fases ( $j = 2$ ). Uma fase sólida composta por: C e S e uma fase gasosa composta por: CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub>.

Minimizar:

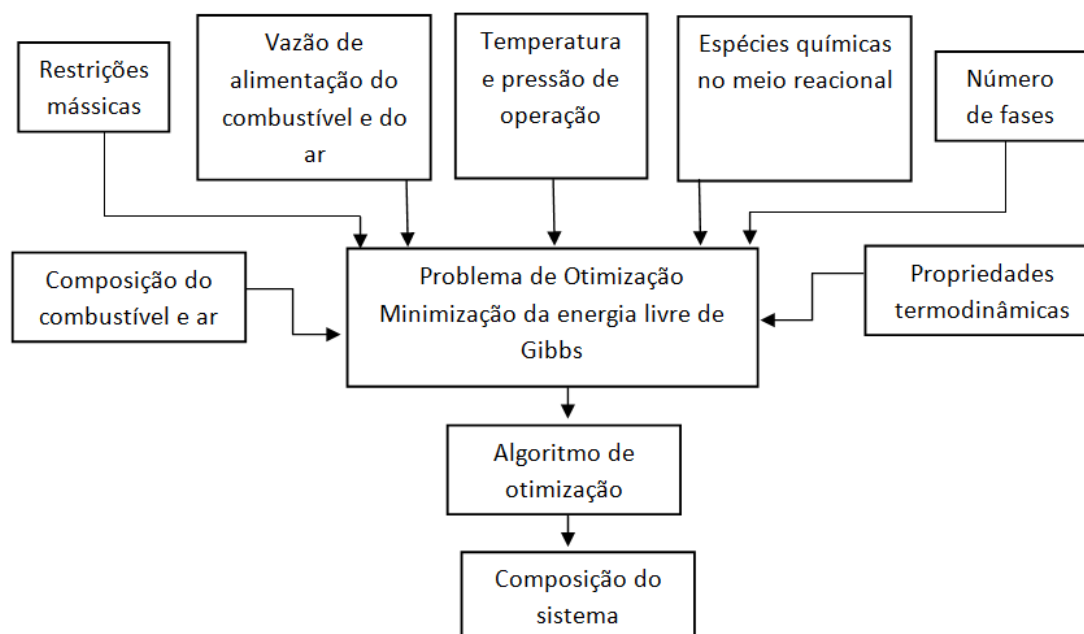
$$G(\mathbf{n}_{ij}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left( G_{f,ij}^o + R \cdot T \cdot \ln \left( P \cdot \frac{\mathbf{n}_{ij}}{\sum \mathbf{n}_{ij}} \right) \right) \cdot \mathbf{n}_{ij} \quad (8)$$

Sujeito a:

$$\mathbf{b}_k(\mathbf{n}_{ij}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_{k,i} \cdot \mathbf{n}_{ij} \quad (9)$$

$$\mathbf{n}_{ij} \geq 0 \quad (10)$$

O problema de otimização proposto é restrito e não linear. Entretanto, as restrições de igualdade (Equação 9) são lineares. Por esta razão, na busca pela solução do problema de otimização foi empregada a implementação do método de Programação Quadrática Sequencial (SQP) do programa comercial Matlab. Este método consiste em transformar o problema numa sequência de problemas de programação quadrática (QP). Para tal, uma aproximação da matriz hessiana do problema é atualizada em cada iteração empregando-se o método BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) (MATHWORKS, 2015).



**FIGURA 2 – Representação esquemática da metodologia de resolução do problema de otimização**

Fonte: Pesquisa.

Os dados de temperatura, umidade e pressão para o meio reacional (interior da fornalha da caldeira) foram obtidos em DONATELLI (1993). As equações de restrições mássicas foram determinadas a partir dos dados de alimentação do trabalho de PENA (2013).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores adotados para as condições operacionais refletem valores reais usualmente adotados em uma indústria siderúrgica brasileira. Considerou-se que a pressão no interior da fornalha é igual a 1atm ( $P = 1 \text{ atm}$ ) e que o sistema opera com temperatura igual a 1000 K ( $T = 1000 \text{ K}$ ). Para o cálculo das restrições de igualdade (Equações 9), foram adotadas os seguintes valores para as variáveis operacionais:

- O combustível que alimenta a fornalha da caldeira é composto por gases de coqueria, aciaria e alto forno. Neste trabalho, foi considerada a seguinte composição: 10,3% de gás de coqueria, 20,7% de gás de aciaria e 69% de gás de alto forno.
- A vazão total de combustível é igual a 145 ton/h.
- O oxigênio necessário para a queima do combustível é fornecido pelo ar.

- O ar possui uma umidade de 0,7.

Para que ocorra uma combustão eficiente, uma quantidade de ar estequiométrica, conhecida como ar teórico, necessita ser inserida no sistema. A quantidade de ar estequiométrica garante que seja alimentada a quantidade exata de oxigênio necessária para a completa combustão. Qualquer quantidade de ar alimentada acima deste valor é denominada de excesso de ar. O excesso de ar é praticado na indústria em uma tentativa de garantir uma máxima eficiência energética (combustão completa). Tal prática é tradicionalmente adotada na operação de sistemas reais e o valor praticado varia de fábrica para fábrica. Todavia, esta alimentação adicional de ar pode provocar um abaixamento na temperatura dos gases resultantes da combustão, o que pode comprometer a eficiência energética do sistema. A vazão de ar teórico a ser alimentado pode ser calculada por um balanço mássico dos componentes envolvidos (principalmente considerando-se a vazão de alimentação de combustível) e este cálculo foi previamente realizado neste estudo. Na Tabela 2 é apresentada a composição do meio reacional quando um excesso de ar igual a 12% é adotado.

**TABELA 2 – Composição calculada para do meio reacional quando é considerado um excesso de ar igual a 12% (vazão de ar igual a 658826,66 kg/h).**

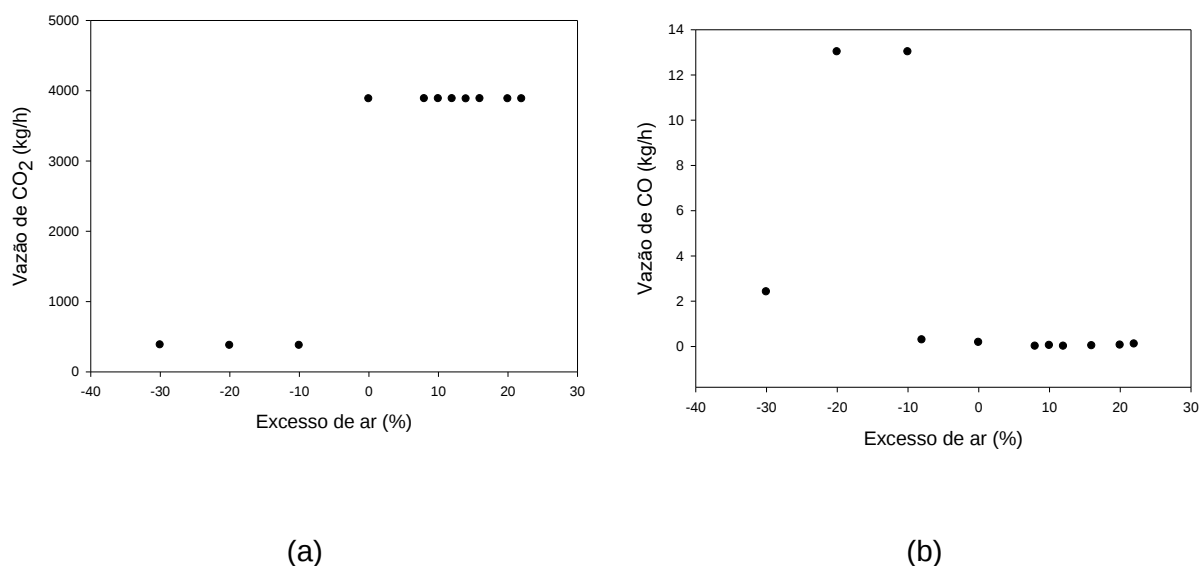
| <b>Espécie química</b>            | <b>Concentração nos gases resultantes da combustão (kg/h)</b> | <b>Concentração nos gases resultantes da combustão (%)</b> |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| CO <sub>2</sub> (g)               | 3883,754706                                                   | 9,123561                                                   |
| CO (g)                            | 0,004155612                                                   | 9,76E-06                                                   |
| H <sub>2</sub> O (g)              | 20015,36591                                                   | 47,0193                                                    |
| H <sub>2</sub> S (g)              | 0,007220699                                                   | 1,7E-05                                                    |
| SO <sub>2</sub> (g)               | 143,0732419                                                   | 0,336102                                                   |
| CH <sub>4</sub> (g)               | 8,42873E-06                                                   | 1,98E-08                                                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) | 5,82445E-06                                                   | 1,37E-08                                                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) | 3,05116E-06                                                   | 7,17E-09                                                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) | 7,8E-09                                                       | 1,83E-11                                                   |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g) | 1,034E-07                                                     | 2,43E-10                                                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g) | 5,44733E-06                                                   | 1,28E-08                                                   |

|                     |             |          |
|---------------------|-------------|----------|
| H <sub>2</sub> (g)  | 0,120094886 | 0,000282 |
| O <sub>2</sub> (g)  | 14,18409258 | 0,033321 |
| N <sub>2</sub> (g)  | 18061,74261 | 42,42992 |
| SO <sub>3</sub> (g) | 5,721583847 | 0,013441 |
| NO (g)              | 0,055965776 | 0,000131 |
| NO <sub>2</sub> (g) | 444,3779601 | 1,043915 |
| C (s)               | 4,77318E-06 | 1,12E-08 |
| S (s)               | 0,000122546 | 2,88E-07 |

Fonte: Pesquisa.

Novas simulações foram realizadas considerando-se diferentes valores para o excesso de ar, ou seja, diferentes vazões de ar (Figura 3). Em todas as simulações realizadas, o tempo computacional empregado na solução do problema de otimização foi de cerca de 5 segundos. A Figura 3 (a) descreve o comportamento da vazão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com o aumento da vazão de ar. Nota-se que, até o instante em que não há excesso de ar no sistema (vazão de ar inferior a 588238,09 kg/h), a vazão de CO<sub>2</sub> aumenta, pois os hidrocarbonetos do sistema reagem com o O<sub>2</sub> formando CO<sub>2</sub>. Quando a vazão de ar é alimentada em excesso no sistema, verifica-se que não ocorre variação significativa de CO<sub>2</sub>, pois a combustão dos hidrocarbonetos cessou.

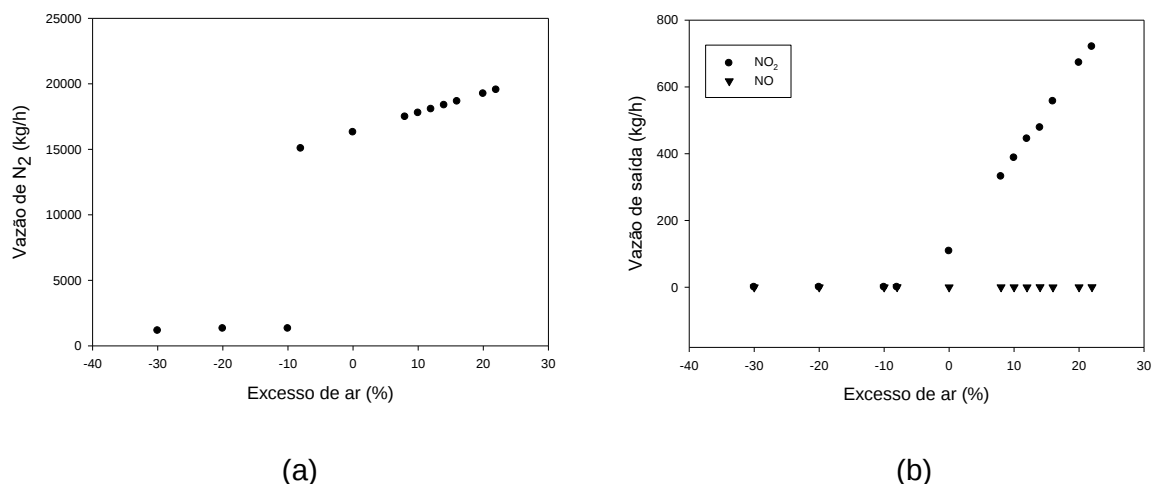
Quando a vazão de ar é insuficiente pode resultar numa combustão incompleta dos hidrocarbonetos. A combustão incompleta é altamente indesejável do ponto de vista energético, ambiental e de segurança, pois a combustão incompleta produz produtos nocivos ao meio ambiente, como CO, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (FOURNEL, MARCOS, et al., 2014). Na Figura 3 (b) nota-se que para essas baixas vazões de ar ocorrer um aumento na vazão do monóxido e carbono (CO). Parte do CO com o aumento da vazão de ar pode oxidar-se com o oxigênio produzindo gás carbônico.



**FIGURA 3 – Vazão de ar e composição de CO<sub>2</sub> (a) e CO (b) a T=1000K**  
Fonte: Pesquisa.

Na Figura 4 (a) observa-se o crescimento da vazão de N<sub>2</sub> com a alimentação de ar. Somente o gás de aciaria possui concentrações relevantes, mas pequenas de N<sub>2</sub>. Grande parte do N<sub>2</sub> alimentado no sistema é oriundo da vazão de ar e uma pequena parcela reage formando o NO<sub>x</sub>. As emissões de NO<sub>x</sub> contribuem para desencadear vários processos atmosféricos que degradam o meio ambiente, como a deposição ácida, formação de ozônio a nível do solo e o aumento da concentração de gases do efeito estufa (HAHN, ENDISCH, et al., 2014).

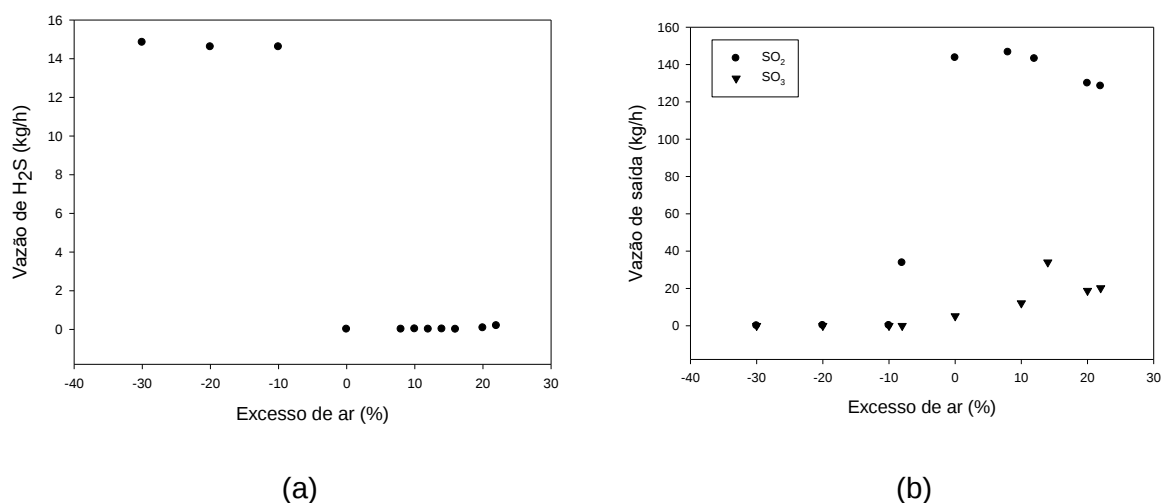
Normalmente, os gases NO<sub>x</sub> oriundos dos processos de combustão apresentam valores elevados de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) em comparação com os baixos valores de óxido nitroso (NO) (Figura 4 (b)). O mecanismo de formação do NO é significativo para temperaturas em torno de 1000 K, pois a reação com o N<sub>2</sub> do ar requer a quebra da ligação tripla. Entretanto como verificado na Figura 4 (b) as concentrações de NO foram irrelevantes, pois, o NO é oxidado na presença de O<sub>2</sub> formando NO<sub>2</sub> (RANGEL e BÜCHLER, 2005).



**FIGURA 4 – Vazão de ar e composição de  $N_2$  (a) e  $NO$ ,  $NO_2$  (b) a  $T=1000K$**

Fonte: Pesquisa.

A queima do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) libera quantidades de  $SO_x$  para a atmosfera, causando dessa forma poluição ambiental. A oxidação do  $H_2S$  com  $O_2$  varia de acordo com a quantidade de ar adquirida no processo. A admissão de ar no sistema pode garantir a máxima conversão do  $H_2S$ . A Figura 5 (a) representa o consumo do  $H_2S$ , quando o sistema é alimentado com excesso de ar. A Figura 5 (b) representa a produção do dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e do trióxido de enxofre ( $SO_3$ ). O  $SO_3$  é produzido pela oxidação do  $SO_2$ , nota-se um declínio na produção de  $SO_2$  em excessos de ar superiores a 10% o que indica a produção de  $SO_3$ .



**FIGURA 5 – Vazão de ar e composição de  $H_2S$  (a) e  $SO_2$ ,  $SO_3$  (b) a  $T=1000K$**

Fonte: Pesquisa.

Finalmente vale ressaltar que em todas as simulações realizadas a espécie química mais abundante nos gases de exaustão não contabilizando a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  é o  $\text{CO}_2$ .

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, um problema de otimização não linear e restrito foi empregado na análise de uma caldeira siderúrgica. Para isto, foi considerado um conceito termodinâmico que preconiza que a energia de Gibbs total de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, devem diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. A solução do problema de otimização fornece a composição química dos gases resultantes da queima na fornalha da caldeira.

Os resultados obtidos apontam que a técnica de minimização da energia livre de Gibbs se mostra eficiente para descrever a queima do combustível na fornalha da caldeira. Inclusive foi possível avaliar o impacto que alterações na vazão de alimentação de ar causam na composição final dos gases de combustão.

Os problemas de otimização resultantes foram resolvidos empregando-se um método determinístico de otimização implementado em um pacote comercial. Durante o estudo, não foi necessária a utilização de recurso computacional avançado e os resultados obtidos estão coerentes com o que se observa na prática para o processo.

O excesso de ar é fator determinante da eficiência da combustão. Um grande excesso de ar é indesejável para o processo, pois diminui a eficiência térmica e aumenta as emissões dos  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , que podem acarretar danos ao meio ambiente. Por outro lado, uma carência de  $\text{O}_2$  no meio reacional pode resultar em uma combustão incompleta produzindo altas concentrações de gases não oxidados o que aumenta o risco de explosão.

## AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado, ao CNPq pela bolsa de produtividade DTI e à FAPES pela bolsa pesquisador capixaba.

## REFERÊNCIAS

ARAUJO, L. A. D. Manual de siderurgia. 2. ed. São Paulo: Arte e ciência, 2005.

CGEE. Siderurgia no Brasil 2010-2025. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE. Brasília, p. 116. 2010.

DONATELLI, L. M. Análise termodinâmica aplicada à central termoeletrica da cia Siderúrgica de Tubarão - CST. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Federal de Engenharia de Itajubá. ed. Itajuba, 1993.

EPE. Demanda de energia 2050. EPE. Rio de Janeiro, p. 245. 2014.

FOURNEL, S. et al. Predicting gaseous emissions from small-scale combustion of agricultural biomass fuels. Bioresource Technology, v. 179, p. 165–172, 2014.

HABIB, M. A. et al. Numerical investigations of combustion and emissions of syngas as compared to methane in a 200 MW package boiler. Energy Conversion and Management, v. 83, p. 296–305, 2014.

HAHN, C. et al. Kinetic modelling of the NO<sub>x</sub> reduction by H<sub>2</sub> on Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst in excess of O<sub>2</sub>. Applied Catalysis B: Environmental, v. 168-169, p. 429–440, 2014.

INSTITUTO DE AÇO BRASIL. Aço processo siderúrgico. Instituto de Aço Brasil, 2015. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo-etapas.asp>>. Acesso em: 10 Janeiro 2015.

KANGAS, P.; HANNULA, I.; KOUKKARI, P. Modelling super-equilibrium in biomass gasification with the constrained Gibbs energy method. Fuel, v. 129, p. 86–94, 18 março 2014.

MALYNOWSKYJ, A. Fabricação de aço líquido em conversor a oxigênio. In: MOURÃO, M. B. Introdução à siderurgia. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 5, p. 125-161.

MATHWORKS. MathWorks. fmincon, 2015. Disponível em: <<http://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>>. Acesso em: 1 Março 2015.

MOURÃO, M. B.; GENTILE, E. F. Introdução à siderurgia. In: MOURÃO, M. B., et al. Introdução à siderurgia. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 1, p. 1-21.

NÉRON, A.; LANTAGNE, G.; MARCOS, B. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. *Chemical Engineering Science*, v. 82, p. 260–271, 2012.

PENA, J. G. C. Otimização do sistema de distribuição de gases numa usina siderúrgica integrada. 159 f. Dissertação (metrado em Engenharia Elétrica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. ed. Vitória, 2013.

QUITES, E. E. Redução de Minério de ferro em altos-fornos. In: MOURÃO, M. B. *Introdução à siderurgia*. 1. ed. São paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 3, p. 55-101.

RANGEL, L. P.; BÜCHLER, P. M. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. *Química Nova*, v. 28, p. 957-963, 2005.

S.COSTA, A. O.; BISCAIA, E. C.; LIMA, E. L. Chemical Composition Determination at the Bottom Region of a Recovery Boiler Furnace by Direct Minimization of Gibbs Free Energy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 83, p. 1-8, 2005.

SILVA, W. L.; RIBEIRO, J. C. T.; COSTA, E. F. D. J. Reduction efficiency prediction of CENIBRA's recovery boiler by direct minimization of gibbs free energy. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, p. 603 - 611, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5. ed. Rio de Janeiro: JC, v. 1, 2000.

SUNDMAN, B.; LUB, X.-G.; OHTANI, H. The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software. *Computational Materials Science*, v. 101, p. 127–137, 2015.

TAKANO, C. Processos de preparação de matérias-primas siderúrgicas. In: MOURÃO, M. B. *Introdução à siderurgia*. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 2, p. 21-53.