

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Mariana Alves Ribeiro

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E METALÚRGICAS DE UM BRIQUETE
DE PÓ DE ACIARIA E O IMPACTO AMBIENTAL DE SEU USO COMO REFRIGERANTE
NO CONVERTEDOR LD**

Belo Horizonte

2023

Mariana Alves Ribeiro

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E METALÚRGICAS DE UM BRIQUETE
DE PÓ DE ACIARIA E O IMPACTO AMBIENTAL DE SEU USO COMO REFRIGERANTE
NO CONVERTEDOR LD**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestra em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Covcevich Bagatini.

Belo Horizonte

2023

R484a	<p>Ribeiro, Mariana Alves. Avaliação das características físicas e metalúrgicas de um briquete de pó de aciaria e o impacto ambiental de seu uso aço como refrigerante no conversor LD [recurso eletrônico] / Mariana Alves Ribeiro. - 2023. 1 recurso online (143 f.: il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Maurício Covcevic Bagatini..</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 102-143.</p> <p>Bibliografia: f. 99-101. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Dióxido de carbono - Teses. 4. Efeito estufa - Teses.5. Impacto ambiental - Teses. I. Bagatini, Maurício Covcevic. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	--

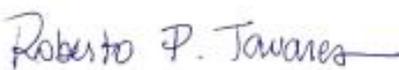


UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "Avaliação das Características Físicas e Metalúrgicas de um Briquete de Pó de Aciaria e o Impacto Ambiental de seu Uso como Refrigerante no Convertedor LD", área de concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente, apresentada pela candidata Mariana Alves Ribeiro, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:


Dr. Maurício Covcevich Bagatini
Orientador (UFMG)


Dr. Roberto Parreiras Tavares
(UFMG)


Dr. Breno Totti Maia
(Lumar Metals)

Documento assinado digitalmente
gov.br DANIEL MAJSTE
Data: 25/12/2024 09:56:35 -0300
Verifique em <https://validar.dl.gov.br>

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 18 de dezembro de 2023

Dedico este trabalho a todos àqueles que me apoiaram e orientaram desde o início desta jornada, principalmente à minha família.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos que colaboraram no planejamento e execução deste trabalho, o meu orientador, Maurício Bagatini pela orientação e compreensão durante todo este período de trabalho. À Paula Leão, Izabella Gottschalg, Maria Luiza Dias e Mariana Pamela pela execução dos ensaios e excelentes discussões geradas ao longo deste desenvolvimento. Adicionalmente, deixo meu agradecimento a todos os técnicos de laboratório e responsáveis pelas estruturas dos laboratórios da UFMG.

Àqueles que também me orientaram e apoiaram neste desenvolvimento desde o início, André Hirano, Bruno Pinheiro, Antônio Augusto e Ingrid Pinho, essenciais na definição e nas discussões dos resultados, além de grandes referências pessoais e profissionais e apoiadores da construção da minha carreira desde os primeiros passos e conquistas. Muito obrigada pela paciência e por todo o conhecimento que tiveram o cuidado de me transmitir, a presença de vocês na minha trajetória foi e sempre será lembrada com muita gratidão.

Agradeço aos meus amigos, especialmente à minha amiga Rubia, pelo apoio desde o início dessa jornada e por ter se mantido ao meu lado em todos os momentos necessários e pela colaboração nas discussões técnicas sobre o tema.

Por fim, à minha família, em especial, ao meu irmão, Magno Lúcio, e aos meus pais, Rose e Magno, por acompanharem de perto e torcerem por mim, com entusiasmo, a cada conquista, desde o início de tudo. E aos meus avós, Dilcéa, Ildfonso e Zelina, por todo o apoio, conselhos e carinho durante essa jornada.

“A luta, força e coragem pra chegar no fim.”

(Fernando Anitelli)

RESUMO

A briquetagem é uma técnica de aglomeração a frio utilizada em diversos materiais, especialmente no setor siderúrgico para aglomerar minério de ferro e outros finos. Esta prática contribui para a economia circular ao reutilizar finos e lamas gerados nos processos siderúrgicos como matéria-prima. Atualmente, estudos exploram o uso de briquetes como alternativa às pelotas e ao sinter na produção de aço devido à menor complexidade e consumo de energia na sua fabricação, resultando em emissões de carbono reduzidas ao longo da cadeia de valor. A viabilidade do uso de briquetes nos processos siderúrgicos depende da conformidade com parâmetros específicos, variando conforme a aplicação dos aglomerados.

Sendo assim, neste estudo, briquetes de pó e lama de aciaria foram avaliados em relação à absorção de umidade e água e em relação a sua resistência mecânica. Estes resultados foram comparados com o desempenho da pelota e do sinter em que os briquetes apresentam resultados favoráveis a seu uso, porém distintos dos demais aglomerados, seja pela porosidade ou composição química. A inexistência de um processo de queima em alta temperatura também pode ser associada aos resultados.

Os briquetes foram submetidos a análise termogravimétrica e testes em alta temperatura, além de análise termodinâmica para avaliar seu poder refrigerante em convertedores LD. O poder refrigerante do briquete foi significativamente superior ao das pelotas e sinter comumente utilizados para esta função. A composição química do briquete favorece a formação de escória, evitando problemas de solidificação e perda de fluidez. O estudo também aborda a perda de massa e possível degradação do briquete em condições próximas à de uso. Além disso, o impacto ambiental da substituição de pelotas e sinter por briquetes na produção de aço foi avaliado, considerando as emissões de carbono nos escopos 1 e 3. A análise indicou que a substituição de sinter tem maior impacto no Escopo 1, enquanto a substituição de pelotas tem maior impacto no Escopo 3. Estes resultados destacam a relevância da economia circular e da redução das emissões de gases de efeito estufa na indústria siderúrgica, evidenciando o potencial dos briquetes de resíduos para uso como refrigerantes tanto em relação às propriedades metalúrgicas, quanto em relação ao impacto ambiental.

Palavras-chave: briquetes; pó de aciaria; emissões de CO₂; economia circular; convertedor LD.

ABSTRACT

Briquetting is a cold agglomeration technique applied to different materials, especially in steelmaking, to agglomerate iron ore and other fines. This practice contributes to the circular economy by reusing by-products generated in steelmaking processes as raw materials. Currently, studies are exploring the use of briquettes as an alternative to pellets and sinter in steel production due to the lower complexity and energy consumption in their manufacture, resulting in lower carbon emissions throughout the value chain. The feasibility of using briquettes in steelmaking processes depends on its performance considering specific parameters, these parameters can be different depending on the application of the agglomerates.

Therefore, in this study, steelmaking powder and sludge briquettes were evaluated in relation to moisture and water absorption and also in relation to their mechanical resistance. These results were compared with the performance of pellets and sinter, in which the briquettes present favorable results for their use, but are different from other agglomerates, whether due to porosity or chemical composition. The lack of a high-temperature process in briquettes production can also be associated with the results.

The briquettes were also submitted to thermogravimetric analysis and high temperature tests, in addition to thermodynamic analysis to evaluate their cooling capacity in LD converters. The briquette's cooling power was significantly higher than that of the pellets and sinter, commonly used for this function. The chemical composition of the briquette favors the slag formation, avoiding problems of solidification and loss of fluidity. The study also addresses the loss of mass and possible degradation of the briquette in conditions close to the ones observed in steelmaking. Furthermore, the environmental impact of replacing pellets and sinter with briquettes in steel production was evaluated, considering carbon emissions in scopes 1 and 3. The analysis indicated that replacing sinter has a higher impact in Scope 1, while replacing of pellets has the higher impact on Scope 3. These results highlight the relevance of the circular economy and the reduction of greenhouse gas emissions in the steel industry, highlighting the potential of waste briquettes for use as coolants considering the metallurgical properties and also the environmental impact.

Keywords: briquettes; steelmaking dust; CO₂ emissions; circular economy; LD converter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Evolução do conteúdo de carbono do banho metálico durante o sopro	18
Figura 3.2: Evolução dos demais componentes no banho metálico durante o sopro	18
Figura 3.3: Evolução dos componentes da escória de acordo com o percentual de sopro ..	19
Figura 3.4: Tipos de aglomeração de partículas	21
Figura 3.5: Classificação geral dos aglomerantes.....	23
Figura 3.6: Desenho esquemático do comportamento das placas de argila e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (a) sílica e (b) sílica ligada com bentonita, aumento de 250x	24
Figura 3.7: Aplicação dos coprodutos da produção de aço.....	34
Figura 4.1: Fluxograma simplificado do processo analisado neste trabalho.....	42
Figura 4.2: Fluxograma representativo da metodologia em estudo.....	43
Figura 4.3: Distribuição granulométrica dos pós fino e grosso	43
Figura 4.4: Pó fino (a) e pó grosso (b) como recebidos.....	44
Figura 4.5: Briquetes como recebidos no laboratório	44
Figura 4.6: Difração de raios-x dos briquetes.....	45
Figura 4.7: Forno tipo mufla utilizado nos ensaios	47
Figura 4.8: Diagrama para o impacto sobre o consumo de matérias-primas devido a substituição do sinter e da pelota.....	53
Figura 4.9: Diagrama esquemático das categorias 1, 4 e 9 do escopo 3 na pelotização, sinterização e briquetagem	58
Figura 5.1: Resultados de absorção de umidade para os briquetes, pelota e sinter	60
Figura 5.2: Briquetes submersos em água.....	61
Figura 5.3: Absorção de umidade dos aglomerados quando submersos em água.	61
Figura 5.4: Geração de finos dos briquetes após a absorção de água.....	62
Figura 5.5: Coloração da água após o ensaio de submersão e sólido dissolvido.....	63
Figura 5.6: Amostra de briquetes submetida ao teste de queda (a), massa retida (b), massa menor que 10mm (c).....	64
Figura 5.7: Amostra de pelotas submetida ao teste de queda (d), massa retida (e), massa menor que 10mm (f)	64
Figura 5.8: Amostra de sinter submetida ao teste de queda (g), massa retida (h), massa menor que 10mm (i)	64
Figura 5.9: Curvas de perda de massa (TG) e derivada (DTG) do briquete em estudo.....	66
Figura 5.10: Perda de massa e teor de carbono dos briquetes tratados termicamente em forno mufla a 400°C, 700°C e 1000°C	69

Figura 5.11: Quantidade de Fe, CaO, SiO ₂ e MgO nos briquetes em cada condição de temperatura	70
Figura 5.12: Equilíbrio de fase no sistema CaO-SiO ₂ -FeO em equilíbrio com ferro líquido a 1600°C (esquerda); Viscosidade (N.s.m ⁻²) de líquidos CaO-FeO-SiO ₂ a 1400°C (direita) ...	72
Figura 5.13: Briquetes antes (a) e depois (b) do aquecimento em forno tipo mufla	72
Figura 5.14: Amostra após ensaio de queda.....	73
Figura 5.15: Relação entre temperatura, número de quedas e perda de massa	73
Figura 5.16: Distribuição granulométrica dos briquetes após o ensaio de queda	74
Figura 5.17: Difrátograma dos briquetes 'como recebidos', úmidos e após aquecimento nas temperaturas de 400, 700 e 1000°C.	75
Figura 5.18: Imagem do briquete 'como recebido' 1500x (esquerda) e após tratamento térmico de 1000°C 1200x (direita) obtidas via microscopia eletrônica de varredura	76
Figura 5.19: (a) Amostra inicial dos briquetes secos; (b) amostras após o aquecimento/tratamento térmico; (c) material retido em 6,3mm; (d) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (e) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm.; (f) material menor que 0,5mm	78
Figura 5.20: (a) Amostra inicial de briquetes úmidos; (b) material retido em 6,3mm; (c) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (d) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm; (e) material menor que 0,5mm.....	78
Figura 5.21: (a) Amostra inicial de pelotas; (b) amostra após aquecimento; (c) material retido em 6,3mm; (d) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (e) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm (f) material menor que 0,5mm.....	80
Figura 5.22: (a) Amostra inicial de sínter; (b) amostra após aquecimento; (c) material retido em 6,3mm; (d) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (e) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm (f) material menor que 0,5mm.....	80
Figura 5.23: Entalpias de aquecimento, fusão e reação dos constituintes do briquete.....	82
Figura 5.24: Poder refrigerante por aglomerado e suas fontes	83
Figura 5.25: Massa de briquetes necessária para a substituição da pelota e do sínter	84
Figura 5.26: Variação nas emissões de escopo 1	89
Figura 5.27: Variação das emissões de escopo 3 por aglomerado e suas fontes	92
Figura 5.28: Resumo das fontes de variação das emissões de carbono na substituição dos aglomerados.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Efeito refrigerante e custo relativo dos refrigerantes.....	20
Tabela III.2: Características e condições que podem influenciar na escolha do processo de aglomeração.....	22
Tabela III.3: Estudos relacionados ao uso de briquetes em aciarias.....	28
Tabela III.4: Divisões da ferramenta do Programa Brasileiro GHG Protocol por escopo.....	36
Tabela III.5: Fatores de emissão para as emissões de escopo 2.....	38
Tabela III.6: Comparação entre os processos de tratamento e uso de finos.....	41
Tabela IV.1: Composição química do pó fino e do pó grosso.....	44
Tabela IV.2: Análise química dos briquetes (% em massa).....	45
Tabela IV.3: Dados termodinâmicos utilizados para calcular o calor de aquecimento.....	50
Tabela IV.4: Reações químicas consideradas no aquecimento dos briquetes até 1600°C ..	51
Tabela IV.5: Análise química do sinter e da pelota de acordo com a referência (% massa).	52
Tabela IV.6: Fatores de emissão para o diesel e o biodiesel	58
Tabela IV.7: Resumo dos efeitos da substituição dos refrigerantes nas emissões de carbono	59
Tabela V.1: Resultados de absorção de umidade em função do tempo e seus desvios padrões	60
Tabela V.2: Índice de queda para os três aglomerados	63
Tabela V.3: Resultados de tamboramento e abrasão para os três aglomerados	65
Tabela V.4: Resumo dos resultados obtidos para os experimentos de perda de massa.....	68
Tabela V.5: Análise química via FRX dos briquetes nas diferentes condições de temperatura (%).	70
Tabela V.6: Resultados das análises pontuais via EDS correspondentes à Figura 5.18	76
Tabela V.7: Índice de crepitação para os aglomerados.....	79
Tabela V.8: Composição do briquete antes do aquecimento (% em massa).....	81
Tabela V.9: Composição do produto sólido até 1600°C (% em massa)	81
Tabela V.10: Composição do produto gasoso do briquete até 1600°C (% em massa).....	81
Tabela V.11: Consumo específico de matéria-prima e de refrigerantes em 2021	85
Tabela V.12: Redução no consumo de matérias-primas na sinterização	86
Tabela V.13: Quantidade de cal fornecida pela adição dos briquetes	86
Tabela V.14: Efeitos da substituição dos aglomerados pelo briquete.....	87
Tabela V.15: Efeitos nos processos de coqueificação e sinterização causados pela redução no consumo de sinter	88
Tabela V.16: Informação para o cálculo das emissões geradas pelo transporte de pelota ..	90
Tabela V.17: Informações para o cálculo de emissões referentes ao transporte de briquetes	91

Tabela V.18: Emissões de carbono causadas pelo transporte de briquetes	91
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	Produção de Aço em Convertedores LD.....	16
3.1.1	Redução.....	16
3.1.2	O processo LD.....	16
3.2	Briquetes.....	20
3.2.1	Fundamentos de Aglomeração.....	20
3.2.2	Aglomerantes	23
3.2.3	Briquetes para Uso em Aciarias a Oxigênio.....	25
3.3	Comportamento Termodinâmico dos Refrigerantes.....	31
3.3.1	Balances de Massa e Energia	31
3.4	Economia Circular	32
3.4.1	Economia Circular na Produção de Aço	33
3.5	Impacto do Reuso nas Emissões de Gases De Efeito Estufa	35
3.5.1	Gestão de Gases de Efeito Estufa.....	35
3.5.2	Gestão de Gases de Efeito Estufa na Produção de Aço.....	37
4	METODOLOGIA.....	42
4.1	Produção e Composição dos Briquetes	43
4.2	Ensaio Experimentais.....	45
4.2.1	Ensaio de Absorção de Umidade.....	45
4.2.2	Avaliação da Resistência Mecânica.....	46
4.2.3	Comportamento em Altas Temperaturas	47
4.3	Balanco de Massa e Energia do Uso dos Briquetes em Convertedor LD.....	49
4.4	Impacto Ambiental.....	52
4.4.1	Economia Circular: Redução no Consumo de Matérias-Primas.....	52
4.4.2	Emissões de Gases de Efeito Estufa.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	Ensaio Experimentais.....	60
5.1.1	Ensaio de Absorção de Umidade.....	60
5.1.2	Avaliação da Resistência Mecânica.....	63
5.1.3	Comportamento em Altas Temperaturas	66
5.2	Balanco de Massa e Energia do Uso de Briquetes em Convertedor LD.....	80
5.3	Impacto Ambiental.....	84
5.3.1	Economia Circular: Redução no Consumo de Matérias-primas	84
5.3.2	Mudanças nas Emissões de Gases de Efeito Estufa.....	87

6	CONCLUSÕES	94
7	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	97
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, as indústrias vêm buscando um equilíbrio entre os impactos ecológicos, o bem-estar da comunidade e o custo-benefício em suas cadeias de valor (SINHA; FUKEY, 2020). Neste contexto, com a escassez dos recursos minerais e a redução dos teores de ferro nos minérios, os resíduos siderúrgicos são cada vez mais visados para substituir as matérias-primas, mesmo que de forma parcial. O reuso dos resíduos reduz também a disposição destes materiais em pilhas e aterros, diminuindo a exposição de pós, escórias e lamas ao ambiente.

Os pós e lamas de aciaria são os resíduos recuperados nos sistemas de despoeiramento da aciaria. O sistema de despoeiramento primário da aciaria LD é responsável pela exaustão e tratamento dos gases gerados durante o processo de sopro no conversor LD. Já o sistema de despoeiramento secundário, é responsável por captar e tratar o gás para remoção das partículas geradas no basculamento e pesagem do gusa; na retirada de escória; no carregamento de sucata e gusa no convertedor e no vazamento do aço (CONAMA, 2006).

Até o fim dos anos 80, as questões ambientais eram de menor relevância nos processos industriais, sendo assim, os resíduos sólidos eram dispostos em áreas abertas e aterros. Os esforços em relação ao meio ambiente só foram considerados como relevantes na década de 90 por causa do surgimento de legislações mais severas, inicialmente na Europa e nos Estados Unidos. Este ponto foi definido como o início do uso do desenvolvimento sustentável, estabelecido em 1987 pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente da ONU (OLIVEIRA; D'ABREU, 2016).

Atualmente, estes resíduos vêm sendo utilizados em testes de produção de sinter, briquetes e pelotas para que possam retornar ao processo produtivo de aço. Estes processos de aglomeração são necessários, já que o pó não pode ser reinserido diretamente no processo. Se reutilizado em altos-fornos pode reduzir a permeabilidade dos gases no forno, reduzindo a capacidade de redução do minério de ferro. Já na aciaria, caso utilizado na forma de pó, será capturado pelos sistemas de despoeiramento.

Há algum tempo, as técnicas de compactação e aglomeração a frio de pós vêm sendo estudadas para possibilitar o reuso destes coprodutos nos altos-fornos, como fonte de ferro para a produção do ferro-gusa e nos reatores da aciaria, como material refrigerante

na produção de aço. Os aglomerados levam o nome de briquete e podem ser de pós reaproveitados ou de finos dos minerais extraídos da natureza (ABDELRAHIM, 2018).

O uso destes aglomerados em altos-fornos é limitado porque os processos de aglomeração a frio não conferem resistência mecânica suficiente para suportar a carga em reatores muito altos. Sendo assim, para este uso, a substituição da carga ferrosa é, de forma geral, apenas parcial. Já nas aciarias, há alguns outros parâmetros limitantes ao uso de aglomerados a frio, como a geração de finos e o teor de umidade presente nos briquetes, que também afeta sua resistência mecânica (BARISSETTY et al., 2019). Além da umidade e da geração de finos, uma das maiores preocupações em relação aos pós gerados em aciarias é o teor de elementos contaminantes, como o zinco e o chumbo, constituintes das sucatas (HEINRICH, 2015).

O uso dos aglomerados a frio em aciarias possui como função principal o controle do balanço térmico das reações que ocorrem na conversão do ferro gusa em aço. Os refrigerantes usuais são as sucatas, o minério de ferro granulado e as pelotas, assim como o calcário e a cal, que também são fluxantes e responsáveis pelas reações de desfosforação (SNIGDHA; BHARATH; VISWANATHAN, 2019). A resistência mecânica dos aglomerados é um parâmetro limitante para uso de aglomerados em convertedores porque uma elevada parcela da massa utilizada no processo pode retornar ao sistema de despoeiramento, reduzindo o rendimento do material, já que apenas a parcela restante atinge o banho metálico, atuando, de fato, como refrigerante. De outro lado, a umidade, além dos efeitos sobre a resistência mecânica, pode promover a geração de hidrogênio. Como o processo de produção de aço envolve um sopro de oxigênio afim de remover parcialmente o carbono do banho metálico, há a geração de monóxido de carbono, que quando em contato com o hidrogênio gasoso, pode gerar uma mistura explosiva a depender da proporção entre os dois gases (FRACALOSSO JUNIOR, 2013).

Existe ainda um outro ponto que tange o reuso de coprodutos, a economia circular. A economia circular facilita a implementação de um modelo de recursos eficiente e regenerativo através da otimização dos recursos utilizados e do resíduo gerado. O modelo de economia aplicado usualmente é conhecido como economia linear, em que os recursos são utilizados na manufatura, os produtos são consumidos e os resíduos dos produtos são descartados. No modelo de economia circular há a produção, distribuição, consumo, reparo, reuso ou reciclagem do resíduo e o retorno deste à produção (SINHA; FUKEY, 2020). A aplicação da economia circular pode contribuir para a sustentabilidade através de relações benéficas ou de compensação como um sistema

que minimiza a geração de resíduos e emissões de gases de efeito estufa e mitiga os ciclos de material e energia para preservar as fontes naturais destes recursos (SINHA; FUKEY, 2020). O reuso dos coprodutos siderúrgicos traz o conceito de economia circular para a produção de aço, assim como o uso da sucata gerada no fim de vida dos produtos produzidos a base deste material.

O reuso e reciclagem de coprodutos pode ainda trazer impacto às emissões de gases de efeito estufa de uma planta siderúrgica. Isto se dá pelo fato de que ao substituir a matéria-prima extraída da natureza, as etapas de processamento desta matéria-prima não são mais necessárias. No caso da reciclagem dos pós dos processos de produção de aço na forma de aglomerados a frio, os processos comparáveis seriam o de sinterização e pelotização, que consomem mais energia em relação à aglomeração.

As diferenças entre os consumos de energia destes processos acarretam em menores emissões de escopo 3. O escopo 1 também pode ser afetado já que ao realizar o balanço de carbono a entrada dos briquetes será compensada pela saída do pó de aciaria, e vice-versa. Para que esta avaliação seja feita de forma quantitativa é necessário realizar um balanço de carbono considerando as substituições realizadas na carga metálica.

O presente trabalho busca avaliar o potencial de uso de briquetes de pó de aciaria como carga refrigerante em convertedores LD. O emprego desses resíduos em uma rota de economia circular visa destinar esses resíduos de forma sustentável e com redução das emissões de efeito estufa pelas usinas.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o uso de briquetes compostos dos pós fino e grosso do despoeiramento primário da aciaria como refrigerante no refino primário de aços, visando indicar o efeito dessa rota de economia circular sobre o impacto nas emissões de gases de efeito estufa.

Para atingir o objetivo geral vislumbrado nesse trabalho, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Avaliar as características físicas e químicas dos briquetes obtidos com pó de aciaria LD para uso como refrigerante no convertedor;
- Avaliar as propriedades de resistência mecânica, a frio e a quente, de acordo com o desempenho necessário para aplicação em convertedor LD
- Estimar através de balanço de massa e energia o poder refrigerante dos briquetes;
- Avaliar o impacto da economia circular desses resíduos através do uso de briquetes refrigerantes na aciaria LD sobre o consumo de matérias primas e sobre as emissões de gases de efeito estufa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo trata da revisão da literatura sobre os temas abordados neste trabalho.

3.1 Produção de Aço em Convertedores LD

A presente seção aborda as principais características da rota de produção de aço através da produção de ferro gusa por altos-fornos e de aço via convertedor LD (BOF).

3.1.1 Redução

O processo de redução em altos-fornos fornece o ferro-gusa, matéria-prima para a produção de aço na rota alto-forno/BOF. Existem dois tipos de produção de gusa no que diz respeito aos redutores quando se trata da rota alto-forno/BOF. Existe a possibilidade de uso do carvão vegetal, ou de coque metalúrgico como fonte de carbono para os processos de redução. O coque metalúrgico pode ser extraído diretamente de minas de carvão ou produzido através da coqueificação do carvão mineral. No Brasil, uma parcela considerável da produção de gusa é realizada utilizando-se carvão vegetal.

Nos altos-fornos, é necessário que o combustível sólido seja rico em carbono, que fornecerá a elevação de temperatura necessária para que as reações químicas de redução ocorram através de queima. Além disso, o carbono do material é o principal agente redutor. O combustível deve ter resistência mecânica e granulometria adequadas para que a permeabilidade necessária para a passagem dos gases seja permitida (ARAÚJO, 1967).

3.1.2 O processo LD

A ideia original do convertedor a oxigênio foi apresentada por Henry Bessemer em 1856, mas havia grande dificuldade de obtenção do oxigênio puro e em grandes quantidades o que inviabilizava o uso industrial do equipamento. A ideia foi retomada por alguns metalurgistas em países distintos da Europa quando grandes instalações para a obtenção de oxigênio foram desenvolvidas. Em novembro de 1952, a operação da aciaria I da VOEST foi iniciada com dois convertedores de 30t. A primeira instalação no hemisfério sul se deu na Companhia Belgo-Mineira, inaugurada em 1957 (ARAÚJO, 1967).

O processo de fabricação do aço via convertedor LD, também conhecido como *BOF* (*Basic Oxygen Furnace*), consiste em soprar oxigênio sobre a superfície de um banho metálico (ferro-gusa e sucata) através de uma lança afim de oxidar o carbono dissolvido no banho (e outras impurezas), o eliminando na forma de um composto gasoso (CO e

CO₂). Uma parte do óxido de ferro formado, na presença da cal e de outros fundentes adicionados ao processo forma a escória, que fixa o pentóxido de fósforo e favorece a desfosforação.

Além do ferro-gusa, outras matérias-primas são utilizadas na fabricação de aço pelo processo LD, entre elas estão o gusa sólido, as sucatas de aço, sucatas de gusa e ferro fundido, minério de ferro e as cales. Calcário e dolomita crua também são utilizados como fundentes. Em alguns processos, utiliza-se também o minério de manganês como refrigerante, o que favorece para que a quantidade de ferro-ligas adicionadas no refino secundário seja reduzida (MOURÃO, 2007).

A adição de cal é necessária para que ocorra a escorificação da sílica que é formada quando há a oxidação do silício presente na carga metálica, além disso, a presença de cal é essencial para a dessulfuração e desfosforação do aço e auxilia na proteção do refratário contra o ataque da sílica, que deve ser mantida na escória na forma de silicatos complexos de cálcio e ferro. A cal é o principal componente da escória e a metalurgia do processo depende da qualidade deste material.

Nos dias atuais, o minério de ferro vem sendo substituído por outras matérias-primas ferrosas, como o sinter, as pelotas e os briquetes, cujo uso na siderurgia vem aumentando.

Tratando-se das reações de refino, as reações principais que ocorrem no processo são a oxidação parcial do carbono, manganês, silício, fósforo e de outros elementos que podem estar presentes no gusa líquido, além da redução do enxofre. A formação da escória básica neutraliza os óxidos ácidos, protegendo o refratário, faz com que as reações de refino ocorram de forma mais rápida, além de estabilizar o enxofre e o fósforo na escória.

De uma forma geral, o processo de refino é dividido em três etapas, seguindo a variação da velocidade da reação de descarburização. Na primeira etapa, a descarburização depende da disponibilidade de oxigênio. Na segunda etapa, o teor de carbono atinge um valor em que a velocidade de descarburização depende da difusão do carbono até a interface da reação. A terceira etapa é caracterizada pela velocidade decrescente da descarburização e pelo aumento da oxidação do manganês e do ferro conforme o percentual de carbono no banho é reduzido. A Figura 3.1, adaptada de (SNIGDHA; BHARATH; VISWANATHAN, 2019), mostra a redução do percentual de carbono no banho metálico durante o sopro.

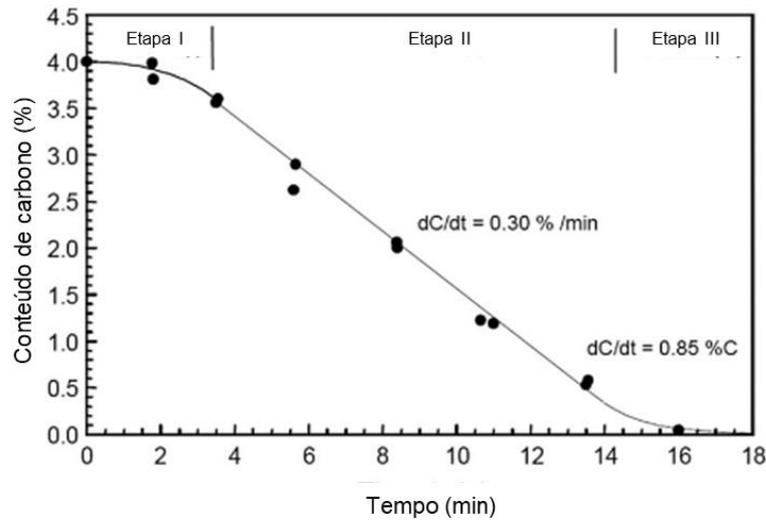


Figura 3.1: Evolução do conteúdo de carbono do banho metálico durante o sopro

A reação de desfosforação se inicia na primeira etapa, já que é favorecida pela baixa temperatura e pelo elevado teor de FeO na escória. Na segunda etapa, há uma redução do percentual de FeO na escória (devido à redução pelo carbono), além do aumento de temperatura causado pela ocorrência das reações exotérmicas, com isso, a desfosforação é reduzida. A Figura 3.2 e a Figura 3.3, adaptadas de (SNIGDHA; BHARATH; VISWANATHAN, 2019), ilustram a variação percentual dos elementos no banho metálico e na escória de acordo com a evolução do sopro.

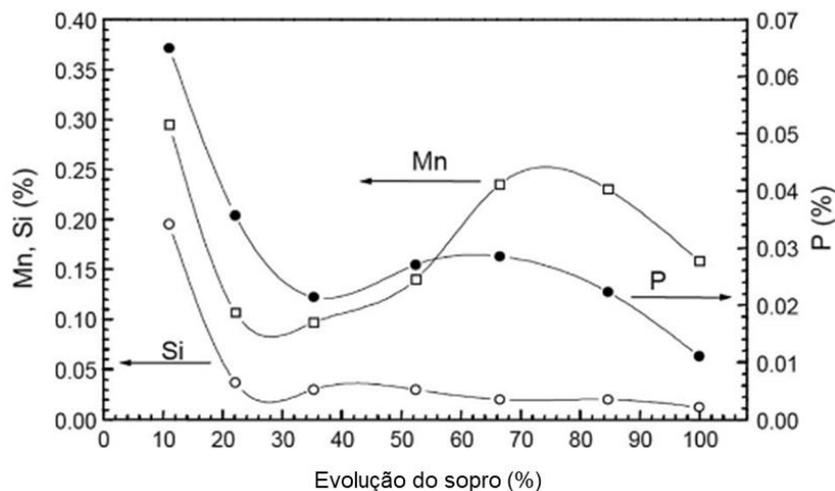


Figura 3.2: Evolução dos demais componentes no banho metálico durante o sopro

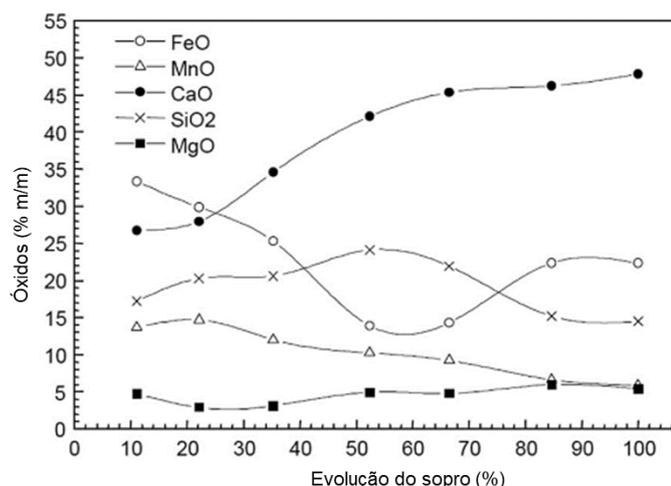


Figura 3.3: Evolução dos componentes da escória de acordo com o percentual de sopro

As reações que ocorrem durante o processo de refino fazem com que haja variação na temperatura e no balanço térmico do processo. Como as reações que ocorrem são fortemente exotérmicas, o carregamento de materiais refrigerantes é usual para que a temperatura do aço vazado possa ser controlada. De forma geral, a variação de temperatura é controlada pela adição de sucatas, o principal refrigerante utilizado neste processo, porém as sucatas de boa qualidade apresentam custo elevado e certa escassez, por isso, é comum o uso de refrigerantes alternativos (OLIVEIRA; D'ABREU, 2016).

O uso de minério de ferro nos convertedores tem duas funções principais: acelerar a dissolução da cal, se adicionado no início do sopro, ou a função de agente refrigerante. Este material possui elevado poder refrigerante, devendo ser utilizado em quantidades pequenas para não prejudicar o rendimento térmico do processo. A presença de grandes quantidades de minério de ferro no banho também aumenta a formação de escória e o risco de projeção metálica (MOURÃO, 2007).

A escolha do refrigerante é baseada em disponibilidade, custo e na estratégia de operação da aciaria, já que cada material possui parâmetros de refrigeração diferente e influenciam de maneira particular os parâmetros de processo. Os principais refrigerantes alternativos à sucata são o minério de ferro granulado, o ferro-gusa sólido, as pelotas de minério de ferro, ferro esponja, sínter e cal. A Tabela III.1, adaptada de (OLIVEIRA; D'ABREU, 2019), mostra o efeito refrigerante e o índice de custo relativo para alguns desses refrigerantes.

Tabela III.1: Efeito refrigerante e custo relativo dos refrigerantes

Material refrigerante	Efeito refrigerante relativo	Índice de custo relativo
Sucata	1,0	1,0
Minério de ferro	3,0	0,2
Ferro-gusa	1,5 - 2,0	0,9
Pelota	2,5 - 3,5	0,3
Cal	3,0 - 4,0	0,3
Ferro esponja	1,2 - 1,5	0,7

O minério de ferro e a pelota são os refrigerantes mais comuns na substituição da sucata já que possuem baixa quantidade de contaminantes que podem afetar a qualidade dos aços, como cobre, zinco e enxofre. Além disso, a capacidade refrigerante do minério é três vezes mais elevada que a da sucata, por isso, deve-se utilizar uma maior quantidade de ferro gusa ou uma menor quantidade de sucata quando o minério de ferro for o refrigerante. Em termos de fase de adição, de forma geral, o minério de ferro é adicionado no início do sopro, quando ainda há uma quantidade elevada de carbono no banho, permitindo a redução dos óxidos presentes no minério.

Atualmente, os produtores de aço vêm investindo em alternativas para a reciclagem dos resíduos gerados nas etapas de produção de aço, já que grande parte deles são constituídos de óxidos de ferro. Sendo assim, a briquetagem dos pós e lamas gerados nos processos e o uso destes briquetes como refrigerante vêm sendo desenvolvidos (OLIVEIRA; D'ABREU, 2019).

3.2 Briquetes

3.2.1 Fundamentos de Aglomeração

Com a escassez dos depósitos de minério de ferro de alto teor e aumento da demanda de aço no mundo, algumas alternativas de suprimento estão sendo estudadas. Estas alternativas estão voltadas, principalmente ao uso dos finos da mineração, sendo que as principais técnicas de aproveitamento são a aglomeração, através dos processos de sinterização, pelletização e briquetagem.

A aglomeração pode ser descrita como a união de partículas sólidas com interações físicas fracas e ligações químicas através de mudanças físico-químicas do estado sólido, fornecendo condições para processos de aglomeração. A Figura 3.4, adaptada de (PIETSCH, 2003), mostra os principais mecanismos de ligação do processo de aglomeração de partículas.

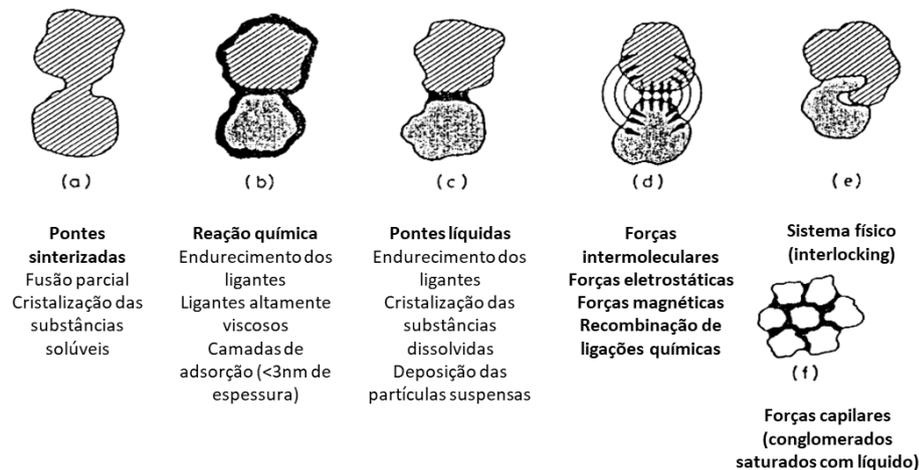


Figura 3.4: Tipos de aglomeração de partículas

Os mecanismos de aglomeração definidos por Pietsch (2008) são:

- Pontes sólidas: sinterização, fusão, reações químicas e cristalização. Nestes casos destaca-se a importância da difusão, mudança de fase e estruturação atômica.
- Forças de adesão e coesão: funcionam pelos mecanismos de ligação por viscosidade e ligação por adsorção entre as camadas finas. O primeiro depende da força de coesão entre as partículas sólidas e um material viscoso. O segundo ocorre pela transmissão de forças moleculares em camadas delgadas.
- Tensão superficial e capilaridade: formam pontes líquidas ou há o surgimento de pressões capilares. Este modelo ocorre em aglomerados em que há uso de ligantes líquidos.
- Forças de atração entre partículas sólidas: os mecanismos são as interações intermoleculares, forças elétricas e forças magnéticas. As forças de adesão obtidas em partículas ultrafinas são muito intensas neste mecanismo.
- Entrelaçamento: neste mecanismo as partículas se encaixam através de suas irregularidades, podem ser conectadas por um emaranhado de partículas fibrosas ou dobramento de lamelas. Este mecanismo é completamente relacionado à forma das partículas.

Existem outros parâmetros que influenciam na seleção de um processo de aglomeração. Estes parâmetros também estão associados às características das partículas, ao tipo de aglomerado, ao método de aglomeração (tamboramento, por pressão, etc) e algumas outras características, como as condições de temperatura e pressão. A Tabela III.2 mostra alguns destes parâmetros.

Tabela III.2: Características e condições que podem influenciar na escolha do processo de aglomeração

Partículas	Aglomerado	Método	Outras
<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho, forma e distribuição das partículas; • Umidade; • Densidade, porosidade, plasticidade, etc; • Sensibilidade ao calor e à pressão, toxicidade; • Características de ligação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho e forma; • Resistência mecânica do aglomerado verde e após a cura; • Estrutura, porosidade, área superficial específica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Batelada ou contínuo; • Capacidade por hora ou campanha; • Operação a seco ou a úmido; • Espaço e consumo de energia necessários 	<ul style="list-style-type: none"> • Localização em relação aos consumidores e fornecedores; • Condições climáticas (umidade, temperatura); • Regulamentação

Algumas tecnologias de aglomeração podem ser aplicadas, como aglomeração por tamboramento, aglomeração sob pressão e aglomeração por sinterização. Durante a aglomeração sob pressão, utilizada na briquetagem, a forma do produto final depende do recipiente em que a mistura é disposta para que a pressão seja aplicada. Neste recipiente as partículas sólidas são pressionadas e os mecanismos de ligação dependem diretamente da intensidade da força de compressão. Sob pressão, a adesão e as forças de fricção, geralmente, resultam em um produto não uniforme.

A briquetagem consiste em um processo de mistura dos finos ferrosos com ou sem aglomerante e outros aditivos, seguida de uma compactação da mistura e, em alguns casos, de um processo de cura, que ocorre em temperaturas em torno de 200°C. Os aglomerantes são comumente utilizados para que haja coesão entre as partículas de finos, seja através de ligações químicas, seja através de interações.

Sendo assim, a produção de briquetes vem sendo utilizada como alternativa para o uso dos finos de minério de ferro há alguns anos, já que é um processo mais simples e menos energo-intensivo que a sinterização e a pelletização, que envolvem uma quantidade maior de processos, além de um processo de queima do material em temperaturas próximas de 1300°C.

3.2.2 Aglomerantes

Os aglomerantes podem ser divididos em orgânicos e inorgânicos, e pelas diferentes interações e ligações que estes podem promover, além da forma como ocorre a sua decomposição quando expostos à temperatura de trabalho, que varia de acordo com o processo em que serão utilizados. A Figura 3.5, adaptada de (TAKANO; NARITA; MOURÃO, 2017), mostra um diagrama com a classificação geral dos ligantes.

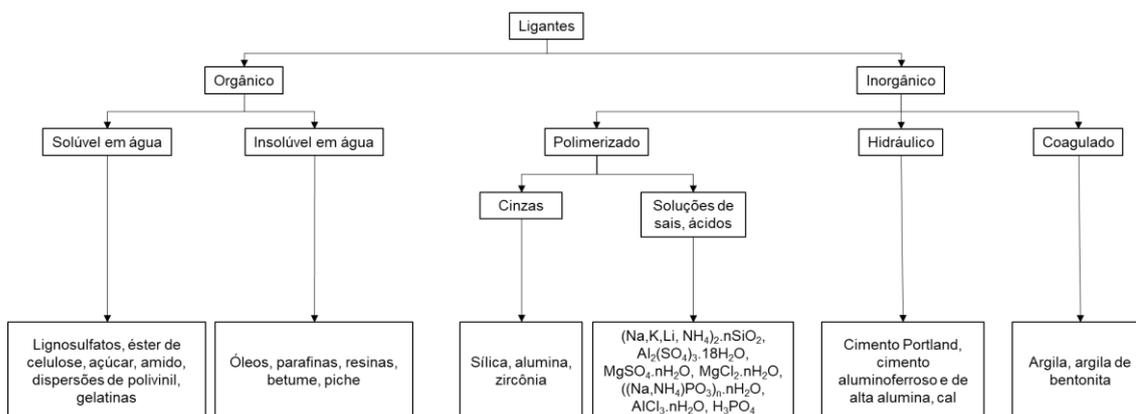


Figura 3.5: Classificação geral dos aglomerantes

Os ligantes inorgânicos possuem algumas vantagens, como abundância, baixo custo e elevada estabilidade quando expostos a altas temperaturas. Porém, o teor de cinzas pode ser aumentado de forma significativa no aglomerado, o que pode ser prejudicial, dependendo do processo em que os briquetes serão utilizados.

Considerando-se os aglomerantes inorgânicos, o mais utilizado em aglomeração convencional é a bentonita. Bentonita é uma classe de argilas e a estrutura permite que a absorção de água seja de até dez vezes maior que o volume inicial seco para alguns materiais, formando um coloide. Depois da secagem, as placas de argila se aderem à superfície das partículas e atuam como ponte. A Figura 3.6, adaptada de (EISELE; KAWATRA, 2003), ilustra este mecanismo que ocorre através das interações intermoleculares entre as superfícies das placas de argila.

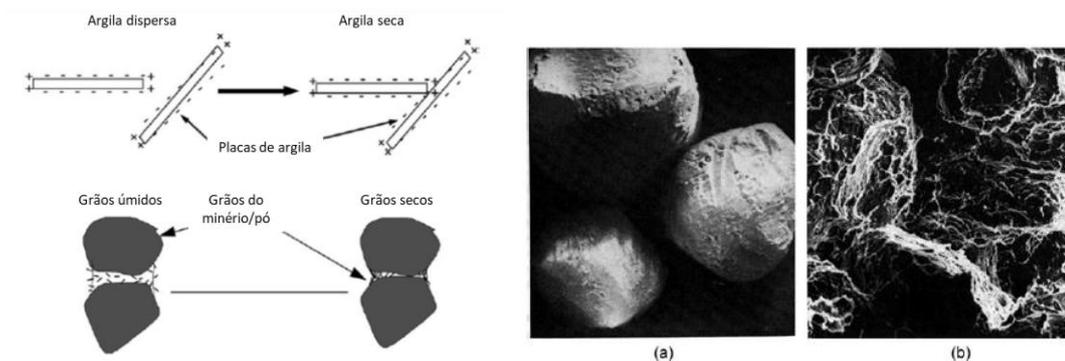


Figura 3.6: Desenho esquemático do comportamento das placas de argila e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (a) sílica e (b) sílica ligada com bentonita, aumento de 250x

Há ainda os ligantes inorgânicos hidráulicos, que são hidratados e formam um gel. Nesta classe estão os cimentos Portland, cimento aluminoso e a mistura de cal com cinza pozzolânica, de granulometria bastante baixa. O cimento Portland é um aglomerante de cura a frio que necessita de tempo e aumenta a geração de escória dos aglomerados nos processos de fabricação do aço. Além disso, ocorre uma elevada perda de resistência mecânica em temperaturas entre 800 e 1000°C, quando ocorrem redução, decomposição dos hidratos e inchamento.

Há outros aglomerantes inorgânicos com um número menor de estudos, contendo sódio, potássio e boro que reagem produzindo óxidos de baixo ponto de fusão. A formação de uma fase líquida localizada prossegue quando há a dissolução parcial dos componentes do aglomerado e age como mecanismo de endurecimento por sinterização com formação da fase líquida. Dessa forma, estes componentes podem melhorar a resistência dos aglomerados em temperaturas mais altas que 500°C (TAKANO; NARITA; MOURÃO, 2017).

Ligantes orgânicos possuem boa performance nas ligações entre as partículas e proporcionam elevada resistência mecânica a frio aos briquetes. Porém, se decompõem com facilidade em temperaturas mais elevadas, reduzindo a resistência mecânica e a estabilidade térmica dos briquetes em altas temperaturas (ZHANG; SUN; XU, 2018). Sendo assim, os ligantes orgânicos não são tão adequados para materiais que podem ser expostos a temperaturas elevadas em situações em que a resistência mecânica é exigida. Além disso, os aglomerantes orgânicos em geral não contribuem para a formação de escória e são eficientes quando utilizados em adições de menor volume. A maioria deles decompõe, volatiliza ou queimam em temperaturas acima de 500°C, perdendo a propriedade de aglomeração (TAKANO; NARITA; MOURÃO, 2017).

Alguns autores tratam ainda da influência da escolha do ligante na composição dos gases resultantes e o seu impacto ao meio ambiente. As concentrações finais de hidrocarbonetos podem ser associadas ao ligante aplicado (DROBÍKOVÁ et al., 2018).

Em relação aos briquetes de pós de aciaria, existem outros pontos que podem impactar nas propriedades finais do briquete. Entre eles, há o teor de cal no pó a ser utilizado. Como o processo de manufatura envolve o uso de água, o volume do pó de aciaria pode ser aumentado durante o processo por causa da reação de hidratação da cal, que pode aumentar o volume do produto final em cerca de 97% (OLIVEIRA; D'ABREU, 2016). A mostra equação (3.1)

a reação química de hidratação da cal.



Por este motivo, existe a indicação de que seja realizada a estabilização deste pó através da adição de água em excesso e posterior secagem do pó. A estabilização pode ser confirmada pelo monitoramento do aumento do peso seco das amostras de pó.

3.2.3 Briquetes para Uso em Aciarias a Oxigênio

Alguns autores estudaram o uso de briquetes nos processos de refino primário dos aços e seus estudos são relatados a seguir. Fleischanderl et al., (2000) trataram de um processo circular sobre o reaproveitamento de pó de refino primário, instalado na Voest-Alpine Linz, para a produção de briquetes para uso no convertedor LD. Neste caso, utilizava-se um precipitador eletrostático para a coleta do pó, que continha entre 10 e 20% de ferro metálico. Este pó era utilizado para a produção de briquetes em uma prensa de rolos.

Já na usina ILVA Works, aproximadamente 160 mil toneladas de briquetes eram produzidas anualmente para uso em convertedores LD. Estes briquetes eram constituídos por lama de despoeiramento e utilizados de forma que não aumentasse o tempo de sopro, substituísse completamente a adição de outros refrigerantes e mantivesse o nível de consumo de gusa líquido. A proporção de substituição de briquetes seria de 1kg de briquete para cada 0,75kg de minério de ferro.

Rajshekar et al. (2016) também estudaram a substituição de minério granulado por briquetes em convertedores LD. Neste caso, utilizou-se lama de beneficiamento de minério fornecida pela Noamundi Mines, empresa do grupo Tata Steel. Os briquetes

foram fabricados e testados em laboratório e os resultados apontaram que o melhor ligante seria o cimento Portland. Para a escala industrial, os briquetes foram fabricados a partir de lama de minério seca e 8% da massa de ligante, e testado no convertedor 2 da Tata Steel, que possui 160t de capacidade. Os resultados apontaram estabilidade na temperatura após o uso, teor de fósforo inferior ao limite e consumo de CaO similar ao necessário com o uso do minério granulado.

Outro material objeto de estudos, é a carepa, que pode vir do processo de lingotamento ou de laminação. Kumar et al. (2017) avaliaram o uso desse resíduo através briquetes fabricados em escala piloto na Vijayanagar Works, pertencente à JSW Steel Índia para identificar o melhor ligante. Os ligantes avaliados foram amido, melão e silicato de sódio e o estudo foi feito utilizando-se uma prensa de rolos e uma mistura contendo 10% de ligante. Após secagem por duas horas a 200°C, os briquetes atingiram resistência mecânica equivalente à dos briquetes curados em atmosfera por três dias. Os autores concluíram que a substituição de até 30% da massa por materiais com menor granulometria, aumentava a compactação dos briquetes e sua resistência.

Ainda, observou-se que os briquetes com ligantes orgânicos apresentaram maior resistência que os briquetes com silicato de sódio. Os testes foram realizados em um convertedor de 130 toneladas e observou-se que a geração de poeira no processo foi reduzida em relação à geração sem o uso dos briquetes.

Mihok & Baricová (2003) estudaram o reuso do pó de convertedor LD no próprio LD através do uso de briquetes. Este estudo foi realizado em um convertedor de 190 toneladas com processo de sopro combinado e os briquetes possuíam em torno de 68,75% de ferro total. O material foi adicionado no início do sopro em quinze corridas, em cinco delas foi adicionada uma tonelada, em outras cinco, duas toneladas e nas últimas cinco, três toneladas. Os resultados mostraram que a adição dos briquetes de pó de BOF afetou pouco a composição da escória, tendo apenas o teor de zinco aumentado. O maior impacto foi observado na composição do pó de saída, em que o percentual de zinco também aumentou.

Uma outra estratégia analisada é o reuso de escórias para auxiliar o processo de desfosforação nos convertedores LD. Carvalho (2012) estudou briquetes de carepa, escória e ferrosilício, e os experimentos foram realizados em um convertedor LD com 36 toneladas de capacidade e sopro simples. Este estudo se baseou na capacidade desfosforante do FeO presente na carepa e no ajuste do teor de SiO₂ na escória, com o objetivo de melhorar a partição de fósforo e reduzir o tempo de sopro. Os resultados

apontaram que a partição de fósforo melhorou em 20% e o tempo de sopro foi reduzido em 15%. Além disso, o consumo de fundentes foi reduzido em cerca de 12 quilos por tonelada de aço.

Uma preocupação relacionada ao reuso de pós de aciaria é a contaminação por compostos voláteis como o Zn. O estudo de Heinrich (2016) avaliou o impacto do uso de sucata galvanizada e briquetes de rejeitos de óxidos. Percebeu-se que uma parcela considerável deste resíduo é composta por partículas de ferro em formato de esfera e com baixa contaminação de zinco, sendo assim, o material poderia ser reciclado por um processo de sinterização.

Para que haja a redução da contaminação dos resíduos por zinco e aumentar a viabilidade de seu uso, o consumo de sucatas galvanizadas deveria ser reduzido. Uma outra opção utilizada é manter a sucata dentro do convertedor e submetê-la a um sopro de gás inerte para que o zinco, advindo do processo de galvanização, seja volatilizado, e em seguida removido por um sistema de exaustão (HEINRICH, 2015) .

A Tabela III.3 apresenta as principais informações de estudos sobre o uso de briquetes em aciarias a oxigênio.

Tabela III.3: Estudos relacionados ao uso de briquetes em aciarias

Referência	Matérias-primas	Ligantes	Processo	Principais conclusões
Baricová, D., Mihok, L., & Marek, P. (2002)	poeira de BOF	–	–	a adição de briquetes no convertedor teve pouca influência na composição da escória; a adição dos briquetes no convertedor elevou o teor de zinco da poeira do forno
Carvalho, F. B. (2012)	carepa escória de FeSi	–	–	a adição dos briquetes no convertedor melhorou a partição de fósforo em 20%; o tempo de sopro reduziu em 15%; o consumo de fundentes reduziu 12kg por tonelada de aço
Scharf, C., & Ditze, A. (2013)	poeira vermelha de filtro	–	–	a redutibilidade desses briquetes é adequada, no entanto, a resistência mecânica é um fator que merece atenção

Kumar, D. S., Sah, R., Sekhar, V. R., & Vishwanath, S. C. (2017)	carepa de laminação	amido melaço silicato de sódio	prensa de rolos secagem 200° C por 2h	os ligantes orgânicos conferiram maior resistência aos briquetes que o silicato de sódio; o uso dos briquetes no convertedor reduziu a formação de poeira; parâmetros como consumo de escória e de FeO não foram afetados
Rajshekar, Y., Alex, T. C., Sahoo, D. P., Babu, G. A., Balakrishnan, V., Venugopalan, T., & Kumar, S. (2016)	lama de tratamento do cimento Portland minério de ferro		prensa vibratória cura em água por 3 dias estocagem em atmosfera ambiente	o uso dos briquetes no convertedor ocasionou estabilidade na temperatura após o resfriamento, teores de fósforo no banho inferiores aos limites e consumo de CaO similar ao demandado com o uso de minério granulado
Nath, S. K., Rajshekar, Y., Alex, T. C., Venugopalan, T., & Kumar, S. (2017).	lama de tratamento de minério de ferro	melaço ligninosulfonato de sódio cal silicato de sódio bentonita	prensa vibratória cura em água por 3 dias estocagem em atmosfera ambiente	Identificou-se que uma substituição parcial do cimento por cal não deteriora as propriedades dos briquetes

Notarnicola, M., Michele, D.R., Gisi, S.D., Lea, R., & Todaro, F. (2018)	escória de convertedor lama de convertedor poeira da casa de silos dos altos-fornos	Cal hidratada melaço de beterraba	prensa de rolos secagem 105° por 16h	identificou-se que os maiores valores de resistência mecânica foram obtidos para a receita que utilizou 8% de melado e 2% de cal hidratada como ligantes
Andersson, A., Andersson, M., Mousa, E., Kullerstedt, A., Ahmed, H., Björkman, B., & Sundqvist-Ökvist, L. (2018)	fração com baixo zinco do beneficiamento da lama de alto-forno	_	_	existe potencial de reciclar 10,9kg dos briquetes estudados por tonelada de metal líquido em um forno BOF

3.3 Comportamento Termodinâmico dos Refrigerantes

3.3.1 Balanços de Massa e Energia

Os conceitos fundamentais da termodinâmica servem como base para o uso de balanços de massa e energia em processos industriais. Quando voltados à siderurgia, visam o balanço energético de um determinado processo de acordo com as condições de equilíbrio das reações químicas que ocorrem, ou em alguns casos, a viabilidade termodinâmica (CASTRO; SAMPAIO; TAVARES, 2004).

A Lei de Lavoisier, enunciada como “numa reação química que ocorre em sistema fechado, a massa total antes da reação é igual à massa total após a reação” e conhecida como Lei de Conservação das Massas, é a base dos balanços de massa. Esta lei pode ainda ser enunciada como

“numa reação química a massa se conserva porque não ocorrem criação nem destruição de átomos. Os átomos são conservados; eles apenas se rearranjam. Os agregados atômicos dos reagentes são desfeitos e novos agregados atômicos são formados.” (REDEFOR - REDE SÃO PAULO DE FORMAÇÃO DISCENTE, [s.d.]

Os cálculos de energia envolvida nos processos de transformação têm como base a Primeira Lei da Termodinâmica que é a aplicação do princípio de conservação da energia quando se considera um sistema com troca de calor e que o sistema troca energia com sua vizinhança através de calor e trabalho. Sendo assim, a variação da energia interna é igual a $\Delta U = Q - W$; em que U = energia interna, Q representa a quantidade de energia transferida por calor e W representa a quantidade de energia transferida por trabalho (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2009).

Existem aplicações diversas para os balanços de massa em processos industriais, dentre elas, o cálculo de matérias-primas, períodos de acumulação, previsão das características dos produtos de acordo com a mistura inicial, cálculos de estimativas de emissões de particulados e de gases de efeito estufa.

De forma geral, todos os cálculos que envolvem balanços de massa são baseados na Lei de Conservação das Massas. Dessa forma, o somatório das entradas deve ser igual ao das saídas, tanto em massa, como em número de mols, para cada um dos elementos envolvidos, como ilustra a equação (3.2).

$$\sum_{i=1}^n M_i (\text{entrada}) = \sum_{i=1}^n M_i (\text{saída})$$

(3.2)

Ou seja, a massa, ou número de mols, do elemento i deve ser igual nas entradas e saídas de massa de um sistema em que não há acumulação de massa (SILVA et al., 2018).

Tratando-se dos tipos de energia relacionados aos processos siderúrgicos, estes, se relacionam com as reações químicas, com as transformações de fases e com as mudanças de estado envolvidas no processo. A maior parte dos reatores metalúrgicos são abertos, sendo assim, as reações que ocorrem nestes sistemas ocorrem à pressão constante igual à pressão atmosférica. O calor relacionado às reações que ocorrem à pressão constante é definido pela entalpia (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2009).

A entalpia é descrita como: $H = U + p.V$, em que H é a entalpia, U é a energia interna, p é a pressão e V o volume. Desta forma, a variação de entalpia de um determinado processo é regida pela fórmula descrita na equação (3.3).

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta p.V + p.\Delta V)$$

(3.3)

Quando não há realização de trabalho além do de expansão, ∂H é igual a ∂q , que para uma variação finita se torna $\Delta H = q_p$ (ATKINS; DE PAULA, 2012).

3.4 Economia Circular

A economia circular foi definida como um sistema econômico que tem como objetivo a redução da quantidade de resíduos e no uso de recursos naturais. Este sistema vem se tornando um importante ponto de discussão porque torna a sustentabilidade acessível através da geração de valor na economia por fechar os ciclos de consumo de energia e matérias-primas.

Grande parte das empresas usa um modelo linear de trabalho, em que a matéria-prima é transformada em um produto de uso único, conceito oposto ao da economia circular. Existem alguns elementos necessários para que a economia circular possa ser aplicada que podem ser divididos em três categorias: campos de atuação da economia circular, simbiose industrial e certificações ambientais (PRIETO-SANDOVAL et al., 2018).

Os cinco principais campos de atuação da economia circular foram definidos por Prieto-sandoval et al. (2017) como:

- 1) Extrair, que se refere ao uso de energia e recursos naturais e deve ser realizado de forma mais eficiente e responsável para que os impactos sejam reduzidos;
- 2) Fazer, que trata da forma como os recursos são transformados em produtos e serviços. Este processo deve ser realizado de forma sustentável e utilizando as melhores tecnologias disponíveis;
- 3) Distribuir, associado com a forma de entrega do produto ou serviço ao consumidor. Este processo deve ser realizado de forma eficiente e rastreável;
- 4) Uso, se refere ao uso dos produtos e serviços. A economia circular propõe um uso com impacto ambiental reduzido, o que pode ser realizado através de reparos ou reuso dos produtos e serviços;
- 5) Recuperar, trata da eco-inovação, em que os resíduos, materiais e energia remanescentes nos produtos usados devem ser recuperados no final do ciclo de vida.

No âmbito da transformação de recursos naturais, quando o reuso de materiais é praticado, elimina-se parte da necessidade de extração dos recursos naturais, ou seja, a substituição parcial de uma matéria-prima bruta por um resíduo reduz a retirada do material proveniente da natureza.

A economia circular, de forma geral, é ainda um parâmetro de eficiência econômica, já que foca no máximo aproveitamento das matérias-primas e resíduos dentro de uma mesma finalidade ou numa finalidade secundária, o que está de acordo com os pilares da sustentabilidade, conhecidos como 4 R's: reduzir, reutilizar, reciclar e reparar.

Através da economia circular é possível reduzir o consumo de matérias-primas e de energia, reutilizar materiais antes considerados como resíduos, reciclar materiais através de transformações simples e reparar os danos causados ao ambiente.

Tratando-se da siderurgia, há exemplos de aplicação dos 4 R's na redução do consumo de matéria-prima no reuso dos pós e lamas, de reutilização no uso destes pós, no uso dos gases de processo na geração de energia, no uso das escórias para pavimentação, de reciclagem no uso das escórias para produção de cimento e de fertilizantes e dos químicos em indústrias de carboquímicos. Através destas ações pode haver uma redução do impacto causado pela indústria de produção de aço ao meio ambiente.

3.4.1 Economia Circular na Produção de Aço

A produção de aço gera uma quantidade significativa de resíduos e coprodutos, que podem variar de acordo com a rota de produção. Entre eles estão as escórias, pós e lamas, gases

de processo, químicos e óleos usados. A economia circular na produção de aço avalia o reuso dos coprodutos e também do aço produzido em seu fim de vida.

A geração de coprodutos siderúrgicos está em torno de 200kg/t aço na rota de produção via forno elétrico a arco e em torno de 400kg/t aço na rota alto-forno/BOF, incluindo as escórias, lamas e pós gerados no processo (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021a). A Figura 3.7 mostra os coprodutos gerados e suas possíveis aplicações de reuso.

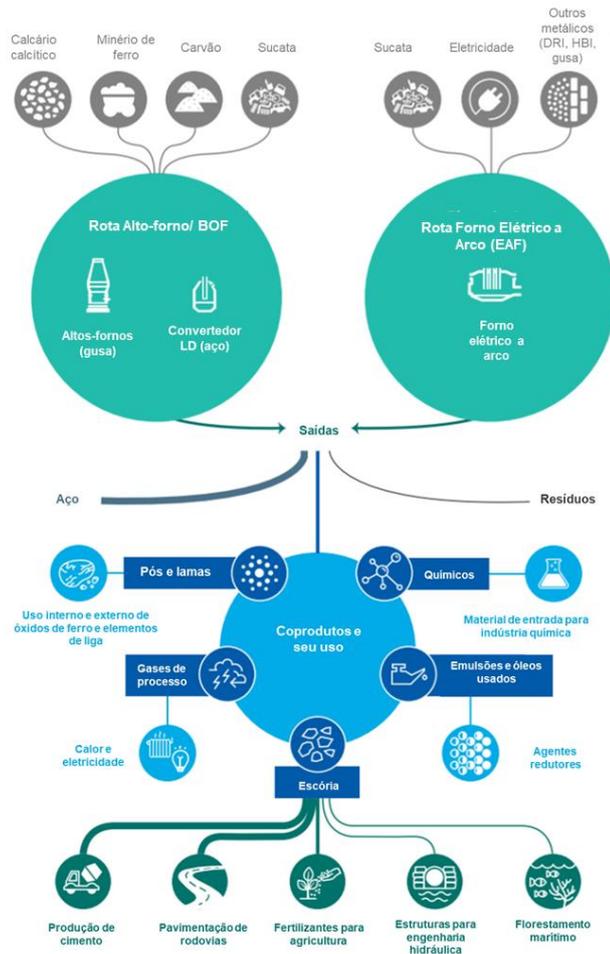


Figura 3.7: Aplicação dos coprodutos da produção de aço

O reuso de escória de alto-forno já é consolidado através da sua venda às indústrias cimenteiras. Isso é possível porque a escória é uma mistura de cal (CaO), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), mesmos componentes do cimento Portland, porém em proporções diferentes (LOBATO; VILLEGAS; MANSUR, 2013).

O reuso mais convencional na indústria siderúrgica é o de sucatas de aço e gusa. O aço é um dos materiais com maior índice de reciclagem do mundo, 85 a 90% dos produtos de aço são

recuperados no fim de vida e reciclados para a produção de novos produtos de aço. Existem estimativas de redução das emissões de carbono através do aumento da produção de aço através da reciclagem de sucata. A Worldsteel Association estima que cada tonelada de sucata utilizada para a produção de aço evita a emissão de 1,5 toneladas de dióxido de carbono, além de reduzir o consumo de minério de ferro, carvão e cales (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021a).

Como apontado pela *Worldsteel Association*, os pós e lamas gerados como coprodutos nos processos siderúrgicos podem ser reutilizados ou reciclados para que sejam utilizados dentro da própria planta ou fora dela. Os pós e lamas possuem destinação de reuso e reciclagem alinhadas à sua composição química, de forma geral, os pós de aciaria são destinados a processos de sinterização. Um dos motivos é que estes pós possuem granulometria fina e alto teor de ferro, usualmente acima de 50%, se adequando bem a este processo (OLIVEIRA; D'ABREU, 2016).

3.5 Impacto do Reuso nas Emissões de Gases De Efeito Estufa

3.5.1 Gestão de Gases de Efeito Estufa

De uma forma geral, a gestão ambiental, quando feita em um sistema, é regulada pela norma ABNT NBR ISO14001:2015 – Sistemas de gestão ambiental – Requisitos com orientações para uso. Porém, existem normas específicas para a gestão de gases de efeito estufa, como a norma ABNT NBR ISO14064-1 – Gases de efeito estufa – Parte 1: Especificação e orientação a organizações para quantificação e elaboração de relatórios de emissões e remoções de gases de efeito estufa (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007).

Esta norma orienta para a metodologia de quantificação e relato das emissões de carbono para a atmosfera. É importante ressaltar que este tipo de gestão se baseia nos conceitos de medir, relatar e verificar, sendo que existem normas técnicas específicas para a verificação do relato das emissões.

As emissões de gases de efeito estufa são divididas por escopos, sendo eles os escopos 1, 2 e 3. Essas definições dependem dos limites operacionais da empresa e, de forma geral, é obrigatória a inclusão dos escopos 1 e 2 nos relatórios e a inclusão do escopo 3 é facultativa, embora em determinados casos, as emissões de escopo 3 representem uma parcela significativa das emissões.

O escopo 1 engloba as emissões diretas de gases de efeito estufa, ou seja, de fontes da empresa ou controladas por ela. O escopo 2 se refere às emissões indiretas da energia adquirida e considera as emissões da geração de eletricidade ou de energia térmica utilizada nos processos da empresa. Já o escopo 3, contabiliza as emissões indiretas de gases de efeito estufa e inclui todas as outras emissões que são consequência das atividades da empresa, mesmo que não controladas por esta (FORUM CLIMA - AÇÃO EMPRESARIAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS, 2013).

Desde 2001, existe no âmbito mundial o *GHG Protocol (Greenhouse Gases Protocol)*, que passou por revisão em 2004. Este protocolo estabelece padrões mundiais para medir e gerenciar as emissões de gases de efeito estufa nos setores público e privado, nas cadeias de valor e em ações de mitigação (GHG PROTOCOL, 2004).

A metodologia de gestão de gases de efeito estufa do Protocolo de Gases de Efeito Estufa divide as emissões dentro dos três escopos. Dentro do Programa Brasileiro GHG Protocol há uma única ferramenta, portanto, cada uma das organizações inventariantes deve informar as emissões que competem ao seu campo de trabalho. A Tabela III.4 mostra as divisões da ferramenta dentro dos escopos.

Tabela III.4: Divisões da ferramenta do Programa Brasileiro GHG Protocol por escopo

Escopo 1	Combustão estacionária	Combustão móvel	Emissões fugitivas	Processos industriais	Atividades agrícolas	Mudanças no uso do solo	Resíduos sólidos	Efluentes
Escopo 2	Eletricidade (localização)	Perdas de transmissão e distribuição (localização)	Compra de energia térmica	Eletricidade (escolha de compra)	Perdas de transmissão e distribuição (escolha de compra)			
Escopo 3	Transporte e distribuição <i>upstream</i>	Resíduos sólidos gerados	Efluentes gerados	Viagens a negócios	Deslocamento casa-trabalho	Transporte e distribuição <i>downstream</i>		

No Brasil, existe o Programa Brasileiro GHG Protocol, que segue as mesmas diretrizes do *GHG Protocol* internacional, mas com algumas características que se aplicam apenas ao Brasil, como a presença de biocombustível nos combustíveis comerciais. Foi desenvolvido pela Fundação Getúlio Vargas e a WRI em uma parceria com o Ministério do Meio Ambiente, o Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável (CEBDS), o *World Business Council for Sustainable Development (WBSCD)* e 27 outras empresas fundadoras

(FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS; ESCOLA DE ADMINISTRAÇÃO DE EMPRESAS DE SÃO PAULO, 2022).

O Programa Brasileiro GHG Protocol separa as emissões dentro dos três escopos. As emissões de escopo 1 são aquelas provenientes da combustão estacionária, da combustão móvel para transportes, das emissões de processos físicos e químicos, emissões fugitivas e emissões agrícolas. As emissões de escopo 2 tratam das emissões relacionadas ao consumo de energia elétrica, à aquisição de energia térmica e às perdas de energia. As emissões de escopo 3 são as de extração e produção de materiais e combustíveis adquiridos, das atividades relacionadas a transporte, do transporte de materiais ou bens adquiridos, dos transportes de combustíveis adquiridos, viagens de negócios, transporte de funcionários, transporte de produtos vendidos, transporte de resíduos, atividades relacionadas à energia não inclusas no escopo 2, extração, produção e transporte de combustíveis consumidos na geração de energia, aquisição de energia revendida, geração de energia perdida no sistema, ativos arrendados, uso de produtos, descarte de resíduos e o descarte de produtos ao fim de sua vida.

3.5.2 Gestão de Gases de Efeito Estufa na Produção de Aço

Existem metodologias diversas para a quantificação dos gases de efeito estufa, para o caso particular da produção de aço, a norma técnica ABNT NBR ISO 14404-4:2020 – Metodologia de cálculo para a intensidade de emissões de dióxido de carbono da produção de ferro e aço que regulamenta esta quantificação (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020).

Além disso, existe uma ferramenta da *Worldsteel Association* que auxilia na quantificação e no relato das emissões anuais de uma organização. Essa ferramenta é chamada de *CO₂ Data Collection* e é preenchida anualmente pelos membros da associação com os dados de consumo, conteúdo de carbono e conteúdo energético das matérias-primas (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021b).

Nessa metodologia, os consumos anuais das matérias-primas da planta siderúrgica são multiplicados pelos respectivos fatores de emissão. Dessa forma, obtêm-se as emissões de escopo 1 para cada matéria-prima e o total é obtido pelo somatório das emissões de todas as matérias-primas. As equações (3.4) e (3.5) demonstram os cálculos relacionados às emissões de escopo 1.

$$\text{Emissões de escopo 1 (tCO}_2\text{)} = \text{Consumo de matéria prima (t)} \cdot \text{Fator de emissão} \left(\frac{\text{tCO}_2}{\text{t}} \right) \quad (3.4)$$

$$\text{Fator de emissão} \left(\frac{\text{tCO}_2}{\text{t}} \right) = \text{Conteúdo de carbono} \left(\frac{\text{tC}}{\text{t}} \right) \cdot \frac{\text{Massa molar do CO}_2 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{\text{Massa molar do carbono} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \left(\frac{\text{tCO}_2}{\text{tC}} \right) \quad (3.5)$$

As emissões de escopo 2 são obtidas através da informação de quantidade de energia importada ou exportada pela planta. Caso haja importação líquida de energia, as emissões de escopo 2 serão positivas, em caso de exportação, as emissões de escopo 2 serão negativas, sendo consideradas como créditos pela venda de energia elétrica. Isto ocorre para que não haja dupla contabilização das emissões desta parcela de energia elétrica. A equação (3.6) demonstra o cálculo de emissões de escopo 2.

$$\text{Emissões de escopo 2 (tCO}_2\text{)} = \text{Volume de energia importada ou exportada (MWh)} \cdot \text{Fator de emissão} \left(\frac{\text{tCO}_2}{\text{MWh}} \right) \quad (3.6)$$

Existem vários fatores de emissão de escopo 2. Nessa metodologia pode-se considerar o fator de emissão médio global obtido pela *Worldsteel Association*, o fator de emissão médio global fornecido pela Agência Internacional de Energia, o do GRID do país em que a planta se localiza ou aquele fornecido em contrato. A Tabela III.5 mostra os dados fornecidos para o ano de 2020 Indicados pela *Worldsteel Association* (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2021b) e Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÕES, 2021).

Tabela III.5: Fatores de emissão para as emissões de escopo 2

Média global (WSA)	Média global (IEA)	Grid Brasileiro
0,504	0,476	0,061

Já as emissões de escopo 3 se relacionam à quantidade de dióxido de carbono emitida na produção das matérias-primas. Assim como as emissões de escopo 1 são obtidas pelo produto do consumo anual da matéria-prima por um fator de emissão, neste caso, o fator de emissão é chamado de *upstream*, já que se refere às emissões dos processos fora da planta necessários à extração e/ou produção de um determinado material. O método de cálculo é descrito pela equação (3.7).

$$\text{Emissões de escopo 3 (tCO}_2\text{)} = \text{Consumo de matéria prima (t)} \cdot \text{Fator de emissão (upstream)} \left(\frac{\text{tCO}_2}{\text{t}} \right)$$

(3.7)

No caso desta metodologia, há ainda uma consideração de créditos de escopo 3 relacionados à venda de escórias de alto-forno e aciaria, também para que não haja contabilização dupla destas emissões, já que estes coprodutos são utilizados como matérias-primas em outros processos produtivos.

As informações enviadas pelos membros ao *benchmarking system* da *Worldsteel Association* ficam disponíveis para que as organizações tenham acesso ao seu posicionamento em relação às demais em relação às emissões de dióxido de carbono.

Também utilizado na siderurgia, o Protocolo de Gases de Efeito Estufa estabelece um padrão de medição e gestão das emissões de gases de efeito estufa dos setores públicos e privados, cadeias de valor e ações de mitigação (GHG PROTOCOL, 2004).

O Protocolo de Gases de Efeito Estufa fornece ferramentas para auxiliar a gestão das emissões. Existem ferramentas para países específicos, para setores específicos e para países e cidades em geral. No caso da produção de aço, há a ferramenta "*Iron and Steel*" que possui duas metodologias de cálculo.

Na primeira metodologia são necessários os dados de quantidade de agentes redutores e aditivos utilizados nos altos-fornos, assim como as quantidades de carbonatos. O segundo método faz necessárias as informações de ferro ou aço produzidos e dos fluxantes. As emissões calculadas por ambas as metodologias podem ser ajustadas para contabilizar a geração de coprodutos que contém carbono. A ferramenta de cálculo e o manual de uso para o setor de ferro e aço disponíveis datam do ano de 2008 (GHG PROTOCOL, 2004).

Existem outras metodologias de cálculo das emissões de gases de efeito estufa, porém, todas elas se baseiam nos consumos de matéria-prima, conteúdos de carbono dos materiais, produtos e coprodutos e no potencial de aquecimento global dos gases gerados nos processos de transformação. O potencial de aquecimento global indica, através de uma comparação com o dióxido de carbono, qual o impacto da emissão de um determinado gás sobre o aquecimento global (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2022).

3.5.3 Impacto do Uso de Recursos Naturais nas Emissões de Carbono

O uso de recursos naturais impacta as emissões de carbono de duas formas. A primeira delas, pelo seu uso direto, são as emissões relacionadas à transformação da matéria-prima no produto final. Este impacto é contabilizado no escopo 1 das emissões de carbono e pode variar de acordo com o conteúdo de carbono da matéria-prima em questão.

A outra forma de impacto se dá no escopo 3, que engloba as emissões de transformação da matéria-prima até que esta esteja na forma mais adequada a ser utilizada no processo, o que pode envolver a extração mineral, processos de cominuição, de separação, purificação, secagem, calcinação, entre outros. Também é no escopo 3 que as emissões de transporte de materiais são consideradas.

Sendo assim, as emissões de escopo 3 são afetadas por vários fatores, como a fonte da energia elétrica, tipo de reagentes e reações químicas envolvidas nos processos de extração, produção e beneficiamento. Por isso, as mudanças realizadas pelos fornecedores em seus processos de obtenção do material final para o fornecimento, impactam nas emissões de escopo 3.

O reuso de coprodutos pode ser uma alternativa para a redução das emissões de escopo 3 pois não exige a etapa de extração da matéria-prima e algumas etapas de tratamento podem ser descartadas. Um exemplo deste efeito pode ser observado quando se reutiliza os pós gerados nos processos de produção de ferro-gusa e de aço. Estes pós possuem elevados conteúdos de carbono e/ou de ferro, sendo geralmente reutilizados como substitutos de fontes ferrosas, como o minério granulado e a pelota.

A Tabela III.6 mostra uma comparação entre os processos de tratamento e uso de finos ferrosos. É possível observar que os processos de briquetagem e sinterização envolvem uma quantidade inferior de etapas quando comparados ao processo de pelletização. Além disso, a queima das pelotas e do sínter ocorre em temperaturas quase 7 vezes superiores à temperatura de cura dos briquetes. Essa diferença de temperatura faz com que o consumo de energia na pelletização e na sinterização sejam bastantes superiores ao da briquetagem.

Percebe-se que quando há a substituição total ou parcial de sínter e pelota por briquetes dos pós gerados no processo de produção de aço, há uma redução significativa nas emissões dos escopos 1 e 3. Isso ocorre porque não há a necessidade das etapas de tratamento do minério de ferro e o processo de briquetagem consome uma quantidade de energia inferior às outras duas opções.

Tabela III.6: Comparação entre os processos de tratamento e uso de finos

	Briquetagem	Pelotização	Sinterização
Moagem		Sim	
Espessamento		Sim	
Filtragem		Sim	
Prensagem	Sim	Sim	
Mistura	Sim	Sim	Sim
Secagem/ queima	~200°C	~1300°C	~1300°C
Seleção	Sim	Sim	Sim

4 METODOLOGIA

Este trabalho trata do uso de briquetes de pó de aciaria como refrigerante em convertedor LD. A planta siderúrgica em estudo possui capacidade de produção de 5 milhões de toneladas por ano e possui os processos de sinterização, coqueificação, redução em alto-forno à coque, refino em convertedor LD e lingotamento contínuo. Além disso, a usina possui uma usina termoelétrica própria que gera energia elétrica através dos vapores e gases de processo, em quantidade suficiente para abastecer a planta por completo. A Figura 4.1 mostra o fluxograma simplificado do processo em estudo, em que as linhas tracejadas indicam os transportes realizados entre a planta siderúrgica e um terceiro.



Figura 4.1: Fluxograma simplificado do processo analisado neste trabalho

Os briquetes foram produzidos em planta industrial e os detalhes sobre a produção e avaliação dos briquetes bem como o impacto ambiental relacionado a sua utilização em convertedor LD são descritos nos itens a seguir. A planta em estudo gera cerca de 23kg de pó de aciaria por tonelada de aço, consumindo cerca de 300g de briquetes por tonelada de aço, no cenário avaliado. O fluxograma da Figura 4.2 resume a metodologia como um todo.



Figura 4.2: Fluxograma representativo da metodologia em estudo

4.1 Produção e Composição dos Briquetes

Os briquetes foram produzidos utilizando pó do despoejamento primário de aciaria, segregado entre as parcelas fina e grossa. A Figura 4.3 mostra a distribuição granulométrica dos dois pós, tendo a fração fina um tamanho médio de partícula de 0,03mm, enquanto a fração grossa apresentou tamanho médio de 0,124mm. A Figura 4.4 mostra os dois pós empregados no estudo e a Tabela IV.1 as suas composições químicas .

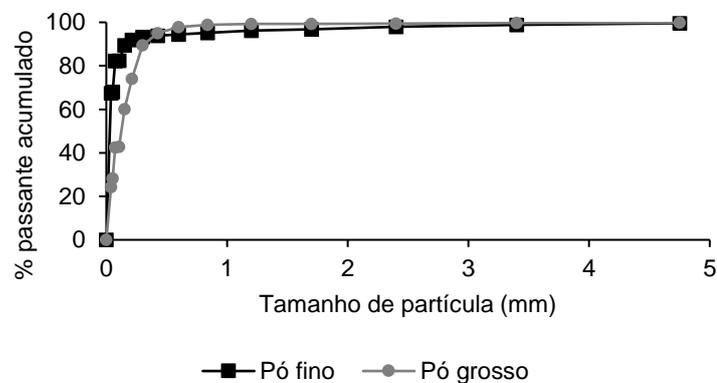


Figura 4.3: Distribuição granulométrica dos pós fino e grosso

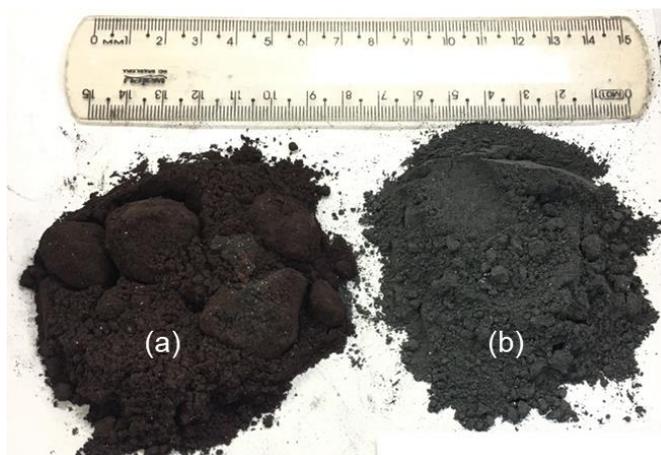


Figura 4.4: Pó fino (a) e pó grosso (b) como recebidos

Tabela IV.1: Composição química do pó fino e do pó grosso

Amostra	Fe (t)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S	P	Zn
Pó fino	57,08	2,86	0,46	10,65	2,18	0,46	0,77	1,04	0,14	0,08	1,00
Pó grosso	63,86	2,19	0,26	12,59	2,55	0,21	0,37	0,52	0,03	2,03	0,41

Os briquetes foram produzidos utilizando a proporção de 75% de pó fino e 25% de pó grosso e os ligantes empregados representam 9% da massa total, entre ligantes orgânicos e inorgânicos. A proporção entre o pó fino e o pó grosso foi definida pela proporção de geração de cara um dos pós. O material foi briquetado em uma prensa de rolos em formato de traveseiro e o produto deste processo possui tamanho médio de 32,6mm x 27,1mm x 17,7mm. A Figura 4.5 mostra as imagens dos briquetes conforme recebidos.



Figura 4.5: Briquetes como recebidos no laboratório

A análise por difração de raios-x dos briquetes, apresentada na Figura 4.6, indicou que as fases cristalinas majoritárias são a calcita, magnetita, franklinita e a grafita, enquanto o

feldspato e a hematita são as fases cristalinas presentes em menor proporção nos briquetes. A composição química dos briquetes pode ser observada na Tabela IV.2.

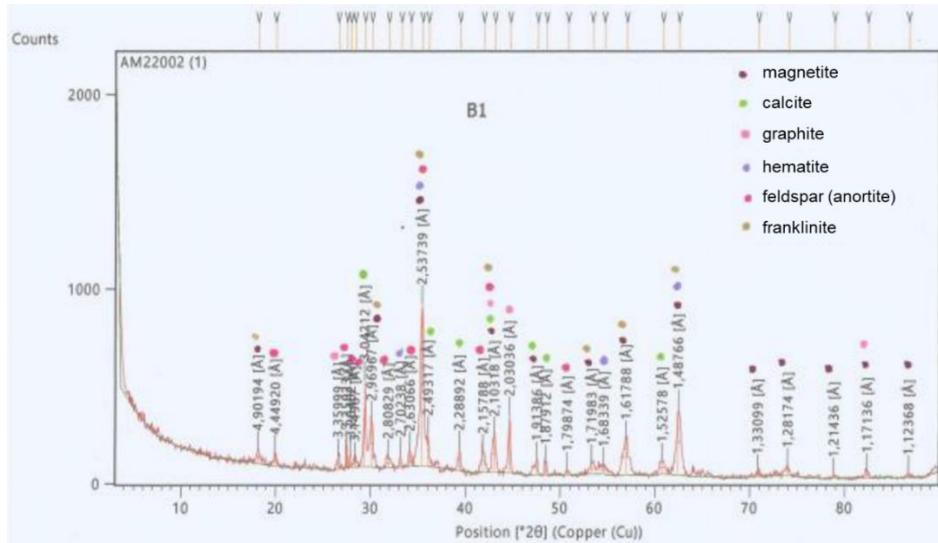


Figura 4.6: Difração de raios-x dos briquetes

Tabela IV.2: Análise química dos briquetes (% em massa)

Fe (t)	CaO	SiO ₂	C	MgO	Zn	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃	Cl	P ₂ O ₅	TiO ₂
36,0	16,5	6,6	5,0	4,9	1,1	1,2	1,1	0,6	0,5	0,5	0,1	0,1

Nesse estudo, avaliou-se também pelota e sínter utilizados na mesma planta como refrigerantes. As pelotas são fornecidas por empresa externa e o sínter é produzido internamente.

4.2 Ensaios Experimentais

4.2.1 Ensaio de Absorção de Umidade

Este ensaio mostra o nível de absorção de umidade da atmosfera e o comportamento dos briquetes quando submersos em água. Para os ensaios de absorção de umidade as amostras foram inicialmente secas a 105°C por 12 horas. Após a secagem, as amostras foram pesadas e em seguida expostas à atmosfera, com avaliação da variação de massa em intervalos de uma 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas e uma semana. A absorção de umidade foi determinada pela diferença de massa entre a amostra seca (m_i) e após a exposição à atmosfera no tempo determinado (m_f), conforme a equação (4.1).

$$\text{Absorção de umidade (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i}$$

(4.1)

Para os ensaios absorção de umidade quando submersos em água, os briquetes foram secos a 105°C por 12 horas e, em seguida, 60 gramas do material foram submersas em água e mantidas por 1 hora, 6 horas e 24 horas. Após o tempo de exposição, as amostras foram secas (a 105°C por 12 horas) e o percentual de umidade absorvido foi calculado através da diferença entre a amostra seca (m_s) e a amostra úmida (m_u), conforme a equação (4.2).

$$\text{Absorção de umidade (\%)} = \frac{m_u - m_s}{m_u} \quad (4.2)$$

4.2.2 Avaliação da Resistência Mecânica

a) Ensaios de Queda (*Shatter Test*)

Esse ensaio se baseou na norma JIS M 8711, porém foi executado com uma amostra de 2,0kg. A amostra foi submetida a quatro quedas de uma altura de 2 metros em uma chapa de ferro fundido. Em seguida, a amostra foi peneirada em uma malha de 10mm e o índice de queda foi determinado pela equação (4.3), em que m_1 é a massa antes das quedas e m_2 é a massa do material maior que 10mm.

$$IQ = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (4.3)$$

b) Ensaios de Tamboramento e Abrasão

Este ensaio foi baseado na norma ISO 3271:2007, mas com massa de amostra adaptado para 500 g de briquetes maiores que 6,3mm. A amostra foi submetida a 900 rotações com velocidade de 30rpm em um tambor tipo I, com 700mm de altura e 130mm de diâmetro.

Após rotações tamboramento, as amostras foram peneiradas em malhas de 6,3mm e 0,5mm. O índice de tamboramento foi definido pelo percentual de massa maior que 6,3mm, calculado através da equação (4.4), onde m_1 é a massa maior que 6,3mm após o tamboramento e m_0 é a massa total inserida no tambor. O índice de abrasão corresponde ao percentual de massa menor que 0,5mm, calculado através da equação (4.5), onde m_0 é a massa inicial, m_1 é a massa maior que 6,3mm e m_2 é a massa menor que 0,5mm.

$$IT = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (4.4)$$

$$IA = \frac{m_0 - (m_1 + m_2)}{m_0} \times 100\% \quad (4.5)$$

4.2.3 Comportamento em Altas Temperaturas

a) *Análise de Termogravimetria*

Os ensaios termogravimétricos avaliam a variação de massa da amostra durante o aquecimento. Nesta técnica, as variações de massa e temperatura são medidas com grande precisão em atmosfera controlada.

Os testes de termogravimetria (TG) foram executados em um equipamento de modelo SDT Q600 da marca TA *Instruments* com amostra de 9,25 g abaixo de 75 µm em um cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de nitrogênio injetado em uma taxa de 100mL/min.

b) *Ensaio de Aquecimento Rápido Interrompidos*

Ensaio de aquecimento rápido interrompidos com os briquetes sob atmosfera oxidante também foram realizados com intuito de representar às condições de uso dos briquetes no convertedor LD. Nestes ensaios, amostras de 5 briquetes foram introduzidas em um forno mufla, Figura 4.7, pré-aquecido a 400, 700 e 1000°C com atmosfera ambiente de ar atmosférico e mantidas por 5 minutos na temperatura de interesse. Em seguida, as amostras foram retiradas do forno e submetidas ao resfriamento rápido em temperatura e atmosfera ambiente. Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar para representar as condições oxidantes existentes em convertedores LD. Nesses ensaios foram obtidas as variações de massa antes e após o aquecimento.



Figura 4.7: Forno tipo mufla utilizado nos ensaios

As amostras obtidas nesses ensaios foram avaliadas quanto a variação de massa e caracterizadas via fluorescência de raios-x (FRX) para análise química. Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão por energia (EDFRX) ARL™ QUANT'X - Thermo Scientific™, tubo de ródio, 50 W e vácuo.

c) Ensaio de Queda Individual (Drop Test)

Ensaio de queda individuais também foram realizados para uma investigação mais detalhada do comportamento de resistência mecânica dos briquetes. Neste ensaio, briquetes foram submetidos individualmente a quedas sequenciais partindo de uma altura de 1 metro sobre uma placa de ferro fundido até que atingissem 50% de perda de massa. O resultado do ensaio é expresso em número de quedas obtidos a partir de uma média de cinco repetições.

Estes ensaios foram realizados em diferentes condições de umidade e temperatura: como recebidos, secos em estufa, úmidos (após 1 hora de absorção de umidade submerso) e quando submetidos ao aquecimento nas temperaturas de 400, 700 e 1000°C.

d) Caracterização Mineralógica e Morfológica

Após os ensaios de absorção de umidade e aquecimento, os briquetes foram submetidos à difratometria de raios-x (DRX) para caracterização e comparação entre as fases presentes antes e após os ensaios.

A difratometria foi realizada utilizando-se um difratômetro *Philips-Panalytical*, modelo PW 1710, com condições de varredura de 3-90°(2 θ), passo de 0,06° e tempo por passo de 1 segundo, com amostras cominuídas em granulometria inferior a 0,074mm.

Foram realizadas ainda análises de microscopia eletrônica de varredura com espectrometria (EDS) acoplada para observação e análise das características morfológicas dos briquetes antes e após os ensaios em altas temperaturas. Para essas análises, amostras de briquetes seccionadas no sentido transversal foram embutidas em resina polimérica e submetidas as etapas de lixamento e polimento com pasta diamante de 9, 3 e 1 μ m. As imagens foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico do tipo FEI Quanta 200 FEG, operando com uma tensão de aceleração de 20 kV e ângulo de decolagem de 35°.

e) *Ensaio de Crepitação*

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 8371-94 e consistiu no aquecimento de uma amostra de 500 g de briquetes por 30 minutos em forno mufla pré-aquecido a 700°C. Em seguida, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente e peneirada em malha de 6,30mm. O índice de crepitação foi determinado pela fração mássica menor que 6,30mm, através da equação (4.6), em que m_2 é a massa menor que 6,30mm e m_1 é a massa inicial. O índice de crepitação foi calculado a partir de uma média dos resultados de 10 ensaios.

$$IC_{6,3} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

(4.6)

4.3 Balanço de Massa e Energia do Uso dos Briquetes em Convertedor LD

O balanço de massa e energia foi construído para estimar o poder refrigerante dos briquetes nas condições usuais de um convertedor LD. Estes cálculos também foram realizados para a pelota e o sinter com o objetivo de comparar o poder refrigerante.

O balanço de energia foi feito através das entalpias relacionadas ao aquecimento dos briquetes da temperatura ambiente (298K) até 1873K. Para a determinação do poder refrigerante, foi utilizada a composição química elementar dos briquetes, obtidas por FRX, e das fases indicadas por DRX. Os resultados da termogravimetria foram utilizados para inferência quantitativa das fases presentes nos briquetes.

Portanto, foram considerados o consumo de energia considerou o calor específico de cada componente, o calor de fusão e as principais reações químicas, estimadas através da composição química do produto da fusão. Os cálculos foram realizados considerando 100kg de refrigerantes e a Tabela IV.3 mostra os dados termodinâmicos para os componentes envolvidos e o intervalo de temperatura (CHASE et al., 1985).

Tabela IV.3: Dados termodinâmicos utilizados para calcular o calor de aquecimento

Componente	Índices para entalpia de aquecimento					
	A	B	C	D (cal/mol)	ΔH fusão (Kcal/mol)	ΔH_0 (kcal/mol)
Fe ₂ O ₃	23,49	9,3	3,55	-9.021	3,6	-159,7
FeO	11,66	1	0,67	-3.790	7,4	-63,2
CaO	11,67	0,54	1,48	-4.051	19,0	-151,8
SiO ₂	13,38	1,84	3,45	-5.310	3,6	-
MgO	10,18	0,87	1,48	-3.609	18,6	-
Na ₂ O	15,7	2,7	0	-4.921	-	-
MnO	11,11	0,97	0,88	-3.694	13,0	-
Al ₂ O ₃	27,49	1,41	8,38	-11.132	28,3	-
H ₂ O	18,04	0	0	-5.379	-	-57,8
CO ₂	10,57	1,05	2,06	-3.936	-	-94,1
CO	6,79	0,49	0,11	-2.105	-	-26,4

Algumas premissas foram estabelecidas para que o balanço de massa e energia fosse estimado:

- Banho e escória atingem a temperatura de 1600°C (1873K);
- As possíveis reações de re-oxidação do ferro e de seus óxidos foram desconsideradas;
- O efeito das substâncias com menos de 1% na composição dos briquetes foi desconsiderado, exceto o Al₂O₃ e o MgO;
- A soma das massas em base seca equivale a 74,73%, o restante da massa foi atribuído ao oxigênio dos óxidos de ferro, obtendo-se assim uma relação molar O/Fe de 1,38;
- A relação dos óxidos de ferro foi definida pela proporção que respeita a relação molar O/Fe, o que indica aproximadamente 76% de hematita (Fe³⁺) e 24% de wustita (Fe²⁺). A magnetita detectada na difração de raios-x foi considerada um espinélio destes óxidos;

- f) Todo o zinco foi considerado como franklinita, indicada na difração de raios-x, a massa representa 2,38%;
- g) O carbono não se decompõe como produto do ligante orgânico e da calcinação da calcita, sofre reação de *Boudouard* e age na redução dos óxidos de ferro;
- h) A cal (CaO) está distribuída no briquete como calcita e na forma do composto hidratado. A proporção dos dois compostos foi avaliada através da termogravimetria.

De posse das massas dos constituintes, o número de mols das espécies químicas foi calculado. As entalpias de aquecimento, fusão e as reações químicas associadas ao aquecimento do briquete até 1600°C foram consideradas, conforme indicado na Tabela IV.4. Os aquecimentos dos compostos $ZnFe_2O_4$ e K_2O não foram considerados.

Tabela IV.4: Reações químicas consideradas no aquecimento dos briquetes até 1600°C

$CaO \cdot H_2O \rightarrow CaO + H_2O$	Decomposição da cal hidratada
$CaO \cdot CO_2 \rightarrow CaO + CO_2$	Decomposição da calcita
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Boudouard (gaseificação do carbono)
$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$	Redução da hematita para wustita
$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$	Redução da wustita para ferro metálico

A reação de Boudouard é uma reação de oxirredução de uma mistura em equilíbrio de monóxido e dióxido de carbono em uma determinada temperatura. Esta reação ocorre nos processos de redução dos óxidos de ferro quando esta redução é realizada à base de fontes de carbono, como o coque e o carvão mineral.

Para que o cálculo do poder refrigerante da pelota e do sinter fosse possível, considerou-se a composição química dos refrigerantes de acordo com (FLORES et al., 2021). A composição química está descrita na Tabela IV.5.

Tabela IV.5: Análise química do sinter e da pelota de acordo com a referência (% massa)

	Fe(t)	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	Na ₂ O	K ₂ O
Pelota	63,25	0,22	1,81	5,13	1,11	0,68	0,05	0,01	0,02
Sinter	57,60	6,05	8,66	5,66	1,48	1,48	0,05	0,01	0,04

4.4 Impacto Ambiental

O uso de briquetes produzidos a partir do pó de aciaria possui um viés ambiental relacionado à economia circular. Além disso, a mudança nas emissões de carbono dos processos siderúrgicos também pode ser estimada. Esta mudança ocorrerá pela alteração da matéria-prima utilizada no processo, ou seja, pela substituição dos refrigerantes usuais, sinter e pelota, pelo briquete.

Briquetes produzidos utilizando-se coprodutos como matéria-prima possuem impacto direto no uso de matérias-primas. Considerando um processo de produção de aço em usinas integradas, quando o consumo de sinter é reduzido, o uso de sinter feed, finos de coque, dolomita, cal e outras matérias-primas em sua produção também é reduzido porque a produção de sinter pode diminuir. Essa alteração de demanda também tem impacto nas emissões de escopo 3, nas categorias 1 e 4.

As mesmas mudanças seriam observadas quando a pelota é substituída, mas o maior impacto está relacionado às emissões de escopo 3, mais especificamente, na categoria 1, já que a pelota não é produzida na planta em estudo. A produção de pelotas possui um grande impacto nas emissões de escopo 3 porque é um processo com alto consumo energético.

A seguir, são descritas as metodologias aplicadas para estimar o impacto da economia circular e nas emissões de CO₂ devido ao uso de briquetes em substituição ao sinter e a pelota como refrigerantes no conversor LD.

4.4.1 Economia Circular: Redução no Consumo de Matérias-Primas

Neste estudo, propõe-se a substituição do sinter e da pelota pelo briquete na função de refrigerante no convertedor LD. Os briquetes poderiam ainda substituir a sucata, porém esta substituição seria mais complexa no que se refere ao processo de adição. Os cálculos de redução do consumo de matérias-primas foram realizados considerando o impacto da substituição do sinter e da pelota, conforme ilustrado na Figura 4.8.

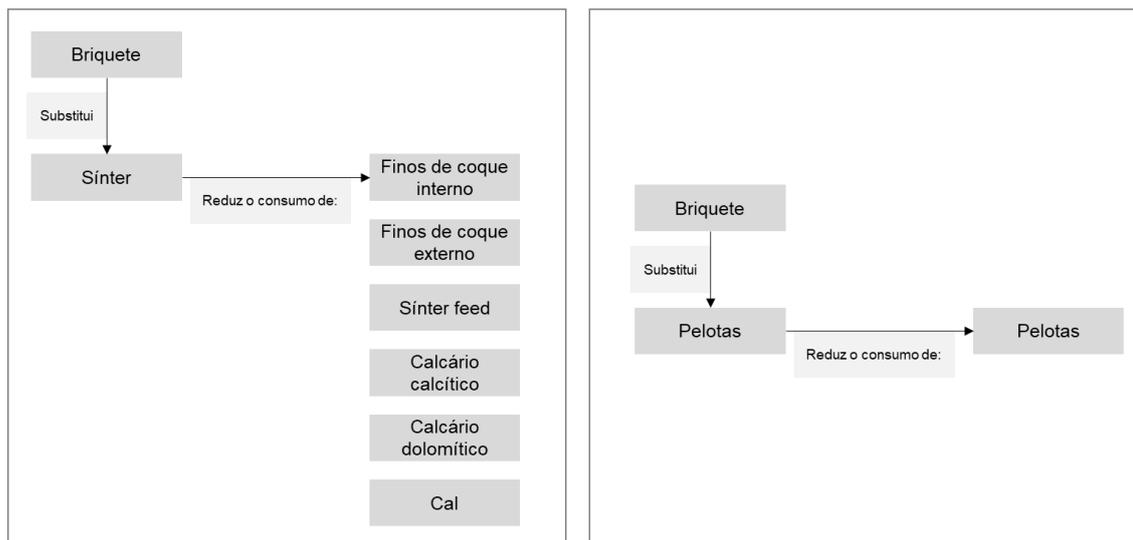


Figura 4.8: Diagrama para o impacto sobre o consumo de matérias-primas devido a substituição do sinter e da pelota

Para calcular a quantidade de matéria-prima reduzida pela substituição dos refrigerantes, utilizou-se os valores de consumo específico de cada material, os valores para a relação entre briquete e pelota e entre briquete e sinter foram baseados no balanço térmico e na demanda de matéria-prima da planta em 2021.

A Tabela V.11 mostra os valores utilizados para estes cálculos, que se basearam na proporção entre briquetes, pelota e sinter obtida através do balanço térmico. A redução da demanda de matéria-prima foi baseada nos consumos reais de uma planta siderúrgica em 2021.

Para complementar os cálculos, o uso de pelota e sinter como refrigerantes também foi considerado. Esses dados são provenientes da usina considerada no estudo. A equação (4.7) mostra os dados relacionados para obter a quantidade necessária de briquetes para substituir o sinter e a pelota.

Volume de briquetes (t briquete)

$$= \text{Consumo anual de refrigerante (t pelotas ou sinter)} \cdot \text{Consumo específico} \left(\frac{t \text{ briquete}}{t \text{ pelotas ou sinter}} \right)$$

(4.7)

Seguindo estas informações, também foi possível estimar a redução na demanda de matérias-primas em consequência da substituição do sinter utilizado como refrigerante. Esta estimativa também poderia ser realizada para a pelota, porém, como são produzidas por um terceiro, este estudo considera apenas o impacto direto no uso de matéria-prima. Neste caso, as

pelotas são consideradas como uma matéria-prima. Sendo assim, para estimar a redução no consumo de matérias-primas, a quantidade de sínter consumida como refrigerante no convertedor LD foi relacionada ao consumo específico de matérias-primas, conforme apresentado na equação (4.8).

$$\begin{aligned} & \text{Quantidade de matéria prima (t matéria prima)} \\ & = \text{Consumo anual de sínter na aciaria (t sinter)} \cdot \text{Consumo específico} \left(\frac{\text{t matéria prima}}{\text{t sínter}} \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Esta equação foi replicada para cada uma das matérias-primas consumidas na produção do sínter. Estes valores representam a massa de matéria-prima que não seria mais consumido caso o sínter não fosse mais consumido como refrigerante.

Existe ainda uma possível redução da demanda de cal na aciaria devido ao percentual de CaO nos briquetes. Esta estimativa foi realizada através da massa de briquetes necessária para substituir cada um dos refrigerantes e do percentual de CaO, em massa, na composição do briquete. Esta relação é definida pela equação (4.9).

$$\text{Massa de Cal (t)} = \% \text{ CaO} \times \text{Massa de briquete (t)} \quad (4.9)$$

A redução deste consumo direto de cal pode acarretar em redução de custos e de manuseio de material, otimizando o tempo de produção.

4.4.2 Emissões de Gases de Efeito Estufa

A mudança nas emissões diretas de carbono depende da redução no consumo de sínter ou pelota, do aumento do consumo de briquetes e da redução na demanda de todas as matérias-primas relacionadas à produção de sínter. Sendo assim, a estimativa das emissões de dióxido de carbono foi realizada por uma comparação entre uma linha de base, referente ao ano de 2021, e um segundo e terceiro cenários em que a pelota e o sínter são completamente substituídos pelos briquetes. Para fazer esta comparação, dois balanços de massa foram realizados para estimar as emissões de carbono em cada um dos casos.

O balanço de carbono para estimar as emissões de dióxido de carbono segue a equação (4.10). A diferença entre o carbono de entrada e a soma do carbono contido em cada produto resulta no carbono emitido para a atmosfera. Este valor, obtido em toneladas de carbono, é

convertido a dióxido de carbono pela relação entre a quantidade de carbono, em gramas, em um mol de dióxido de carbono, através das massas molares.

$$\sum C_{entrada} - \sum C_{saída} = 0$$

$$\sum C_{entrada} - \left(\sum C_{saída} + C_{nas emissões de CO_2} \right) = 0$$

$$C_{nas emissões de CO_2} = \sum C_{entrada} - \sum C_{saída}$$

$$Emissões de CO_2 = \left(\sum_{x=1}^n (\text{massa seca}_{entrada_x} \cdot \%C_{entrada_x}) \right) - \left(\sum_{y=1}^m (\text{massa seca}_{saída_y} \cdot \%C_{saída_y}) \right) \cdot \frac{MM_{CO_2}}{MM_C}$$

(4.10)

A Tabela V.11 contém os dados de consumos específicos de cada matéria-prima empregada na produção de aço e de sinter desta planta siderúrgica. Para estimar os impactos indiretos nas emissões de carbono, as emissões relacionadas à produção e ao transporte da quantidade de pelota consumida no convertedor LD foram estimadas como uma linha de base. Em seguida os mesmos cálculos foram realizados para a produção e transporte de briquetes para que fosse possível a comparação dos diferentes cenários. A metodologia de estimativa de impacto nas emissões de gases de efeito estufa foi baseada nas diretrizes para “*Iron and Steel*” do Protocolo de Gases de Efeito Estufa (Greenhouse Gas Protocol), disponível no Anexo I deste trabalho.

As emissões indiretas de carbono estão relacionadas ao transporte e fabricação das pelotas pelo fornecedor. As emissões são contabilizadas no escopo 3, nas categorias 1 – Bens e Serviços Comprados e 4 – Transporte e Distribuição (*upstream*), respectivamente (GHG PROTOCOL, 2017). O sinter não foi incluído no escopo 3 porque é produzido internamente e todas as emissões relacionadas a este processo são diretas e foram estimadas no escopo 1.

Os cálculos para estimar o Escopo 3 – Categoria 1 dependem do fator de emissão do fornecedor de pelota, fornecido em toneladas de CO₂ por tonelada de pelota (tCO₂/t pelota). Neste trabalho o fator que inclui as emissões de transporte foi considerado de 0,097tCO₂/t pelota.

Como o transporte das pelotas é feito por via ferroviária, as emissões foram relacionadas à distância entre o fornecedor e o cliente e ainda à massa de pelotas transportada em um determinado período. Neste estudo, a informação da concessionária responsável pelo trecho

da ferrovia também foi necessária. Neste trabalho, os cálculos foram baseados no transporte de pelotas entre Minas Gerais e o Rio de Janeiro, onde a concessionária responsável é a MRS e a distância entre os pontos é de, aproximadamente, 650 quilômetros (ANTF, 2022). A quantidade de pelota considerada foi a massa total consumido no convertedor LD como refrigerante em 2021, descrito na Tabela V.11. A metodologia do Protocolo de Gases de Efeito Estufa para estimar as emissões de carbono foi baseada na equação (4.11) e na equação (4.12), as mesmas utilizadas para estimar a quantidade de óxido nitroso e metano, utilizando-se seus respectivos fatores de emissão.

$$\text{Distância } x \text{ massa (tku)} = \text{Distância total (km)} \times \text{Quantidade total transportada (t)} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \text{Emissões de CO}_2 \text{ referentes ao transporte (t CO}_2\text{)} \\ = \frac{\text{Fator de emissão (kg CO}_2\text{/tku)} \times \text{distância } x \text{ massa (tku)}}{1000} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Estes fatores de emissão são fornecidos pela Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT) para cada concessionária. Neste caso, os valores correspondentes à MRS Logística são 0,0122kg CO₂/tku; 0,0000008kg CH₄/tku and 0,00000010kg N₂O/tku (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS; ESCOLA DE ADMINISTRAÇÃO DE EMPRESAS DE SÃO PAULO, 2022).

O fator de emissão para a produção de briquetes não está disponível, mas pode ser estimado como um percentual do fator de emissão para a produção de pelotas. O processo de pelotização envolve moagem, espessamento, filtragem, prensagem, mistura, pelotização, queima e peneiramento. É importante considerar que a queima ocorre em temperaturas próximas a 1300°C. A briquetagem possui apenas a mistura, briquetagem, secagem e peneiramento, a secagem ocorre em temperaturas bem inferiores à temperatura de queima das pelotas, aproximadamente 200°C, conforme mencionado na Tabela III.6.

Por estas diferenças, o fator de emissão para a produção de briquetes foi considerado como 60% do fator de emissão da pelotização. Este valor é conservador, já que a temperatura é mais baixa e a briquetagem possui menos passos de produção. O valor estimado neste estudo, obtido através do fator de emissão para pelotas, foi de 0,056tCO₂/ t briquete.

No caso dos briquetes, o transporte é feito por via rodoviária e as emissões de carbono foram estimadas com base no volume de combustível consumido, em litros. Como os caminhões são movidos à diesel e parte do diesel comercial brasileiro é composta de biodiesel, esta consideração foi feita na estimativa destas emissões.

As equações (4.13) e (4.14) mostram como as emissões relacionadas ao transporte de briquetes foram calculadas. Os mesmos cálculos foram aplicados às emissões biogênicas, advindas do biodiesel, às emissões de metano e de óxido nitroso, de acordo com seus respectivos fatores de emissão.

Metano e óxido nitroso estão sempre associados às emissões de carbono devido a combustão. Nestes casos, o fator de emissão é obtido através de dióxido de carbono equivalente (CO_{2e}) e a conversão é baseada no *Assessment Report 4 (AR4)*, de 2007, em que os Potenciais de Aquecimento Global associados são CH₄ = 25 e N₂O = 298. Isto significa que o metano é 25 vezes mais relevante ao aquecimento global que o dióxido de carbono e o óxido nitroso é 298 vezes mais relevante que o dióxido de carbono.

De acordo com o Programa Brasileiro GHG Protocol, os caminhões possuem eficiência de 3,4 quilômetros por litro, este dado vem do Ministério de Meio Ambiente do Brasil (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS; WORLD RESOURCES INSTITUTE, 2008).

$$\text{Consumo de combustível (litros)} = \text{Eficiência do caminhão (km/l)} \times \text{Distância total (km)} \quad (4.13)$$

Emissões fósseis referentes ao transporte (t CO₂)

$$= \frac{\text{Fator de emissão (kg CO}_2\text{/l)} \times \text{Consumo de combustível (litros)}}{1000} \quad (4.14)$$

Os fatores de emissão para o diesel e o biodiesel estão na Tabela IV.6, estimados através do Balanço Energético Nacional do Brasil de 2021 (MATOS; LOUREIRO; SOARES, 2021). Em 2021, a média de biodiesel no diesel comercial foi de 11%, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo do Brasil (“Despacho do Presidente da República - Percentual de Biodiesel no Diesel”, 2021).

Tabela IV.6: Fatores de emissão para o diesel e o biodiesel

	kgCO ₂ / litro	kgCH ₄ / litro	kgN ₂ O/ litro
Diesel	2,603	0,0001	0,00014
Biodiesel (B100)	2,431	0,0003	0,00002

A maior distância entre o fornecedor de briquetes e o consumidor é de 6,3 quilômetros. Neste caso, a distância considerada foi de 12,6 quilômetros, considerando o trajeto de ida e de retorno do caminhão, já que a matéria-prima para a produção dos briquetes sai da planta siderúrgica para o produtor de briquetes.

O transporte do pó de aciaria foi considerado na Categoria 9 – Transporte e Distribuição (*downstream*) (GHG PROTOCOL, 2017), porém os cálculos foram realizados da mesma forma que os cálculos da Categoria 4. A única diferença é que, neste caso, o material está saindo da planta, então é considerado um transporte *downstream*. A Figura 4.9 mostra um resumo esquemático das categorias de escopo 3 abordadas neste estudo.



Figura 4.9: Diagrama esquemático das categorias 1, 4 e 9 do escopo 3 na pelotização, sinterização e briquetagem

A Tabela IV.7 mostra um resumo dos efeitos esperados pela substituição dos refrigerantes nas emissões de carbono, divididas por escopo e categoria. A redução no consumo de matérias-primas é diferente nos casos da pelota e do sinter, uma vez que na substituição da pelota o impacto é direto e no caso do sinter se refere às matérias-primas consumidas na sua produção. O mesmo se aplica às categorias 1 e 4 do escopo 3.

Tabela IV.7: Resumo dos efeitos da substituição dos refrigerantes nas emissões de carbono

		Pelota	Sínter	
Escopo 1		Aumento no consumo de briquetes	x	x
		Redução no consumo de matérias primas	x	x
		Redução na produção interna		x
Escopo 3	Categoria 1	Redução na extração e/ou produção de matérias primas	x	x
		Aumento na produção de briquetes	x	x
	Categoria 4	Redução no transporte de matérias primas	x	x
		Transporte de briquetes do fornecedor ao cliente	x	x
	Categoria 7	Transporte do pó de aciaria para a planta de briquetagem	x	x

É importante ressaltar que neste caso particular as emissões de escopo 2 não foram consideradas porque a planta siderúrgica em estudo possui uma usina termoelétrica própria que gera energia elétrica utilizando os gases e vapores de processo. Como sua autoprodução é suficiente para suprir a demanda da planta, as emissões de escopo 2 são relatadas como zero, seguindo as diretrizes do Programa Brasileiro GHG Protocol “Independente da organização inventariante (OI) consumir energia da rede por eventual diminuição da autoprodução, o que deve ser considerado para a quantificação de emissões de gases de efeito estufa (GEE) é o balanço anual da geração de energia. Assim, caso o balanço anual seja zero ou positivo (ou seja, que a geração de energia da OI seja igual ou excedente ao seu consumo), não há necessidade de fazer estimativas de emissão quanto ao consumo de energia elétrica.” (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS, 2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios Experimentais

5.1.1 Ensaio de Absorção de Umidade

Os resultados de absorção de umidade da atmosfera em diferentes intervalos de tempo, para os três aglomerados, estão ilustrados na Figura 5.1. Os dados de absorção de umidade para os briquetes estão relacionados na Tabela V.1.

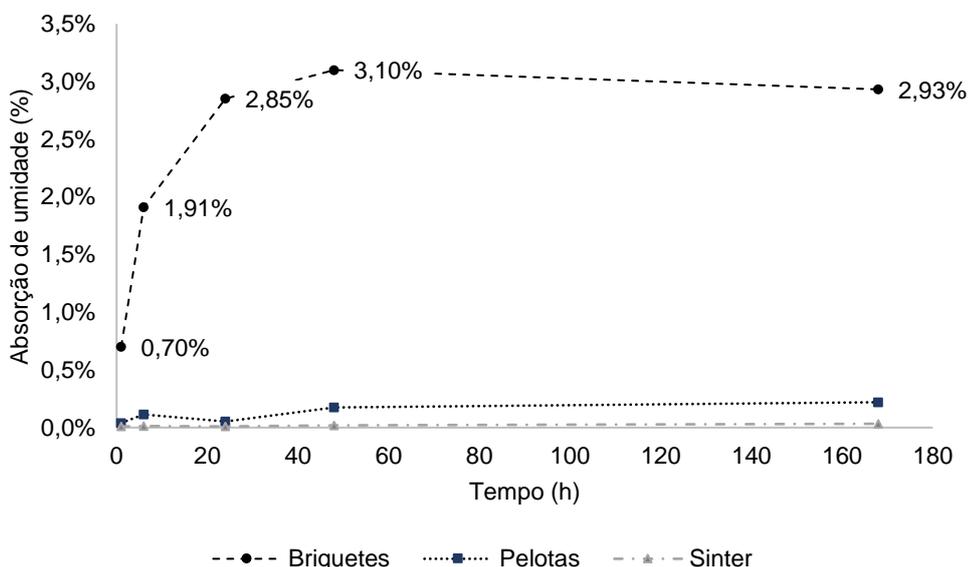


Figura 5.1: Resultados de absorção de umidade para os briquetes, pelota e sinter

Observa-se, a partir da Figura 5.1, que os briquetes apresentaram uma maior absorção de umidade que a pelota e o sinter.

Tabela V.1: Resultados de absorção de umidade em função do tempo e seus desvios padrões

Tempo (h)	1	6	24	48	168
Absorção de umidade (%)	(0,70±0,04)	(1,91±0,12)	(2,85±0,20)	(3,10±0,22)	(2,93±0,16)

A absorção de umidade dos briquetes ocorre de forma progressiva nas primeiras 24 horas e após este período não são observadas mudanças significativas quando se considera o desvio padrão dos resultados. Os resultados para a pelota e o sinter mostram que o aumento de massa destes aglomerados é relativamente baixo, com valores respectivos de 0,22% e 0,03%.

A higroscopicidade dos briquetes está associada à sua composição, superfície e porosidade. A presença de cal contribui para a absorção de umidade e este dado é importante para avaliar

as possíveis mudanças na qualidade dos briquetes causadas pelas condições de armazenamento.

A absorção de umidade também foi avaliada através da submersão dos aglomerados em água, condição mais intensa que a exposição à atmosfera. A Figura 5.2 mostra as amostras de briquetes submersas em água.



Figura 5.2: Briquetes submersos em água

O principal objetivo deste ensaio foi avaliar a degradação dos aglomerados quando armazenados em ambientes externos. Os resultados podem ser observados na Figura 5.3.

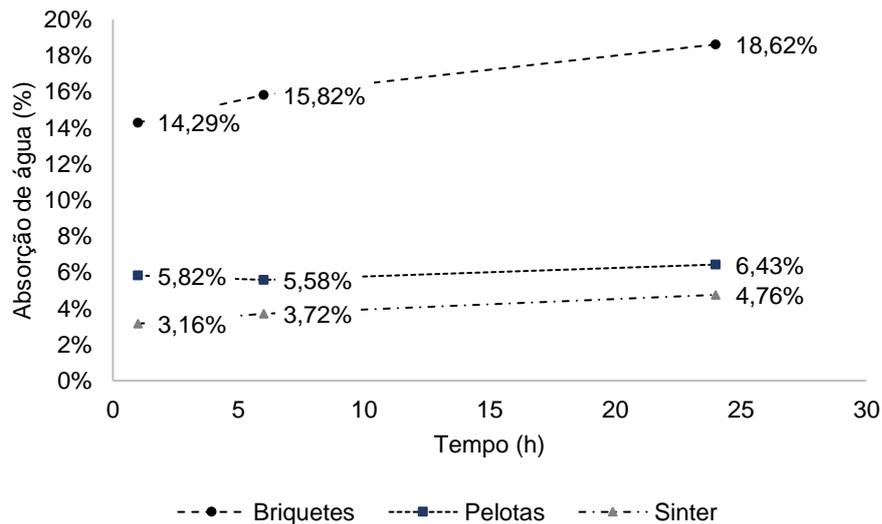


Figura 5.3: Absorção de umidade dos aglomerados quando submersos em água.

Assim como na absorção de umidade da atmosfera, os briquetes apresentaram um percentual de absorção de umidade mais elevado que os demais aglomerados quando submersos em água. A massa dos briquetes aumentou de forma progressiva quando submersos em água, já a pelota e o sinter possuem um comportamento constante após 1 h de submersão.

Os briquetes possuem fases de elevada higroscopicidade, o que justifica a sua maior absorção de umidade em comparação a pelota e o sinter. Elevados níveis de absorção de umidade impactam na degradação do aglomerado durante o transporte, manuseio e armazenamento, resultando na desintegração e geração de finos. Além disso, a absorção de água pode favorecer o aumento de gás hidrogênio (H_2) nos gases gerados durante o processamento de carga no convertedor LD, devido às reações entre vapor d'água e os gases monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2). Tais reações podem acarretar em interrupções de sopro nas aciarias com sistemas de controle mais modernos, ou ainda acidentes graves. O aumento da massa do aglomerado pela absorção de água também pode ocasionar um menor rendimento no decorrer da sua utilização no convertedor.

A Figura 5.4 mostra a degradação dos briquetes após 24h de submersão. A degradação do aglomerado e a conseqüente geração de finos reduzem o rendimento e podem causar sobrecarga no sistema de despoeiramento.



Figura 5.4: Geração de finos dos briquetes após a absorção de água.

Observou-se também uma mudança na coloração da água após o ensaio de absorção de submersão por 24h. Para verificar a presença dos sólidos dissolvidos na água, responsáveis por essa coloração, realizou-se a secagem do líquido. A coloração da água e o sólido obtido após a secagem podem ser observados na Figura 5.5.



Figura 5.5: Coloração da água após o ensaio de submersão e sólido dissolvido.

O material apresentava um aspecto viscoso, com coloração escura, indicando a possível presença de ligantes. O sólido obtido foi submetido à perda ao fogo a 1000°C e apresentou perda de massa de 94,6%, sugerindo que a maior parte do composto é formada pelo ligante orgânico usado no briquete.

5.1.2 Avaliação da Resistência Mecânica

a) Resistência a Queda (*Shatter Test*)

Este teste avaliou a degradação dos aglomerados e geração de finos após quedas sucessivas. A Tabela V.2 mostra os resultados médios obtidos para os três aglomerados.

Tabela V.2: Índice de queda para os três aglomerados

Índice de Queda Médio (%)		
Briquetes	Pelota	Sínter
(92,96±1,73)	(95,89±1,64)	(83,14±3,91)

Os briquetes apresentaram índice de queda mais elevado que o do sínter, porém mais baixo que o da pelota. De acordo com a literatura, (HONORATO, 2005) e os dados industriais, o índice de queda é adequado quando é maior que 89%. Este valor é considerado aceitável quando o aglomerado é aplicado em altos-fornos, porém não há indicações de índice de queda para aplicações em convertedores LD. Comparando os resultados, é possível afirmar que os briquetes possuem o índice de queda próximo ao dos demais aglomerados usualmente aplicados como refrigerantes no convertedor. A Figura 5.6, a Figura 5.7 e a Figura 5.8 correspondem, respectivamente, as amostras de briquete, pelota e sínter antes e após o ensaio.



Figura 5.6: Amostra de briquetes submetida ao teste de queda (a), massa retida (b), massa menor que 10mm (c)



Figura 5.7: Amostra de pelotas submetida ao teste de queda (d), massa retida (e), massa menor que 10mm (f)



Figura 5.8: Amostra de sinter submetida ao teste de queda (g), massa retida (h), massa menor que 10mm (i)

É possível observar a diferença entre a quantidade de material menor que 10mm nos tamanhos das amostras após os ensaios, conforme as figuras (c), (f) e (i).

b) Ensaios de Tamboramento e Abrasão

Estes ensaios foram importantes na determinação da resistência mecânica relacionada a impactos e à abrasão para a avaliação de possível degradação durante o transporte e manuseio. A Tabela V.3 mostra os resultados obtidos para os três aglomerados.

Tabela V.3: Resultados de tamboramento e abrasão para os três aglomerados

	Índice de Tamboramento Médio (%)	Índice de Abrasão Médio (%)
Briquete	(65,88±1,40)	(30,77±2,38)
Pelota	(97,45±0,55)	(2,08±1,32)
Sínter	(76,14±1,35)	(4,48±0,41)

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que os briquetes possuem índice de tamboramento consideravelmente inferior à pelota e inferior ao sínter. Esses resultados inferem que os briquetes possuem uma maior tendência à degradação devido ao impacto, as quais podem ser associadas às condições de transporte e manuseio ou ainda às pequenas quedas que ocorrem na logística e uso dos refrigerantes.

As ligações entre as partículas dos briquetes são mais fracas que àquelas presentes na pelota e no sínter porque os briquetes não passam por tratamentos em alta temperatura após o processo de aglomeração, característica que pode estar associada a menor índice de tamboramento dos briquetes.

Em relação ao índice de abrasão, os briquetes possuem uma tendência à geração de finos muito mais elevada que a pelota e o sínter. Este índice está relacionado à abrasão entre o próprio aglomerado ou outras superfícies durante o transporte. Estes briquetes foram produzidos utilizando partículas de baixa granulometria, os pós fino e grosso de aciaria. Pela ausência de um tratamento térmico, este aglomerado é muito mais susceptível à degradação, além disso, os briquetes apresentam um elevado desvio padrão para este resultado, aproximadamente 8%, o que é um indicativo da heterogeneidade química e estrutural dos briquetes.

5.1.3 Comportamento em Altas Temperaturas

a) Análise de Termogravimetria

A curva termogravimétrica de aquecimento do briquete em atmosfera inerte é apresentada na Figura 5.9. A derivada da curva de perda de massa foi calculada para que as informações de perda de massa fossem mais claras e é mostrada na Figura 5.9.

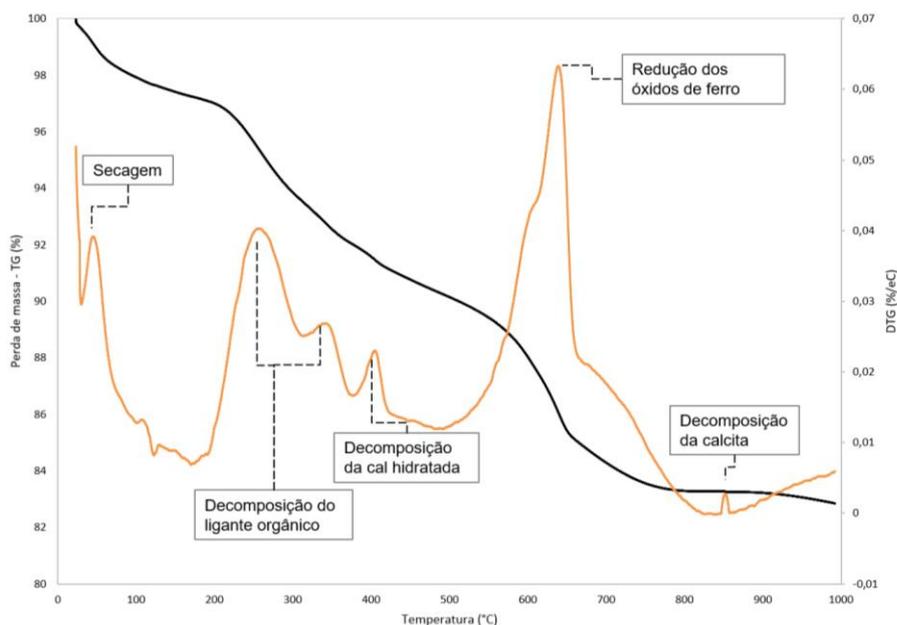


Figura 5.9: Curvas de perda de massa (TG) e derivada (DTG) do briquete em estudo

Até 200°C a perda de massa da amostra está relacionada exclusivamente à secagem e corresponde a cerca de 3,0% em massa. Conforme apontado na Figura 5.9, dois picos de perda de massa foram identificados a 250 e 350°C. A perda de massa nessa faixa de temperatura, equivalente a 3% da massa, sugere a decomposição do ligante orgânico.

Em temperaturas próximas a 400°C observou-se um novo pico, correspondente a cerca de 4% de perda de massa. CARDOSO et al., (2009) investigaram a decomposição da cal hidratada por termogravimetria e apontaram que a perda da água de hidratação da cal se inicia em torno desta temperatura e se estende até 550°C. Como o briquete foi produzido com cal livre em sua composição, em grande parte vinda do pó de aciaria, a perda de massa identificada nessa faixa de temperatura pode ser relacionada à decomposição da cal hidratada.

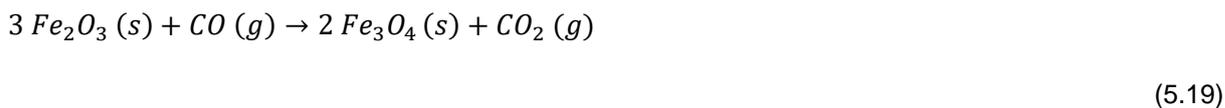
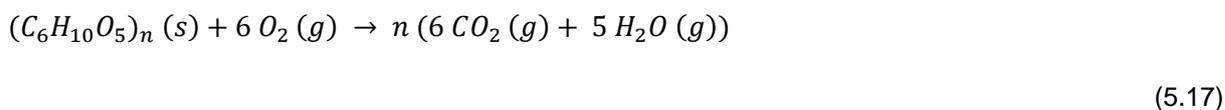
Com o aumento da temperatura, observou-se a presença de picos sobrepostos entre 500 e 800°C. Devido a presença de ferro e carbono no briquete, estes picos podem estar

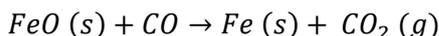
relacionados às reações de autorredução dos óxidos de ferro. De acordo com (WENDEL et al., 2020), a redução da magnetita para wustita ocorre na faixa de temperatura entre 500 e 700°C e de wustita para ferro metálico na faixa entre 800 e 1000°C. A perda de massa correspondente às reações entre carbono e oxigênio somam cerca de 3,8%.

Por volta de 850°C observou-se um pico isolado de perda de massa, que pode ser associado à decomposição da calcita, conforme indicado pela literatura (KARUNADASA et al., 2019). A partir dos valores de perda de massa indicados, considerando que a cal se distribui entre cal hidratada e calcita, estima-se que cerca de 73,5% da massa de CaO está na forma de Ca(OH)₂ e 26,5% na forma de CaCO₃.

Desta forma, é possível observar que o briquete passa por quatro eventos principais entre 25 e 1000°C: perda de umidade, decomposição do amido, da cal hidratada e da calcita e redução dos óxidos.

Considerando as condições de processo no convertedor LD, os briquetes passam da temperatura ambiente para 1000°C em poucos instantes, sendo assim, os eventos observados na curva TG ocorrem em um curto período de tempo. As reações químicas que devem estar envolvidas nestes eventos estão descritas a seguir.





(5.21)

A maior parte das reações têm gases como produto, que podem causar um aumento súbito de volume de gases no seu interior, fragilizando a estrutura do briquete e causando sua desintegração. A Tabela V.4 resume os resultados obtidos para os experimentos de perda de massa.

Tabela V.4: Resumo dos resultados obtidos para os experimentos de perda de massa

Evento	Perda teórica de massa (%)	Perda de massa no forno mufla (%)	Perda de massa na termogravimetria (%)
Perda de umidade	3,5%	3,54%	3,9%
Decomposição do amido	3%	-	-
Decomposição da cal hidratada	3,92%	5,98% (inclui a decomposição do amido e da cal)	5,3% (inclui a decomposição do amido e da cal)
Decomposição parcial do cimento	0,36%	-	-
Redução dos óxidos de ferro	4,41%	5,03% (inclui a decomposição parcial do cimento e a redução dos óxidos de ferro)	7,4% (inclui a decomposição parcial do cimento e a redução dos óxidos de ferro)
Total	15,19%	14,55%	16,6%

b) Ensaios de Aquecimento Rápido Interrompidos

Os resultados de perda de massa e teor de carbono dos briquetes após a realização dos ensaios de aquecimento rápido em atmosfera oxidante, interrompidos nas temperaturas de

400, 700 e 1000°C, estão na Figura 5.10. A perda total de massa até a temperatura de 1000°C foi de 14,55% e o percentual de carbono foi reduzido de 5,0% para 0,6%.

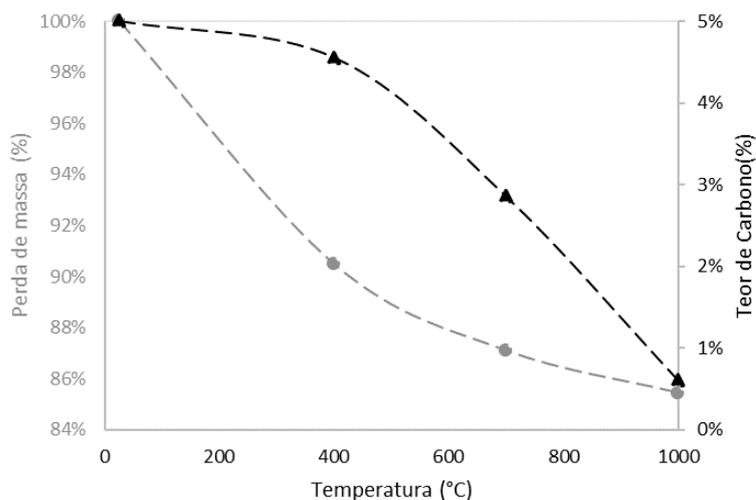


Figura 5.10: Perda de massa e teor de carbono dos briquetes tratados termicamente em forno mufla a 400°C, 700°C e 1000°C

Partindo da condição 'como recebido', o briquete apresentou uma perda de massa de 9,5% até a temperatura de 400°C, enquanto que o carbono se manteve praticamente constante, reduzindo de 5 para cerca de 4,6%. Nesta faixa de temperatura acredita-se que ocorre a secagem, a decomposição do ligante orgânico e o início da desidratação da cal, justificando a significativa perda de massa, mas ligeira redução do percentual de carbono.

Entre 400°C e 700°C, a perda de massa de 3,4% suporta a hipótese de que ocorre a redução dos óxidos de ferro nessa faixa de temperatura, já que a redução libera carbono e oxigênio na forma de gases. Sabendo-se que o percentual de carbono reduz em 1,7%, esperava-se uma perda de massa de 3,97%, considerando o monóxido de carbono como produto, valor próximo àquele obtido experimentalmente.

Por fim, entre 700°C e 1000°C o material perde 1,7% de massa e o percentual de carbono passa a representar apenas 0,6% da composição química. Esta redução no percentual de carbono deve estar relacionada à calcinação da calcita, liberando dióxido de carbono, e à continuidade das reações de redução.

As diferenças observadas entre a perda de massa obtida em termobalança e os ensaios realizados em forno tipo mufla está possivelmente relacionada à diferença entre as atmosferas mantidas em cada um dos ensaios. Enquanto os ensaios de termobalança foram realizados sob atmosfera inerte, no forno tipo mufla a atmosfera foi mantida sob ar ambiente durante o

aquecimento e resfriamento das amostras, o que pode favorecer a re-oxidação dos óxidos de ferro.

De toda forma, os ensaios de termogravimetria demonstraram as variações de massa associadas às diferentes etapas de aquecimento e os ensaios em forno mufla permitiram que as amostras para a caracterização fossem obtidas. As amostras foram obtidas em condições oxidantes que representam as condições observadas nos convertedores LD.

A Tabela V.5 mostra a composição química das amostras após serem submetidas a diferentes temperaturas, que foi normalizada para efeito comparativo e para verificar a escória formada pelos principais constituintes. Já a Figura 5.11 mostra a evolução da composição química dos principais constituintes dos briquetes nas temperaturas em estudo, para que fosse realizada uma estimativa da composição da escória formada.

Tabela V.5: Análise química via FRX dos briquetes nas diferentes condições de temperatura (%)

Amostra	Fe	CaO	SiO ₂	C	MgO	Zn	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃	Cl	Co ₃ O ₄	S	P ₂ O ₅	TiO ₂	PPC
Como recebido	44,1	20,2	8,1	6,1	5,9	1,3	1,5	1,4	0,7	0,6	0,6	0,5	0,1	0,1	0,1	7,0
400°C	47,9	19,7	10,3	5,4	5,5	1,0	1,5	1,5	0,8	1,9	0,7	0,5	0,2	0,2	0,1	7,1
700C	46,6	21,5	10,6	3,6	7,4	1,3	1,8	2,5	0,8	1,9	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	3,2
1000°C	50,9	22,1	10,1	0,8	6,8	1,5	1,9	2,6	0,8	1,4	0,8	0,5	0,1	0,1	0,1	0,0

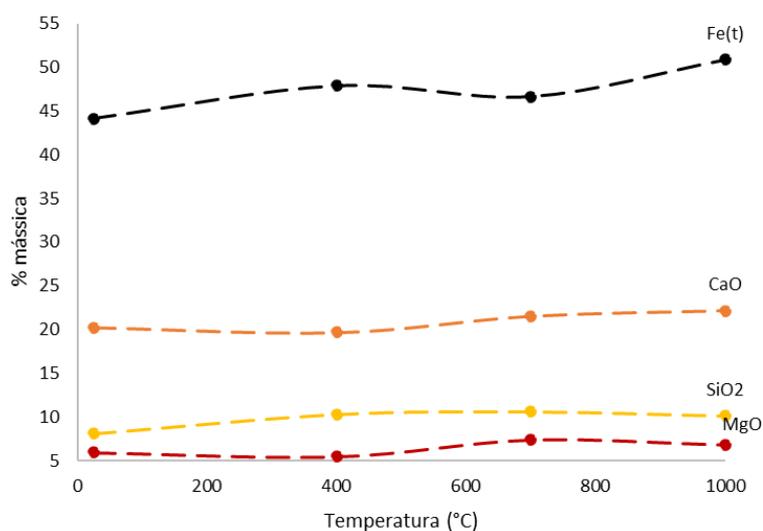


Figura 5.11: Quantidade de Fe, CaO, SiO₂ e MgO nos briquetes em cada condição de temperatura

Observou-se um ligeiro aumento do percentual de todos constituintes com o aumento de temperatura, exceto do carbono. Este efeito é esperado, já que o material passa por perdas de massa sequenciais com o aumento da temperatura, portanto, os compostos restantes passam a representar um valor maior na composição do material. CaO e SiO₂ apresentaram um aumento de aproximadamente 2% em massa, já o MgO apresentou um aumento próximo a 1% na faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C.

Este resultado é coerente, já que estes compostos são estáveis até temperaturas de, no mínimo, 1500°C e são ainda formadores de escória. O comportamento apresentado pelo ferro é similar, porém, o aumento do percentual em massa é de cerca de 6,5% a 1000°C o que indica que fenômenos mais relevantes ocorrem com este elemento, o que fortalece a hipótese de redução dos seus óxidos durante o aquecimento. Os dados ligeiramente fora da linha de tendência obtidos para a amostra tratada a 400°C estão provavelmente relacionados a desvios experimentais.

A partir dos componentes majoritários indicados pela análise química e do fato de que acima de 1000°C não devem ocorrer maiores alterações na composição do briquete, foi realizada a análise do efeito desse refrigerante sobre a escória formada a partir de um diagrama ternário empregado no refino primário dos aços a 1600°C.

Para isso, normalizou-se os óxidos majoritários para 100% e considerou-se que todo o ferro está na forma de FeO, gerando uma escória (simplificada) com cerca de 62% de FeO, 26% de CaO e 12% de SiO₂. Posicionando essa escória nesse diagrama, observou-se que a sua composição favorece a dissolução da cal, uma vez que se encontra fora do campo de formação do ortossilicato de cálcio.

Ainda, a elevada atividade da cal proporcionada pelo briquete deve contribuir para a desfosforação do banho, que é uma das reações químicas esperadas nos convertedores LD. Por fim, conforme apresentado na Figura 5.12, adaptada de Turkdogan, Fruehan (1998), a adição do briquete é favorável também às propriedades de viscosidade da escória formada em temperaturas relativamente baixas (1400°C), contribuindo para a cinética das reações de refino, em especial a desfosforação que é favorecida em baixas temperaturas.

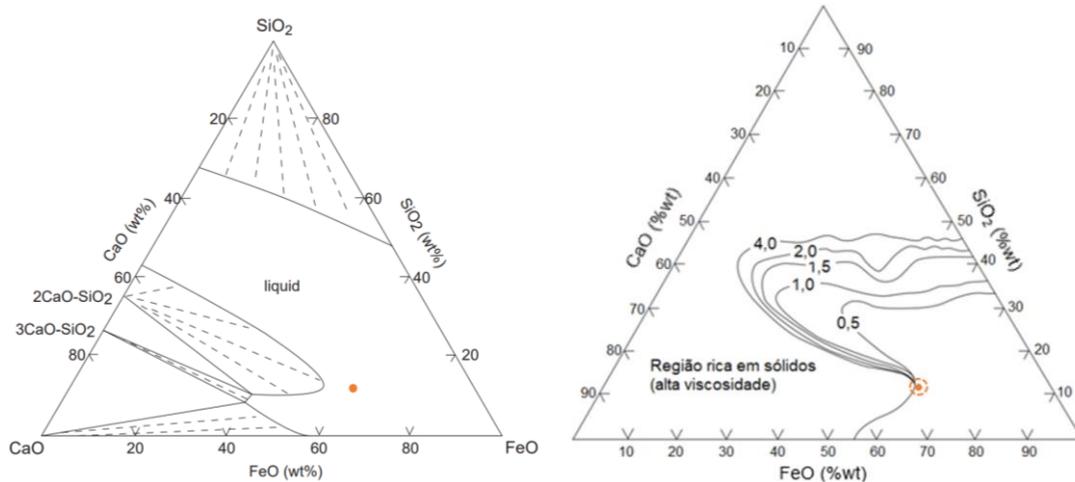


Figura 5.12: Equilíbrio de fase no sistema CaO-SiO₂-FeO em equilíbrio com ferro líquido a 1600°C (esquerda); Viscosidade (N.s.m⁻²) de líquidos CaO-FeO-SiO₂ a 1400°C (direita)

c) *Drop Test – Ensaio de Queda Individual*

Estes ensaios buscaram investigar o comportamento individual de resistência a queda de briquetes submetidos a diferentes condições de acondicionamento e aquecimento.

A Figura 5.13 mostra os briquetes antes e após o aquecimento no forno tipo mufla e a Figura 5.14 mostra a amostra após a perda de 50% no ensaio de queda. A imagem da Figura 5.14 ilustra como os briquetes são degradados após o aquecimento e as quedas, a maior parte da massa dos briquetes foi convertida a uma granulometria menor que a inicial.

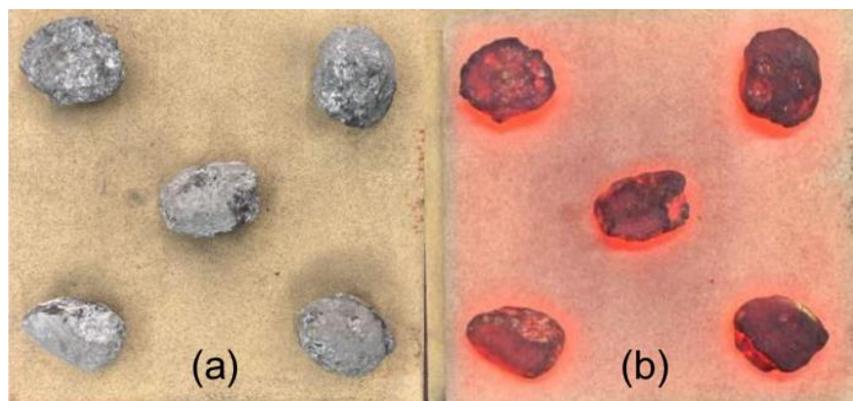


Figura 5.13: Briquetes antes (a) e depois (b) do aquecimento em forno tipo mufla



Figura 5.14: Amostra após ensaio de queda

A Figura 5.15 mostra a relação entre temperatura, número de quedas e perda de massa. É possível observar que conforme a temperatura aumenta, o número de quedas para atingir 50% de perda de massa diminui, assim, quando a temperatura aumenta o número de quedas diminui, sendo assim, a resistência à queda do aglomerado é reduzida.

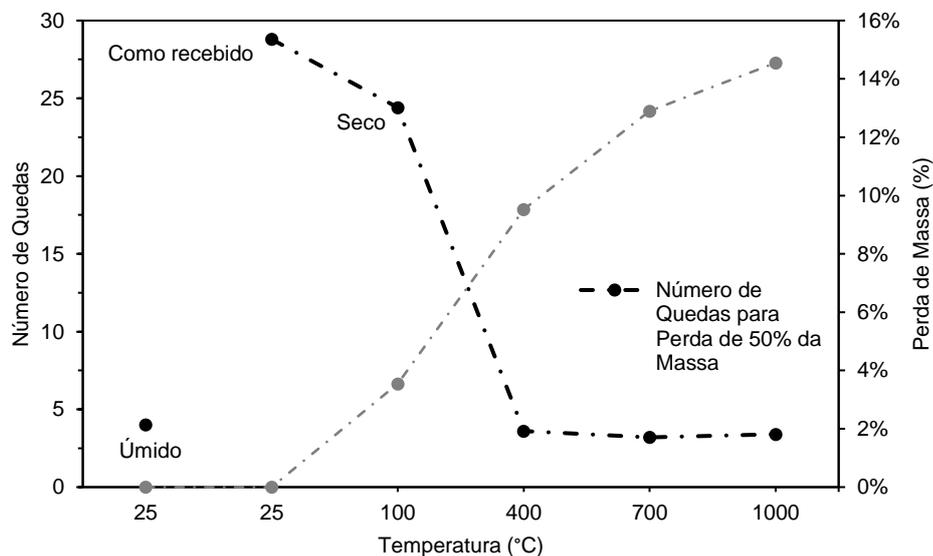


Figura 5.15: Relação entre temperatura, número de quedas e perda de massa

Os briquetes 'como recebido' e seco resistem a mais de 20 quedas antes de atingir 50% de perda de massa. Por outro lado, quando submetidos ao ensaio de absorção de umidade e de aquecimento rápido, os briquetes resistem a um número de quedas inferior. Observou-se ainda que a degradação dos briquetes segue constante acima de 400°C, mesmo com o aumento progressivo de temperatura e de perda de massa.

No caso dos briquetes úmidos, acredita-se que a dissolução do ligante orgânico em água deve ser o fator responsável pela fragilização da estrutura do aglomerado, resultando em uma resistência inferior à sua condição 'como recebido' e seco.

De forma geral, o aumento de temperatura favorece a decomposição do amido, da cal hidratada e do cimento, além da redução dos óxidos de ferro, resultado confirmado pela curva termogravimétrica. Como estes componentes são parcialmente decompostos, a estrutura dos briquetes fica fragilizada devido à composição dos ligantes deste aglomerado.

Os fenômenos de decomposição dos ligantes e redução dos óxidos de ferro, com geração de compostos gasosos (CO e CO_2) são indicados pela contínua perda de massa dos briquetes nas diferentes condições de temperatura testadas.

Na Figura 5.16 são mostrados os resultados de distribuição granulométrica das partículas do briquete após os ensaios de queda. De modo geral, observa-se que o briquete se fragmenta em partículas de tamanho superior a 6,3 mm em todas as condições testadas, enquanto que o percentual de partículas inferior à 0,5 mm é baixo.

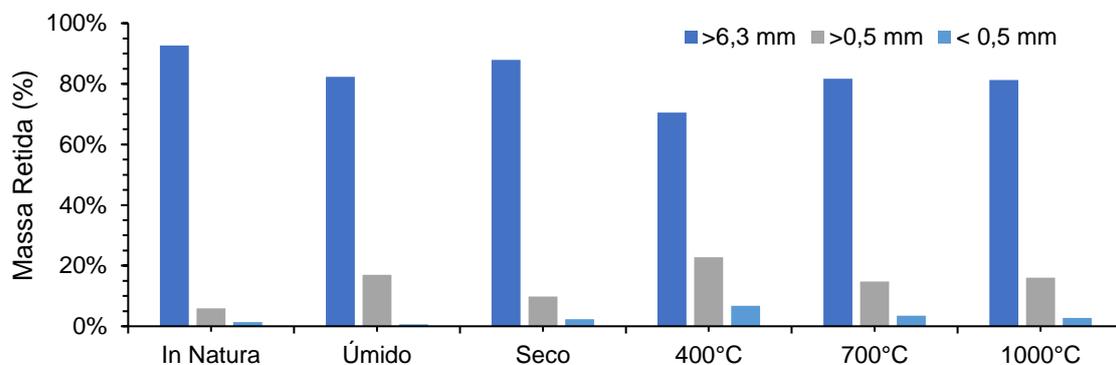


Figura 5.16: Distribuição granulométrica dos briquetes após o ensaio de queda

Estes resultados indicam que a maior parte do material fragmentado não seria capturado pelo sistema de despoejamento do processo. A maior parcela de finos abaixo de 0,5mm (e menor fração acima de 6,3mm) foi observada quando o briquete foi aquecido a 400°C, sendo assim, esta seria a temperatura de maior fragilidade. Este comportamento pode ser relacionado, especialmente, à decomposição do ligante orgânico contido no briquete. Com o contínuo aumento da temperatura, houve um ligeiro decréscimo da geração de finos, o que pode estar relacionado ao efeito redução e possível assimilação (sinterização) dos óxidos de ferro e fases ricas em cálcio e silício.

d) Caracterização Mineralógica e Morfológica

A identificação das fases presentes através da difração de raios-x nos briquetes 'como recebidos', úmido (após o ensaio de absorção de umidade de 24 h) e após aquecimento nas diferentes temperaturas podem ser observadas na Figura 5.17.

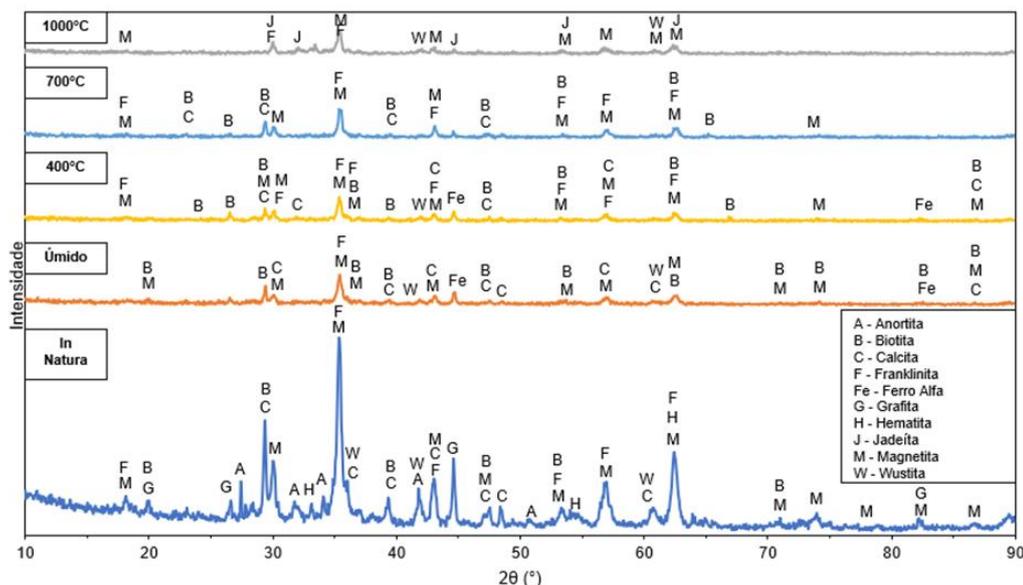


Figura 5.17: Difratoograma dos briquetes 'como recebidos', úmidos e após aquecimento nas temperaturas de 400, 700 e 1000°C.

O briquete 'como recebido' possui a hematita, magnetita, calcita, franklinita e grafita como fases majoritárias. A presença de óxidos de ferro é comum em pós e lamas de aciaria, visto que o ferro é o principal elemento contido no banho e o processo se dá em atmosfera oxidante. A calcita está relacionada à formação de carbonatos pela presença de cal hidratada no pó que compõe o briquete e em um dos ligantes. A franklinita, óxido de ferro e zinco, é usualmente encontrada no pó de aciaria dos processos em que há o consumo de sucatas galvanizadas.

Nos briquetes úmidos e aquecidos à 400, 700 e 1000°C, observa-se que a intensidade dos picos é consideravelmente inferior aos briquetes 'como recebidos', indicando a presença de uma estrutura mais amorfa. Essa amorfização da estrutura pode ser justificada pelo rápido resfriamento do material.

Nos briquetes 'como recebidos', úmidos e tratados termicamente à 400 e 700°C foi identificada a presença de biotita, um silicato de potássio, magnésio, ferro e alumínio hidratado, de fórmula $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. No briquete tratado à 1000°C, a biotita pode ter sido transformada

em jadeíta, de fórmula $\text{Na}(\text{Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ um silicato de sódio e alumínio. A decomposição dos carbonatos ocorre em temperaturas superiores a 800°C , justificando o desaparecimento da calcita no material tratado à 1000°C .

As análises via MEV/EDS foram realizadas para auxiliar na compreensão dos fatores associados à variação de resistência mecânicas dos briquetes. A Figura 5.18 mostra as imagens obtidas do briquete 'como recebido' e após aquecimento a 1000°C e a Tabela V.6 os resultados de composição química elementar obtidos via EDS para os respectivos pontos indicados nas imagens.

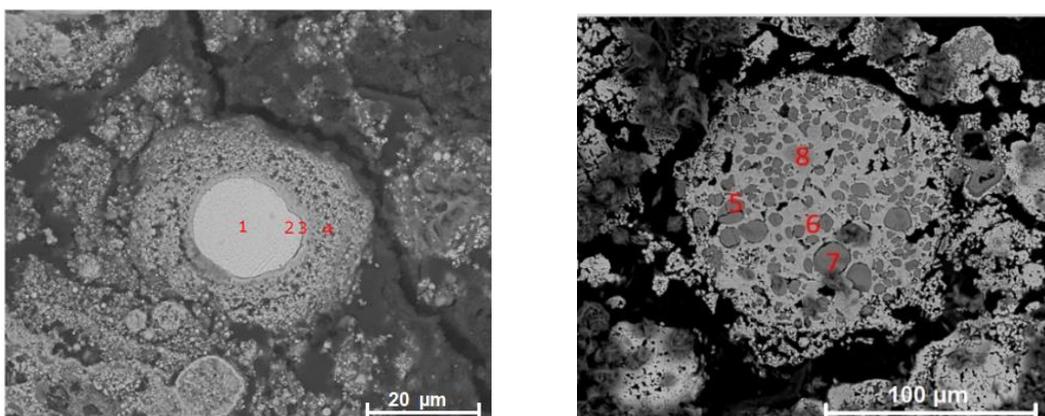


Figura 5.18: Imagem do briquete 'como recebido' 1500x (esquerda) e após tratamento térmico de 1000°C 1200x (direita) obtidas via microscopia eletrônica de varredura

Tabela V.6: Resultados das análises pontuais via EDS correspondentes à Figura 5.18

Ponto (% em massa)	Fe	C	O	Ca	Si	Zn	Na	Mn	Mg	K	Al	P
1	83,2	13,2	1,7	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0
2	82,3	14,3	1,7	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0
3	60,7	16,6	23	2	0,3	1	0	0	0	0,2	0	0
4	56,5	17	25	2	0,9	2	0,6	1	0,16	0,1	0,05	0
5	0	0	37,1	44,2	14,9	0,3	3,1	0	0,35	0	0	0,09
6	25,9	0	32,3	36,4	0,32	0	0	0	0,74	0	4,39	0
7	0	0	38,7	44,7	13,7	0	2,16	0	0,68	0	0	0
8	38,6	0	33,9	10,2	4,9	0	0,13	5,6	2,32	2	0	2

Observou-se uma grande quantidade de ferro na região dos pontos 1 e 2, o que condiz com a composição química do pó e da lama. Provavelmente, devido ao formato esférico e tamanho de partícula (cerca de 20 μm), trata-se de uma partícula de lama de aciaria, formada por gotículas de aço provenientes do banho que entram em contato com a atmosfera oxidante do sistema de despoeiramento. Estas partículas se apresentam em uma matriz com percentual de carbono que aumenta progressivamente do ponto 1 ao ponto 4, indicando a presença dos ligantes. No ponto 3, observa-se a presença de uma camada de óxidos de ferro e a presença de ligantes.

Já em relação ao briquete após aquecimento a 1000°C, observou-se uma morfologia porosa. Nota-se também, pelas análises químicas pontuais, que as regiões porosas são ricas em cálcio e não contém carbono. Estes resultados sugerem a decomposição da calcita e cal hidratada que atuam como ligantes do aglomerado. A presença de ferro nas regiões mais claras (pontos 6 e 8) e o tamanho da partícula sugerem que se trata de uma partícula de pó de aciaria.

As alterações físicas e estruturais modificam as propriedades mecânicas dos briquetes. O grau de intensidade dessas mudanças está relacionado às condições de acondicionamento e aquecimento e depende diretamente da eliminação de umidade, matéria volátil, decomposição de fases hidratadas, formação de novas fases e inchamento estrutural. A degradação dos constituintes responsáveis pela coesão entre as partículas nos briquetes compromete sua resistência mecânica, o que justifica distinções entre os resultados nas diferentes condições em que os briquetes foram submetidos.

e) Ensaio de Crepitação

Este ensaio é uma ferramenta usual para a avaliação de materiais ferrosos utilizados em altos-fornos para observar o nível de degradação do material quando submetido a um aquecimento rápido até 700°C. Esta característica é importante neste estudo porque o aquecimento rápido também acontece quando os aglomerados são carregados no convertedor LD. Neste caso, a degradação dos aglomerados pode ser associada à evolução dos gases em um curto intervalo de tempo, que causa o aumento da tensão interna e conseqüentemente, trincas (FARIA et al., 2015). Desta forma, os compostos hidratados, os voláteis dos aglomerados e a porosidade possuem forte influência no comportamento de crepitação. A Figura 5.19 e a Figura 5.20 mostram as amostras, secas e úmidas, respectivamente, obtidas no ensaio.

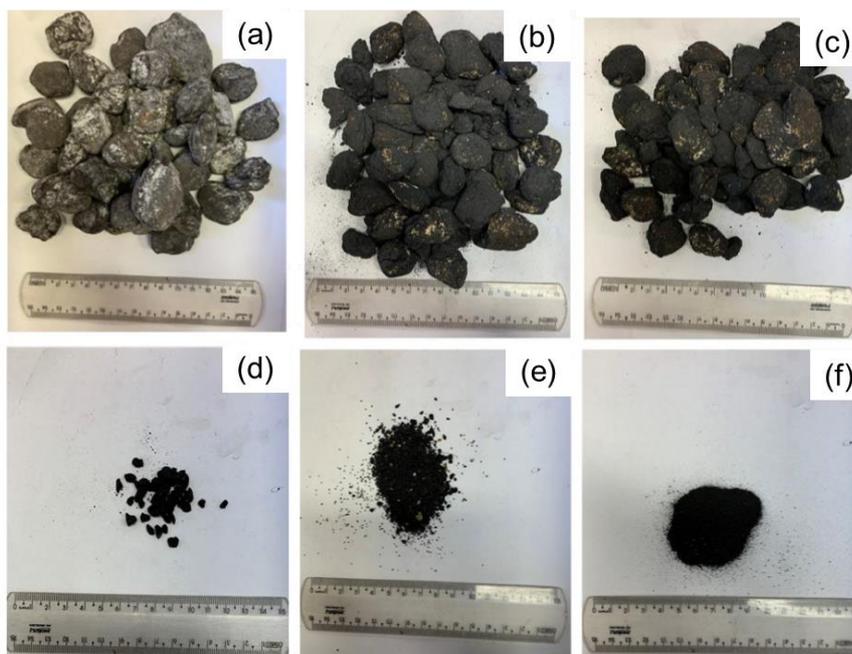


Figura 5.19: (a) Amostra inicial dos briquetes secos; (b) amostras após o aquecimento/ tratamento térmico; (c) material retido em 6,3mm; (d) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (e) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm.; (f) material menor que 0,5mm

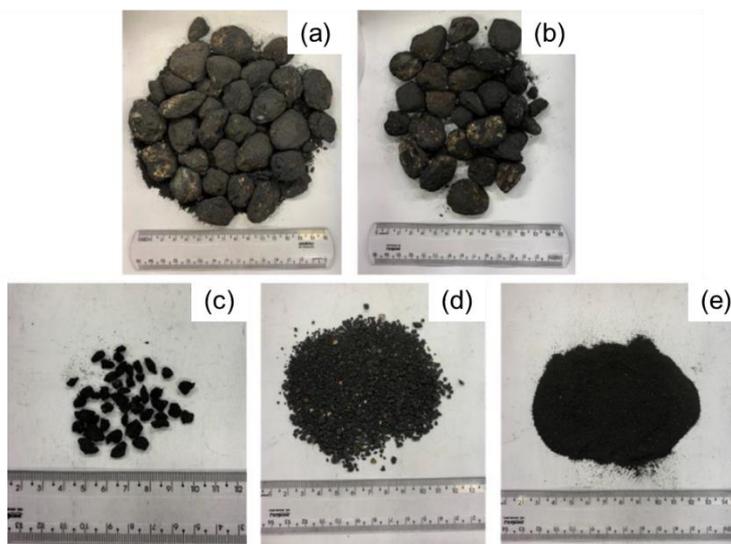


Figura 5.20: (a) Amostra inicial de briquetes úmidos; (b) material retido em 6,3mm; (c) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (d) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm; (e) material menor que 0,5mm

O índice de crepitação foi determinado com base na ISO 8371-94, que inclui secagem prévia do aglomerado. Neste estudo, os briquetes sem o processo de secagem também foram submetidos ao ensaio. A Tabela V.7 mostra os resultados obtidos para o índice de crepitação.

Tabela V.7: Índice de crepitação para os aglomerados

	Índice de Crepitação (%)
Briquete seco	(5,81±1,31)
Briquete úmido (como recebido)	(9,03±1,40)
Pelota	(0,20±0,08)
Sínter	(2,92±0,85)

As amostras de briquete apresentaram resultados distintos dentro do mesmo grupo, o que é confirmado pelo elevado desvio padrão em ambos os ensaios. Mesmo considerando o desvio padrão, existe uma diferença entre o comportamento dos briquetes secos e como recebidos (úmidos). As amostras úmidas têm maior índice de crepitação que as amostras secas, este fator indica que a umidade possui grande impacto sobre a degradação dos briquetes.

A evaporação da água pelo aquecimento rápido, gera um elevado volume de gás em um curto período de tempo, causando a fragilização da estrutura interna dos aglomerados. Os dois resultados, para os briquetes secos e úmidos, são mais baixos que os limites de 20% utilizados para minérios e outras cargas ferrosas aplicadas em altos-fornos. Como este estudo possui foco em convertedores LD, este dado é apenas uma referência.

Para a pelota e o sínter o índice de crepitação foi muito menor que o dos briquetes. Este resultado indica que estes aglomerados, especialmente a pelota, geraram uma massa de finos muito menor nas condições do ensaio. O sínter apresentou uma degradação mais alta que a da pelota, mas menor que a dos briquetes.

A pelota e o sínter passaram por processos prévios de tratamento térmico e os briquetes não, o que pode explicar as diferenças observadas nos índices de crepitação. Além disso, a baixa absorção de água e umidade da pelota e do sínter indicam uma baixa tendência à degradação durante aquecimentos rápidos. A Figura 5.21 mostra as amostras de pelota após o ensaio e a Figura 5.22 mostra as amostras de sínter após o ensaio.

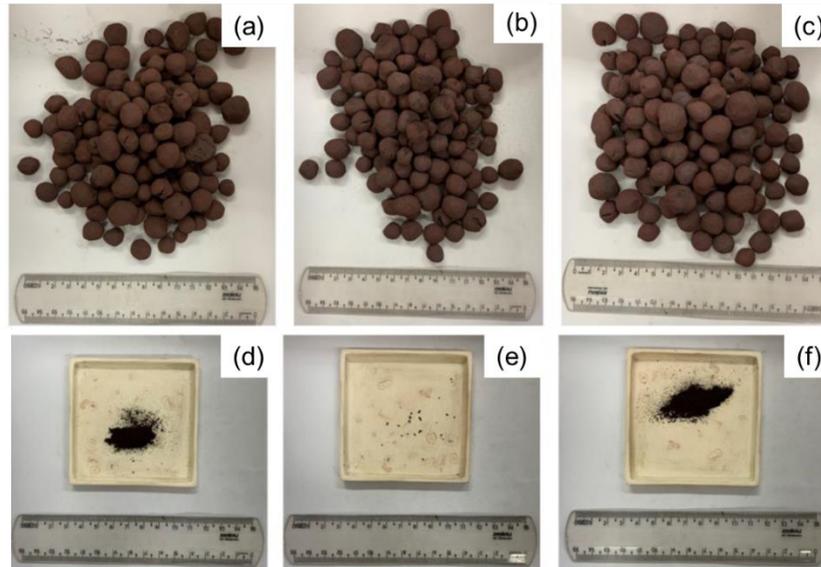


Figura 5.21: (a) Amostra inicial de pelotas; (b) amostra após aquecimento; (c) material retido em 6,3mm; (d) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (e) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm (f) material menor que 0,5mm

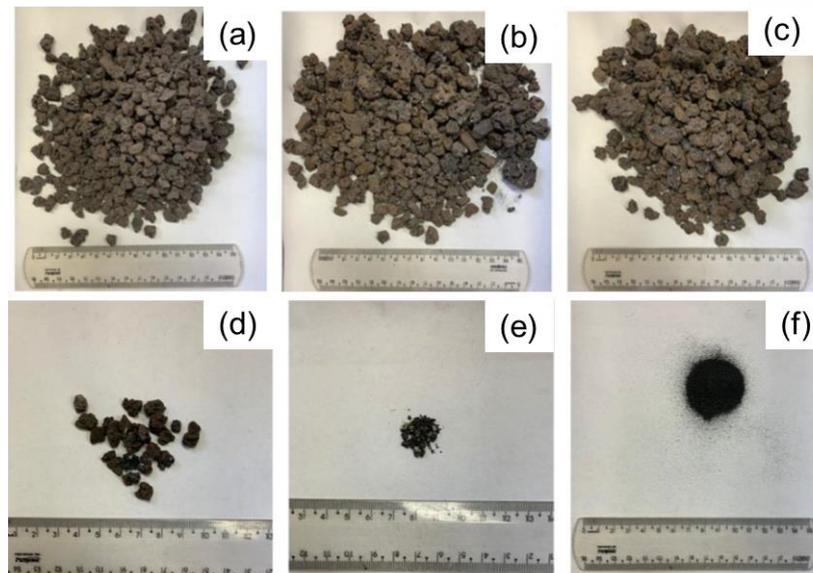


Figura 5.22: (a) Amostra inicial de sinter; (b) amostra após aquecimento; (c) material retido em 6,3mm; (d) material menor que 6,3mm e retido em 3,36mm; (e) material menor que 3,36mm e retido em 0,5mm (f) material menor que 0,5mm

5.2 Balanço de Massa e Energia do Uso de Briquetes em Convertedor LD

O poder refrigerante dos briquetes, baseado nos dados termodinâmicos de referência (CHASE et al., 1985) e na composição química determinada pela difração de raios-x e pelos resultados do ensaio de termogravimetria, foi de 700,00kcal/kg. Este valor é importante porque afeta diretamente a quantidade de briquetes necessária para substituir uma tonelada

de pelotas ou sinter, os refrigerantes usuais na aciaria em estudo. Os dados de composição do briquete antes do aquecimento e a massa dos produtos sólidos e gasosos após o aquecimento até 1600° estão na Tabela V.8, Tabela V.9 e Tabela V.10.

Tabela V.8: Composição do briquete antes do aquecimento (% em massa)

Fe ₂ O ₃	FeO	CaO·H ₂ O	CaO·CO ₂	SiO ₂	C ₆ H ₁₀ O ₅	C	MgO	ZnFe ₂ O ₄	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃
36,25	11,45	16,07	7,81	6,60	3,00	3,62	4,86	3,95	1,22	1,13	0,58	0,49

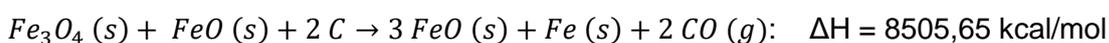
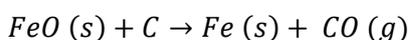
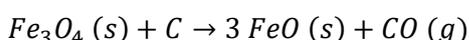
Tabela V.9: Composição do produto sólido até 1600°C (% em massa)

Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	ZnFe ₂ O ₄	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃
12,17	22,28	14,37	6,60	4,86	3,95	1,22	1,13	0,58	0,49

Tabela V.10: Composição do produto gasoso do briquete até 1600°C (% em massa)

H ₂ O	CO ₂	CO
3,21	3,44	8,44

O consumo de calor está relacionado ao calor necessário para elevar a temperatura dos constituintes do briquete de 298K até 1873K, a entalpia de fusão dos componentes líquidos e as reações químicas (endotérmicas e exotérmicas) decorrentes do aquecimento dos briquetes. As reações químicas descritas abaixo são endotérmicas e favorecem a redução da temperatura do banho metálico, aumentando o poder refrigerante.



(5.22)

A Figura 5.23 apresenta o impacto referente às entalpias de aquecimento, de fusão e das reações químicas relacionadas a cada constituinte do briquete. A entalpia de maior relevância para o poder refrigerante do briquete, representando 48% do total, vem do calor de aquecimento dos constituintes de 25°C a 1600°C. Em seguida, a entalpia pelas reações foi considerável, sendo que a reação de Boudouard corresponde a maior parcela entre os calores de reação envolvidos, representando 47% do calor de reação. Por fim, a fusão dos briquetes contribui com 15% do poder refrigerante total.

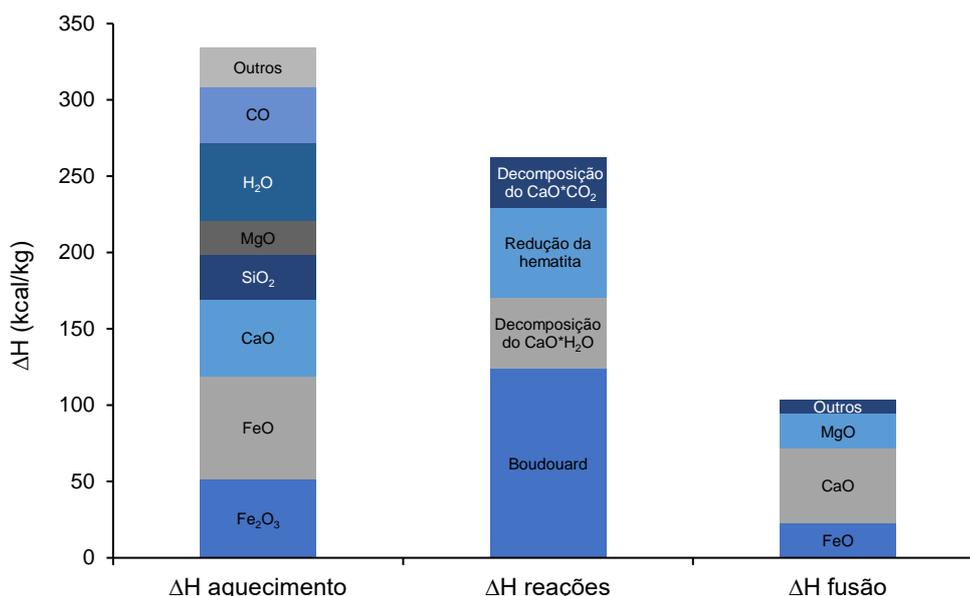


Figura 5.23: Entalpias de aquecimento, fusão e reação dos constituintes do briquete

De acordo com (OLIVEIRA; D'ABREU, 2019), o poder refrigerante teórico para os briquetes é de 616 kcal/kg. Esta estimativa foi feita baseada nos dados termodinâmicos do software *HSC Chemistry* 6.0, portanto, estes dados não devem ser diretamente comparados porque a fonte dos dados termodinâmicos é distinta, assim como a composição química.

Observando a diferença na composição química é possível prever algumas diferenças, os poderes refrigerantes dos aglomerados são completamente afetados pela composição química porque esta define as entalpias de aquecimento e as reações químicas que ocorrerão durante o aquecimento do aglomerado.

No briquete considerado para este estudo, o poder refrigerante é ligeiramente mais alto que o do briquete de referência, principalmente porque o conteúdo de carbono no briquete é de, aproximadamente, 5%. Este carbono reage com os óxidos de ferro, também presentes no briquete, como descrito na Tabela IV.2, reduzindo estes óxidos.

Utilizando as composições químicas da pelota e do sinter consideradas nesse trabalho (FLORES et al., 2021), foi possível calcular o poder refrigerante destes materiais e os resultados estão na Figura 5.24. Como os resultados mostram, os briquetes possuem o poder refrigerante mais alto que os demais, desta forma, uma menor quantidade de briquetes é necessária para reduzir a temperatura do banho metálico quando comparado aos demais aglomerados. Com estes resultados foi possível concluir que a razão entre o poder refrigerante dos briquetes em relação à pelota é de 1,58 e em relação ao sinter de 1,46.

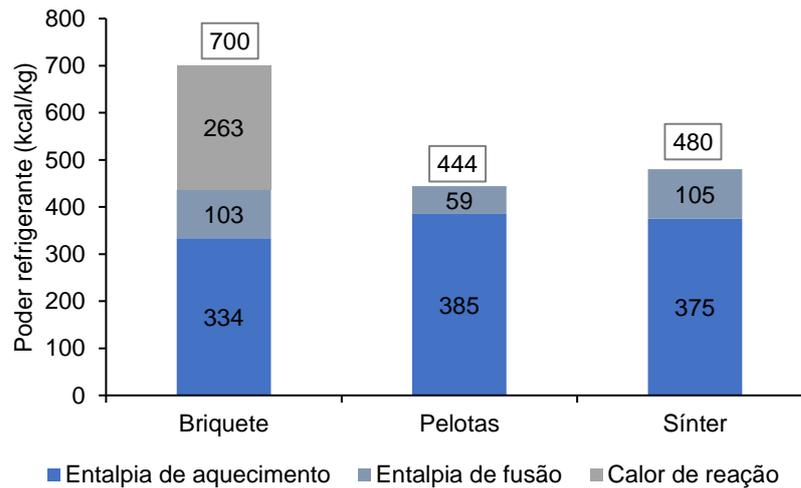


Figura 5.24: Poder refrigerante por aglomerado e suas fontes

Considerando-se a pelota e o sínter, a maior diferença entre estes aglomerados e o briquete é o alto percentual de hematita quando comparada à magnetita, à wustita e ao ferro metálico. O briquete possui magnetita, wustita e ferro metálico como componentes, enquanto os outros aglomerados possuem a hematita em maior quantidade. A magnetita possui maior entalpia de aquecimento quando comparada às demais formas do ferro, este efeito em conjunto com a redução dos óxidos causada pelo carbono presente no briquete, eleva seu poder refrigerante, tornando-o mais eficiente como refrigerante.

Considerando o poder refrigerante calculado pelo balanço térmico, foi possível determinar a quantidade de briquetes necessária para substituir a pelota e o sínter de acordo com o consumo no ano de 2021 na aciaria em estudo como mostra a Figura 5.25.

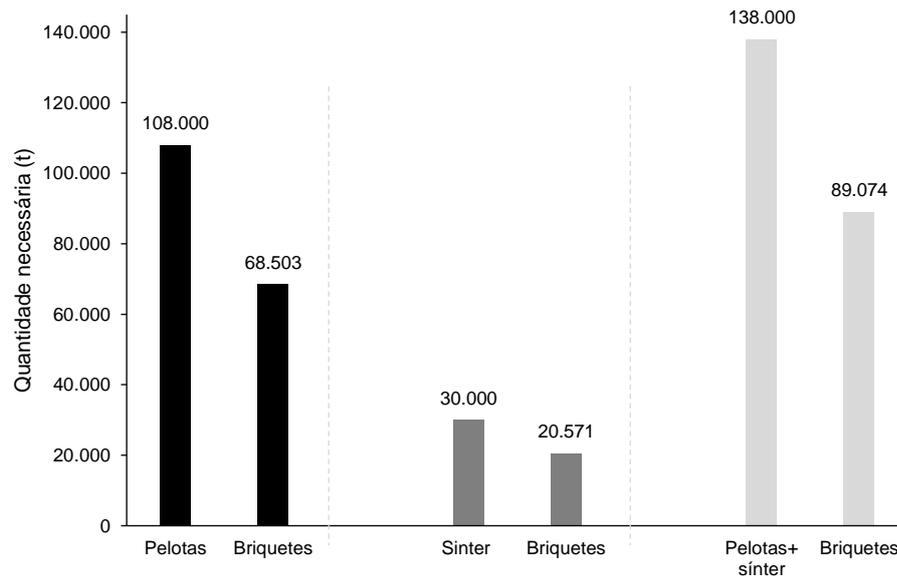


Figura 5.25: Massa de briquetes necessária para a substituição da pelota e do sinter

5.3 Impacto Ambiental

5.3.1 Economia Circular: Redução no Consumo de Matérias-primas

O uso de briquetes como refrigerante no convertedor LD pode ter impactos não apenas na aciaria, mas ainda nos processos que fornecem matérias primas para os processos de produção de aço. Neste caso particular, uma das possíveis substituições é a troca do sinter por briquetes. A redução da demanda de sinter na aciaria pode causar uma redução na produção de sinter e, conseqüentemente, no uso de matérias-primas para a sua produção.

A Tabela V.11 mostra os consumos específicos considerados nos cálculos. A relação entre briquetes e pelota e entre briquetes e sinter foi obtida após os resultados do balanço térmico.

Tabela V.11: Consumo específico de matéria-prima e de refrigerantes em 2021

	Consumo específico (kg/kg)
Briquete/ pelota	1,429
Briquete/ sínter	1,147
Finos de coque interno/ sínter	0,050
Finos de coque externo/ sínter	0,010
Calcário calcítico/ sínter	0,115
Calcário dolomítico/ sínter	0,050
Cal calcítica/ sínter	0,015
Consumo total de refrigerantes em 2021 (t)	
Pelota	108.000
Sínter	30.000

A Tabela V.12 mostra os resultados para a redução de consumo de matérias-primas na sinterização causado pela menor demanda de sínter na aciaria, considerando a redução de 30.000 toneladas por ano.

Tabela V.12: Redução no consumo de matérias-primas na sinterização

	Redução total (t/ano)
Finos de coque interno	1.503
Finos de coque externo	202
Calcário calcítico	3.427
Calcário dolomítico	1.461
Cal	461

Estes resultados são expressivos, principalmente para o calcário calcítico, os finos de coque interno e o calcário dolomítico. Estes materiais possuem um elevado conteúdo de carbono, sendo assim, possuem grande impacto nas emissões de carbono. O calcário calcítico, os finos de coque externo e o calcário dolomítico são transportados por via marítima, então existe ainda um impacto secundário, nas emissões relacionadas ao transporte de matéria-prima.

A substituição de pelotas possui um efeito similar, porém, neste caso, a pelota é produzida por uma outra empresa, fora da planta de produção de aço, então não há efeitos diretos sobre o consumo de matérias-primas e sobre as emissões de carbono relacionadas à pelletização para esta planta. Neste caso, o efeito da substituição das pelotas seria observado nas emissões de carbono de escopo 3 e será discutido no tópico a seguir.

A demanda de cal na aciaria também poderia ser reduzida conforme o consumo de briquetes for aumentado por causa da presença de CaO na composição dos briquetes. Cada um dos refrigerantes representaria uma redução diferente no consumo de cal já que há uma quantidade ideal para substituir cada um deles. A Tabela V.13 mostra os resultados de estimativa da redução da demanda de cal para ambos os casos.

Tabela V.13: Quantidade de cal fornecida pela adição dos briquetes

	Substituição de pelota	Substituição de sinter
Massa de cal (t)	11.303	3.394

A quantidade de cal relacionada à adição dos briquetes em substituição às pelotas é mais alta porque é necessária uma maior massa de briquetes. Com o uso dos briquetes, esta quantidade de matéria-prima não precisaria ser adicionada ao banho, portanto, poderia haver uma redução de custos e do manuseio de matérias-primas. Além disso, uma menor quantidade de matéria-prima seria necessária, podendo ter ainda um impacto nas emissões de escopo 3 relacionadas à produção desta massa de cal e de seu transporte.

Além disso, de acordo com o momento de adição dos briquetes, a presença desta cal pode favorecer a formação da escória e ainda a formação dos compostos que colaboram para as reações químicas envolvidas no processo de desfosforação. A massa de cal nos briquetes representa 5% e 2%, para a substituição da pelota e do sínter, respectivamente, do total de cal consumida em um ano na aciaria. Sendo assim, não representa um valor tão significativo quando comparado ao todo.

5.3.2 Mudanças nas Emissões de Gases de Efeito Estufa

As mudanças nas emissões de carbono devem ser divididas entre os escopos 1 e 3 e suas categorias. O primeiro impacto é o efeito direto da substituição da pelota e do sínter pelos briquetes, considerado no escopo 1. A Tabela V.14 mostra os dados de emissões diretas de carbono causadas pelo consumo de pelota e sínter na aciaria, as emissões de carbono previstas para o cenário em que a pelota ou o sínter são completamente substituídos pelo briquete e a variação total nas emissões de CO₂.

Tabela V.14: Efeitos da substituição dos aglomerados pelo briquete

	Emissões diretas de CO ₂ em 2021 (tCO ₂)	Emissões diretas de CO ₂ após a substituição (tCO ₂)	Variação nas emissões de CO ₂ causadas pela substituição (tCO ₂)
Pelota	65,59	+4271,00	+ 4205,40
Sínter	11,26	+1307,19	+ 1295,93

Em resumo, os efeitos nas emissões de escopo 1 não são favoráveis já que as emissões aumentam significativamente. Este impacto é alto porque o conteúdo de carbono dos briquetes é elevado (5%) e o conteúdo de carbono da pelota é de 0,06% e do sínter é de 0,04%. A quantidade de briquetes necessária é menor que a massa de pelota e sínter, porém, não o suficiente para compensar o elevado conteúdo de carbono.

O conteúdo de carbono dos briquetes é mais elevado porque os pós de aciaria possuem elevado conteúdo de carbono, resultado do processo do convertedor LD. Como os briquetes não são submetidos à tratamentos em altas temperaturas, a combustão deste carbono não é favorecida como na pelotização e sinterização.

Também se observa efeitos nas emissões relacionadas à sinterização e coqueificação, causados pela redução na produção de síter. A Tabela V.15 mostra o resultado deste efeito.

Tabela V.15: Efeitos nos processos de coqueificação e sinterização causados pela redução no consumo de síter

	Fator de emissão (tCO ₂ /t produto)	Varição nas emissões de CO ₂ (tCO ₂)
Coqueificação	0,894	-1.343,46
Sinterização	0,277	-8.324,83

A Figura 5.26 mostra o gráfico com a fonte de variação das emissões de escopo 1 causadas pela substituição da pelota e do síter, considerando os efeitos diretos na aciaria e os efeitos observados nos demais processos. A redução estimada para a variação das emissões relacionadas à substituição de pelotas foi de +3.360tCO₂ e para a substituição do síter foi de -8.651tCO₂.

É possível observar que a redução na demanda de matérias primas pela substituição do síter compensa o aumento nas emissões causado pelo consumo de briquetes e de seu elevado conteúdo de carbono. Este efeito não ocorre com as pelotas porque estas são produzidas por um fornecedor externo. Neste caso, os efeitos serão observados nas emissões de escopo 3. Os efeitos de redução das emissões provocados pela potencial redução da produção de coque são apenas ilustrativos, já que o consumo de finos de coque na sinterização se dá pelo reuso dos finos deste material, que possuem granulometria inferior àquela exigida no processo de redução.

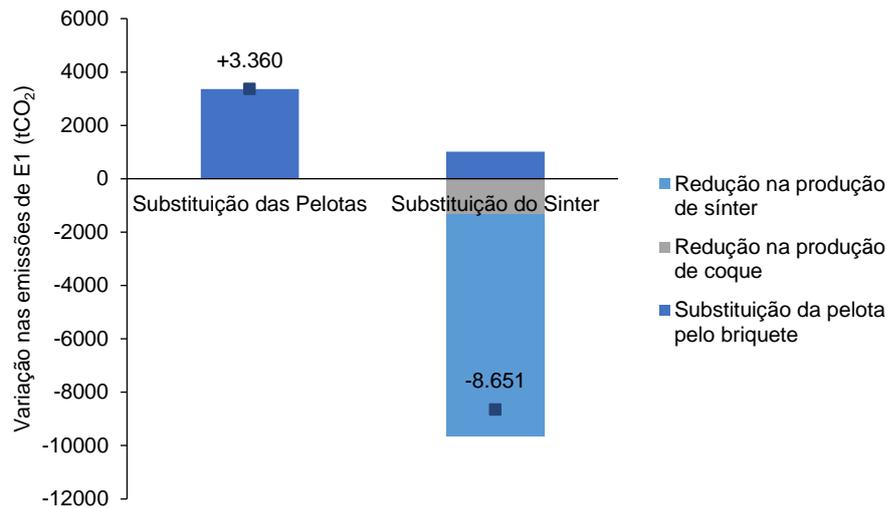


Figura 5.26: Variação nas emissões de escopo 1

Em relação às emissões de escopo 3, são observados efeitos nas categorias 1, 4 e 9, que são Bens e Serviços Comprados, Transporte e Distribuição (*Upstream*) e Transporte e Distribuição (*Downstream*), respectivamente.

O primeiro efeito nas emissões de escopo 3 é a mudança nas emissões causada pela produção dos briquetes, que antes da substituição não era considerada. A estimativa obtida foi de um aumento de 4.802tCO₂ na substituição da pelota e de 1.470tCO₂ na substituição do sinter, as emissões relacionadas à substituição da pelota são maiores porque é necessária uma quantidade maior de briquetes. Considerou-se o fator de emissão para a produção de briquetes como 60% daquele relacionado à pelletização, equivalente a 0,06tCO₂ por tonelada de briquetes.

Há ainda um impacto na categoria 1 do escopo 3. Para as pelotas o resultado final desta categoria é a soma da variação das emissões causadas pelo aumento da demanda de briquetes e pela redução no consumo de pelotas. O resultado referente à redução do consumo de pelotas foi uma redução de 10.120tCO₂, considerando o fator de emissão de 0,10 toneladas de CO₂ por tonelada de pelota.

Já para o sinter, o resultado final para esta categoria é a soma da variação causada pelo aumento da demanda de briquetes e da variação causada pela redução no consumo de matérias primas. O resultado obtido para a redução do consumo de coque externo foi uma redução de 45 toneladas de CO₂ e para a redução da demanda de cal foi uma redução de 438 toneladas de CO₂. Este impacto é muito mais relevante para a substituição da pelota

porque a massa reduzida é maior que a de sinter e os impactos da redução na demanda de sinter são observados através da redução no consumo de matérias-primas.

Como parte do coque é produzida internamente e o calcário dolomítico não possui fator de emissão para a categoria 1 do escopo 3, apenas o coque externo e a cal possuem efeitos neste caso. O resultado final de impacto nas emissões relacionadas aos bens e serviços adquiridos para a substituição da pelota uma redução de 5.317tCO₂ e para a substituição do sinter um aumento de 987tCO₂.

É possível observar que a pelota e o sinter apresentam efeitos opostos, assim como ocorre nas emissões de escopo 1. Este efeito é observado porque o sinter é produzido internamente e a pelota é produzida por um fornecedor externo, desta forma, a substituição de pelota impacta mais as emissões de escopo 3, enquanto a substituição do sinter impacta mais as emissões de escopo 1.

A Categoria 4, para o transporte *upstream* também sofre impactos porque as matérias primas para a produção do sinter e a pelota utilizada no convertedor LD não seriam mais transportadas para a planta siderúrgica. Por outro lado, os briquetes passariam a ser transportados do fornecedor para a planta.

Os efeitos da redução do consumo de pelota são estimados pelas emissões de transporte por via ferroviária. A Tabela V.16 mostra as informações utilizadas para a obtenção da estimativa dos impactos causados pela mudança na carga de pelotas transportada. A redução esperada nas emissões de CO₂e da categoria 4 pela redução de transporte de pelota, considerando as emissões de +856,44tCO₂, de 0,0578tCH₄ e de 0,0069tN₂O, totalizando 859,90tCO₂e.

Tabela V.16: Informação para o cálculo das emissões geradas pelo transporte de pelota

Concessionária	Distância (km)	Carga transportada (t)	Distância x massa (t.km)
MRS Logística	650	108.000	70.200.000

Outro efeito esperado é o aumento das emissões da categoria 4 pelo transporte de briquetes. As informações necessárias estão na Tabela V.17 e os resultados na Tabela V.18.

Tabela V.17: Informações para o cálculo de emissões referentes ao transporte de briquetes

	Veículo	Distância (km)	Carga transportada (t)
Substituição de pelota	Caminhão rígido	6,3	85.419,90
Substituição de sínter	(média)		26.143,84

Tabela V.18: Emissões de carbono causadas pelo transporte de briquetes

	Emissões fósseis totais			Emissões de CO ₂ e (t)	Emissões de CO ₂ biogênico (t)
	Emissões de CO ₂ (t)	Emissões de CH ₄ (t)	Emissões de N ₂ O (t)		
Substituição de pelota	82,70	0,01	0,004	+84,04	+9,55
Substituição de sínter	24,83	0,00	0,001	+25,24	+2,87

A variação nas emissões de carbono relacionadas à quantidade de briquetes transportada para substituir a pelota são de +84,04tCO₂e e para o sínter de +25,24tCO₂e. A diferença destes valores se dá pela diferença na massa de carga.

Em resumo, as emissões da categoria relacionada ao transporte *upstream* são de -755,86tCO₂e para a substituição de pelotas e de +25,24tCO₂e para a substituição do sínter. Neste caso, as emissões referentes à substituição de pelota diminuem e aumentam para o sínter.

O último efeito esperado para o escopo 3 está relacionado ao transporte do pó de aciaria, utilizado como matéria-prima para a produção dos briquetes. O transporte deste material para que os briquetes sejam produzidos também precisa ser considerado. Como o pó de aciaria faz o caminho inverso dos briquetes, da planta siderúrgica para o fornecedor, a distância considerada é a mesma.

Os cálculos deste transporte seguem exatamente o mesmo método do transporte dos briquetes para a planta siderúrgica, então, neste caso, as emissões de carbono relacionadas

ao transporte da matéria-prima para a produção dos briquetes são $+84,04\text{tCO}_2\text{e}$ e para o sinter de $+25,24\text{tCO}_2\text{e}$. O gráfico da Figura 5.27 resume a variação das emissões de escopo 3.

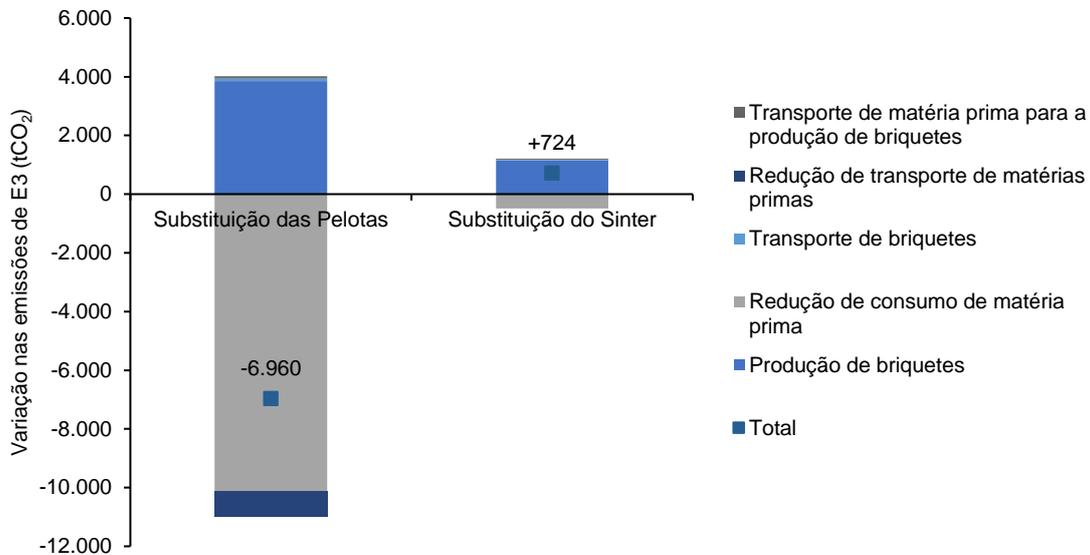


Figura 5.27: Variação das emissões de escopo 3 por aglomerado e suas fontes

Em resumo, para a substituição da pelota, a variação no escopo 1 é positiva, o que indica um efeito negativo nas emissões de carbono já que há um aumento de $+3.359,55\text{tCO}_2$. Para o escopo 3, este valor é negativo, o que indica um efeito positivo e uma redução de $6.960,18\text{tCO}_2\text{e}$.

Para a substituição do sinter, a variação de emissões de escopo 1 é negativa (efeito positivo), reduzindo as emissões de carbono em $-8.650,98\text{tCO}_2\text{e}$, e o oposto ocorre com as emissões de carbono, em que se observa um efeito negativo, já que o aumento estimado é de $+723,80\text{tCO}_2\text{e}$.

O gráfico da Figura 5.28 resume as fontes da variação das emissões de carbono, em ambos os cenários, a variação total é negativa, o que indica uma potencial redução das emissões. Quando a pelota é substituída por briquetes, há um aumento nas emissões de escopo 1 e uma redução nas emissões de escopo 3, o oposto ocorre quando o sinter é substituído.

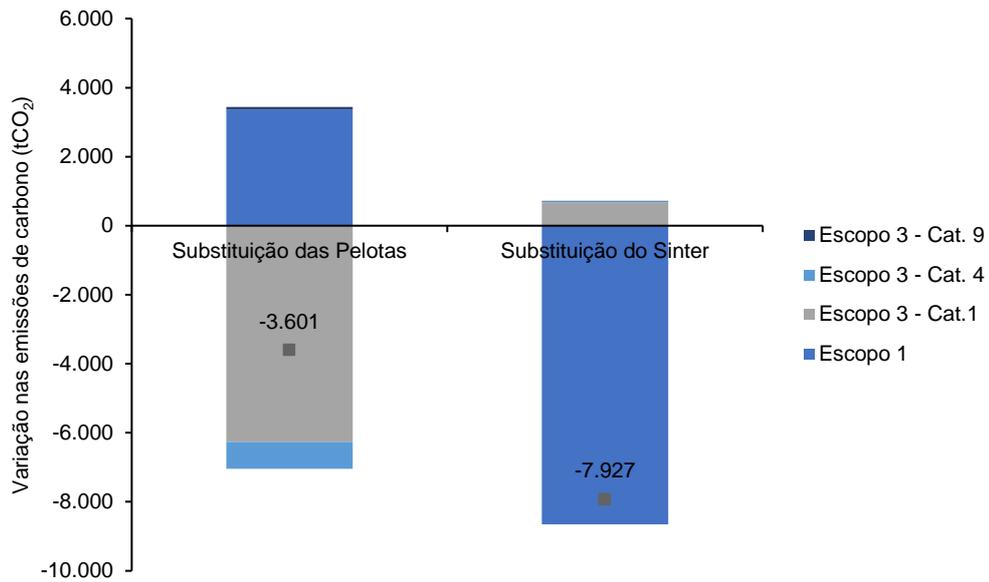


Figura 5.28: Resumo das fontes de variação das emissões de carbono na substituição dos aglomerados

Este efeito ocorre porque as pelotas são produzidas por um terceiro, fora da planta siderúrgica, então os efeitos são mais expressivos no escopo 3, que trata das emissões fora das fronteiras da planta. Para a substituição do sinter, os resultados são muito mais expressivos no escopo 1, que trata das emissões diretas, já que o sinter é produzido internamente e ainda consome um outro produto interno na sua produção, os finos de coque.

Em um caso particular em que a pelota e o sinter forem completamente substituídos pelos briquetes, as emissões de escopo 1 seriam reduzidas em 5.291,43tCO₂e e as emissões de escopo 3 seriam reduzidas em 6.236,38tCO₂e.

6 CONCLUSÕES

Os briquetes em estudo apresentam são compostos principalmente por magnetita, hematita, calcita, franklinita e grafita, as quais são coerentes com os pós obtidos no sistema de despoeiramento do convertedor LD e dos ligantes adicionados.

Em relação à absorção de água em diferentes condições, foi possível observar que os briquetes têm tendência à absorção de água e umidade, retendo até 18%, em massa, de água quando submerso, um efeito favorecido pela presença de fases higroscópicas, como a cal. Uma elevada absorção de água pode promover um aumento do percentual de gás hidrogênio nos gases gerados durante o processamento da carga no convertedor LD e diminuir o rendimento do aglomerado como refrigerante.

De acordo com os resultados obtidos, a grande capacidade de absorção de água e umidade impacta negativamente a resistência mecânica dos briquetes, favorecendo a degradação em baixa e alta temperatura. Portanto, este refrigerante deve ser armazenado em um ambiente controlado para minimizar o contato com a umidade. Os índices de tamboramento e abrasão indicam que o briquete apresenta tendência de degradação durante o manuseio, sendo assim, este processo deve ser feito de forma cuidadosa para que os briquetes sejam mantidos o mais íntegros possível.

Os briquetes em estudo também possuem tendência à crepitação, principalmente quando úmidos. A crepitação é importante nos aglomerados aplicados aos convertedores LD porque o material pode gerar uma grande quantidade de pó quando exposto ao aquecimento súbito, que nesta aplicação, ocorre antes mesmo do contato com o banho metálico. Esta geração de pó pode saturar o sistema de despoeiramento e reduzir significativamente o rendimento do refrigerante.

Os balanços de massa e energia indicam um poder refrigerante para os briquetes de 700 kcal/kg (2.929 kJ/kg), superior àquele encontrado para a pelota o sinter. A principal diferença entre a composição dos briquetes e os demais aglomerados é a elevada presença de hematita. As reações químicas, incluindo a redução da hematita, a decomposição da cal hidratada e do carbonato de cálcio e a reação de Boudouard, tornam o briquete mais eficiente como refrigerante.

Em relação à economia circular, a substituição da pelota e do sinter reduz o consumo de refrigerantes e ainda de matérias primas necessárias para a produção do sinter. Os resultados

são expressivos, principalmente para o calcário calcítico, os finos de coque interno e o calcário dolomítico. Estes materiais possuem elevados conteúdos de carbono, sendo assim, a redução de seu consumo impacta as emissões de carbono, este impacto sobre as emissões de carbono é observado na redução de produção de sinter, equivalente a uma redução de 8.325tCO₂.

Os calcários calcítico e dolomítico e os finos de coque externo são transportados por navios, então há ainda um impacto nas emissões de carbono causado pela redução destes transportes. Além disso, estes materiais não seriam mais removidos da natureza e as emissões relacionadas ao seu processamento também seriam reduzidas. Este mesmo efeito é observado na pelota.

Um grande impacto observado nas emissões de escopo 1 é a variação causada pelo uso dos briquetes, isto ocorre porque o conteúdo de carbono deste aglomerado é bem mais elevado que o da pelota e do sinter, o que gera um aumento das emissões de carbono na substituição. Quando todos os efeitos são considerados, as emissões de escopo 1 aumentam na substituição da pelota e reduzem na substituição do sinter, isto ocorre porque o sinter é produzido internamente e a pelota é produzida por um terceiro.

O efeito oposto é observado nas emissões de escopo 3, em que essas emissões diminuem para a substituição da pelota e aumentam na substituição do sinter. Em um cenário em que se considera a substituição completa da pelota e do sinter, as emissões totais são reduzidas, considerando ambos os escopos, o resultado relacionado à substituição da pelota foi uma redução de 3.769tCO₂ e para a substituição do sinter uma redução de 7.978tCO₂. Este resultado é esperado porque a produção dos briquetes é menos carbono-intensiva que a dos demais aglomerados, principalmente porque os briquetes não passam por um tratamento térmico em alta temperatura. Outro fator relevante é que os briquetes são produzidos por um fornecedor localizado nas imediações da planta siderúrgica.

De forma geral, os briquetes são metalúrgica e fisicamente eficientes para o uso em convertedores LD, porém o transporte e o armazenamento devem ser realizados com as devidas precauções para evitar a fragilização causada por forças externas e a absorção de umidade.

A substituição da pelota e do sinter apresentaria bons resultados em relação à economia circular já que o consumo de matérias primas seria reduzido e um coproduto do processo de

produção de aço estaria sendo reprocessado e reutilizado na aciaria. As emissões de carbono também seriam reduzidas nos escopos 1 e 3, especialmente em um cenário em que a pelota e o sinter fossem completamente substituídos. As emissões de escopo 2 não sofrem alterações porque nesta planta siderúrgica existe autoprodução de energia elétrica suficiente para que não se consuma energia elétrica da rede externa.

É possível perceber que as ações de economia circular e de descarbonização dos processos industriais precisam ser realizadas em conjunto para que seus efeitos sejam mais notáveis. De toda forma, pequenas modificações nos processos afetam os impactos ambientais causados e devem ser consideradas.

7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados relacionam parâmetros de processos de aciaria com a economia circular e as emissões de gases de efeito estufa. Usualmente, os processos produtivos não eram associados aos ambientais, portanto, as características positivas das intervenções ambientais não eram perceptíveis. Este trabalho aborda a conexão entre os aspectos produtivos e ambientais, partindo das características necessárias a um material para que se tenha um elevado potencial refrigerante e alto desempenho no convertedor LD.

A conexão entre as propriedades metalúrgicas e os aspectos ambientais foi realizada através de um balanço de massa e energia, que possibilitou quantificar a massa necessária para a substituição dos refrigerantes considerando o poder refrigerante associado a cada um deles. De posse desta informação foi possível estimar os impactos na economia circular e nas emissões de gases de efeito estufa.

As estimativas de gases de efeito estufa demonstraram que os impactos das mudanças nos consumos dentro de uma unidade organizacional afetam não apenas suas emissões de carbono diretas, como as indiretas, já que a quantidade de extração e produção de insumos pode ser afetado por essa mudança, assim como o transporte de matérias primas.

A associação de parâmetros de processo aos aspectos relacionados às emissões de carbono é essencial para que as metas de descarbonização das diferentes organizações sejam atingidas conforme definidas. A construção de um caminho para que a redução das emissões de carbono e, futuramente, a neutralidade seja atingida requer essencialmente que as intervenções estejam alinhadas às condições e parâmetros de processo para que não ocorram interrupções ou reduções na produção.

Conforme as pautas relacionadas às emissões de gases de efeito estufa e ao aquecimento global se tornam cada vez mais destaque, é de grande importância que estes efeitos sejam associados às indústrias e que seus impactos sejam estimados e considerados na tomada de decisão.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros podem abordar o impacto da aplicação de outros coprodutos do processo de produção de aço nos processos produtivos dentro e fora da cadeia de valor. Devido à grande quantidade de resíduos gerados e as dificuldades de armazenamento, o reuso destes materiais é uma tendência, e como observado, dependendo de sua aplicação há impactos distintos em relação ao desempenho, à economia circular e às emissões de gases de efeito estufa.

Sugere-se ainda que briquetes produzidos com o mesmo material, mas com proporções e ligantes diferentes sejam produzidos e avaliados para que haja um comparativo das características metalúrgicas destes aglomerados considerando as características distintas entre eles. Através desta comparação seria possível otimizar a aplicação destes aglomerados pelas suas características e desempenho em relação aos parâmetros metalúrgicos. Nesta linha de estudo, o tempo de sopro ideal para a adição do briquete também pode ser avaliado, considerando-se temperatura, formação da escória, funcionamento do sistema de despoeiramento, entre outras características do processo LD.

Existe ainda a possibilidade de avaliação do impacto ambiental do uso de um briquete similar no processo de redução, ou seja, da aplicação de briquetes de resíduos nos altos-fornos ou nos processos de redução direta e o impacto da substituição total e/ou parcial da parcela do minério de ferro, sínter e pelota por este aglomerado, tanto em relação à redução da demanda de matérias primas, quanto em relação às emissões diretas e indiretas de gases de efeito estufa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELRAHIM, A. **Recycling of steel plant by-products by cold bonded briquetting**. Master—Oulu: Oulun Yliopisto, abr. 2018.
- ARAÚJO, L. A. DE. **SIDERURGIA**. 1. ed. São Paulo: Editora FTD S.A., 1967. v. 1
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-Química I**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2012.
- BARISSETTY, S. et al. Cold Briquetting of DRI Fines for Use in Steel Making Process. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 2019.
- CARDOSO, F. A. et al. Carbide lime and industrial hydrated lime characterization. **Powder Technology**, v. 195, n. 2, p. 143–149, out. 2009.
- CASTRO, L. F. A. DE; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P. **Termodinâmica Metalúrgica**. 1. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, 2004.
- CHASE, M. W. et al. **NIST JANAF Thermochemical Tables 1985**. Washington D.C.: [s.n.].
- Despacho do Presidente da República - Percentual de Biodiesel no Diesel**. **Diário Oficial da União**BrazilPresidência da República, , 13 abr. 2021.
- DROBÍKOVÁ, K. et al. Effects of binder choice in converter and blast furnace sludge briquette preparation: Environmental and practical implications. **Waste Management**, v. 79, p. 30–37, 1 set. 2018.
- EISELE, T. C.; KAWATRA, S. K. A review of binders in iron ore pelletization. **Mineral Processing & Extractive Metall.**, n. 24, p. 1–90, 2003.
- FARIA, G. L. et al. A geometallurgical comparison between lump ore and pellets of manganese ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 59–63, 10 abr. 2015.
- FLORES, I. V. et al. Microstructure and Porosity Evolution During the Reduction, Softening and Melting of Iron-Bearing Materials. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 52, n. 3, p. 1716–1738, 1 jun. 2021.
- FORUM CLIMA - AÇÃO EMPRESARIAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS. **Guia Metodológico para Inventário de Emissões de Gases de Efeito Estufa na Engenharia e Construção**. [s.l: s.n.].
- FRACALOSSO JUNIOR, E. C. **DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE SOPRO DINÂMICO E BLOQUEIOS DE SEGURANÇA USANDO A ANÁLISE DE GÁS ON-LINE DOS CONVERTEDORES DA AM MONLEVADE**. Master—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, maio 2013.
- FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. **Diretrizes para a contabilização de emissões de Escopo 2 em inventários organizacionais de gases de efeito estufa no âmbito do Programa Brasileiro GHG Protocol**. São Paulo: [s.n.].
- FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS; ESCOLA DE ADMINISTRAÇÃO DE EMPRESAS DE SÃO PAULO. **Programa Brasileiro GHG Protocol | FGV EAESP**.

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS; WORLD RESOURCES INSTITUTE. **Especificações do Programa Brasileiro GHG Protocol**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <www.fgv.br/ces/ghg>.

GHG PROTOCOL. **About us | Greenhouse Gas Protocol**.

GHG PROTOCOL, P. B. G. P. **Definição das categorias emissões de gases de efeito estufa (GEE) de Escopo 3**. [s.l: s.n.].

HEINRICH, T. **Reducing zinc contamination in basic oxygen steelmaking dust**. Doctorate—Cardiff: Cardiff University, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14404-4:2020 Calculation method of carbon dioxide emission intensity from iron and steel production — Part 4: Guidance for using the ISO 14404 series**.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gases de efeito estufa Parte 1: Especificação e orientação a organizações para quantificação e elaboração de relatórios de emissões e remoções de gases de efeito estufa**. [s.l: s.n.].

KARUNADASA, K. S. P. et al. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 134, p. 21–28, 1 nov. 2019.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química Geral e Reações Químicas**. 2. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2009.

LOBATO, N. C. C.; VILLEGAS, E. A.; MANSUR, M. B. **AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA O GERENCIAMENTO DAS ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO E DE ACIARIA**. 68º Congresso Anual da ABM. **Anais...**2013.

MATOS, R. A. DA S.; LOUREIRO, M. H. C.; SOARES, F. K. **BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2021 - Ano Base 2020**. Rio de Janeiro: [s.n.].

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÕES. **Fator médio - Inventários corporativos**.

MOURÃO, M. B. **Introdução a siderurgia**. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. v. 1

OLIVEIRA, L. C. P.; D'ABREU, J. C. **Reaproveitamento do Pó de Aciaria LD Gerado no Sistema de Despoeiramento Primário à Seco**. Mestrado—Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 15 abr. 2016.

OLIVEIRA, L. C. P.; D'ABREU, J. C. **PODER REFRIGERANTE DE BRIQUETES DE PÓ DE ACIARIA LD ***. 2019.

PIETSCH, W. An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration. **Powder Technology**, v. 130, n. 1–3, p. 8–13, fev. 2003.

PRIETO-SANDOVAL, V. et al. Key elements in assessing circular economy implementation in small and medium-sized enterprises. **Business Strategy and the Environment**, v. 27, n. 8, p. 1525–1534, 1 dez. 2018.

REDEFOR - REDE SÃO PAULO DE FORMAÇÃO DISCENTE. A Lei de Lavoisier. **Universidade Estadual Paulista**, p. 1–3, [s.d.].

SILVA, I. A. DA et al. **Termodinâmica Metalúrgica: balanços de energia, soluções e equilíbrio químico em sistemas metalúrgicos**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2018.

SINHA, M.; FUKEY, L. N. Circular Economy. Em: **Circular Economy for the Management of Operations**. First edition. | Boca Raton, FL : CRC Press, 2021. | Series: Mathematical engineering, manufacturing, and management sciences: CRC Press, 2020. p. 89–117.

SNIGDHA, G.; BHARATH, B. N.; VISWANATHAN, N. N. BOF process dynamics. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy**, v. 128, n. 1–2, p. 17–33, 3 abr. 2019.

TAKANO, C.; NARITA, C. Y.; MOURÃO, M. B. **LIGANTES ALTERNATIVOS PARA AGLOMERADOS AUTORREDUTORES: UMA ANÁLISE**. Editora Edgard Blucher, Ltda., 29 set. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Understanding Global Warming Potentials | US EPA09**.

WENDEL, J. et al. Oxide reduction and oxygen removal in water-atomized iron powder: a kinetic study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 1, p. 309–320, 1 out. 2020.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Steel industry co-products**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/publications/position-papers.html>>. Acesso em: 17 nov. 2021a.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **CO2 Data Collection User Guide, version 10**. [s.l: s.n.].

ZHANG, G.; SUN, Y.; XU, Y. **Review of briquette binders and briquetting mechanism**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Elsevier Ltd, , 2018.

ANEXO I – Diretrizes do Protocolo de Gases de Efeito Estufa para a Indústria De Ferro e Aço

Calculating Greenhouse Gas Emissions from Iron and Steel Production

A component tool of the Greenhouse Gas Protocol Initiative

January 2008.

For additional information please contact Stephen Russell (stephen.russell@wri.org)

Contents

1.0	Overview	3
	1.1 Purpose of tool	3
	1.2 Domain of application	4
2.0	Organizational and Operational Boundaries	6
	2.1 Organizational boundaries	6
	2.2 Operational boundaries	7
3.0	Methodologies	8
	3.1 Introduction	8
	3.2 Stationary Combustion	9
	3.2.1 Emissions from electricity generation and reheating furnaces	10
	3.2.2 Emissions from Coke Making	15
	3.2.3 Emissions from flaring	19
	3.3 Industrial Process Emissions	20
	3.3.1 CO ₂ methods for process sources	20
	3.3.2 CH ₄ methods for process sources	22
	3.4 Limestone and Dolomite Production	23
	3.4.1 Scope 1 emissions	23
	3.4.2 Scope 2 emissions	25
Appendices		
Appendix I	Defaults for estimating the CO ₂ emissions from the stationary combustion of fuels	27
Appendix II	Defaults for estimating the CH ₄ and N ₂ O emissions from the stationary combustion of fuels	33
Appendix III	Unit conversion ratios	36

1.0 Overview

1.1 Purpose of tool

This document provides guidance on the estimation of greenhouse gas (GHG) emissions from sources associated with Iron and Steel production. A companion spreadsheet, available at www.ghgprotocol.com, implements the methods described in this document. Together these documents comprise the 'Iron and Steel Tool', one of many calculation tools available under the Greenhouse Gas Protocol Initiative, a joint program of the World Resources Institute and the World Business Council for Sustainable Development. The Iron and Steel Tool may be used by companies for internal or public reporting needs, or to participate in a GHG program. Likewise GHG programs, including voluntary or mandatory programs and emission trading schemes, may also customize this tool for their program's needs.

This guidance explains best practices for the selection and implementation of emission calculation methods, as well as for the collection, documentation, and quality control of data. It often presents different methods for calculating emissions from single sources so that different users of the Iron and Steel tool may match the rigor and detail of their emission inventory to their needs or goals. The guidance has been structured so that any company, regardless of its experience or resources, should be able to produce reliable estimates of its emissions. In particular, default values for virtually all of the parameters in the methods are supplied so that, at the very least, a company needs only to supply data on production volumes or the amount of fuel consumed, for example.

This tool updates the Corporate Standard's previous guidance for the Iron and Steel sector that was issued in 2002. Major revisions in this update include the provision of methods for specific industrial activities within the overall iron and steel manufacturing process. For example, facilities may now account for the emissions from Direct Reduced Iron and sinter production, as well as coke manufacture. Furthermore, this update includes expanded coverage of stationary combustion sources, such as reheating furnaces, which may contribute significantly to an Iron and Steel facility's overall emissions.

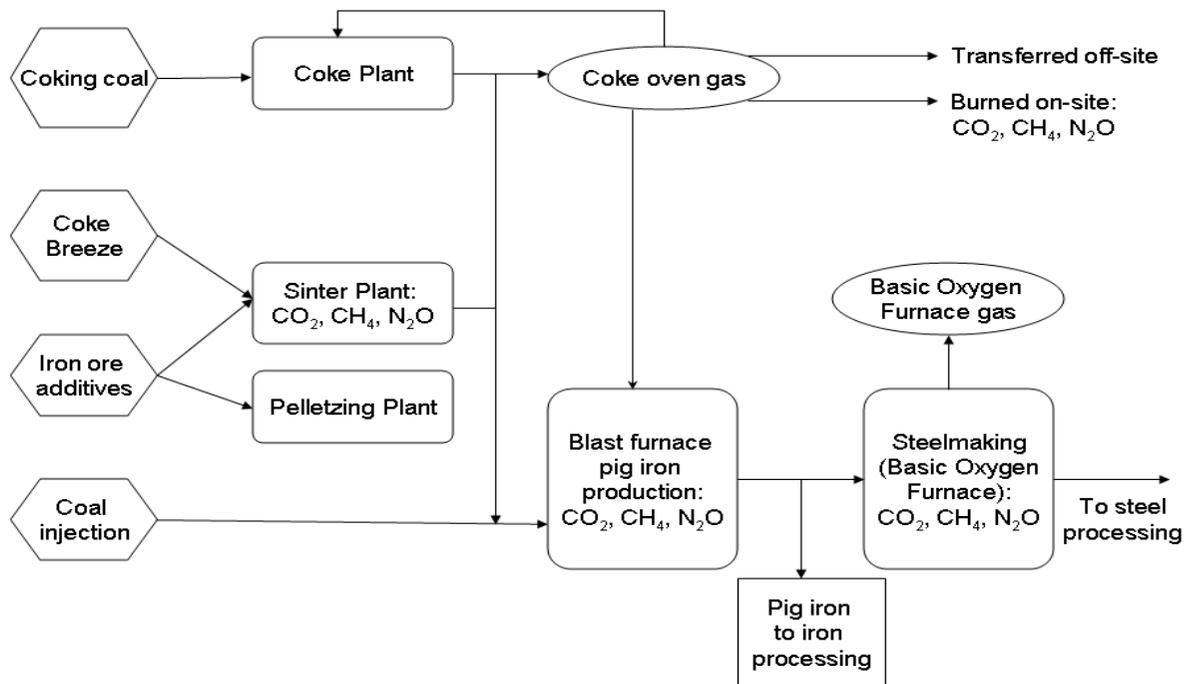
Users of the Iron and Steel Tool and of other tools available under the GHG Protocol Initiative should consult the Corporate Standard (available at www.ghgprotocol.org), which outlines best practices for general GHG accounting issues. In particular, the Corporate Standard explains why Iron and Steel companies need to have clearly set their organizational and operational boundaries prior to developing an inventory. Because boundaries constitute a critical issue in GHG accounting that has to be considered prior to the use of this tool, Section 2.0 of this guidance summarizes some basic concepts related to the drawing of boundaries (see Section 2.0). Users should consult the Corporate Standard for further guidance and information.

1.2 Domain of application

The manufacture of iron and steel is an energy intensive activity that generates carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), and nitrous oxide (N₂O) emissions at various stages during the production process (Figure 1). Although CO₂ is easily the main GHG emitted, N₂O and CH₄ emissions are not necessarily trivial. Hence, the Iron and Steel tool has incorporated methods for each of these three GHGs whenever possible. Figure 1 summarizes the industrial activities and associated GHG emissions that are considered in this tool.

Please note that this tool does not provide guidance on calculating emissions from transport vehicles ('mobile combustion') or the consumption of purchased electricity, heat and steam. Instead, users interesting in calculating emissions from these sources should consult the relevant tools from the Protocol Initiative's website (www.ghgprotocol.org).

Figure 1. The main GHG emission sources associated with iron and steel production that are considered in this tool. Other sources that are not represented here and that may contribute significantly to a facility's overall emissions include the on-site transportation of materials and the consumption of purchased electricity, heat and steam. Figure modified from the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.



2.0 Organizational and Operational Boundaries

The manner in which organizational and operational boundaries are drawn determines both the sources that are included within an inventory and the emissions from those sources that are reported by a company. Because it is critical that boundaries are consistently and reliably drawn across a company's constituent facilities and units, organizational and operational boundaries are briefly discussed here. Users are strongly encouraged to consult the Corporate Standard for further guidance.

2.1 Organizational boundaries

For corporate inventories, the exact accounting of the emissions from a source depends on whether that source is wholly owned, a joint venture, subsidiary, or other legal entity. The Corporate Standard provides two approaches for determining how such accounting should be undertaken.

I. Equity share approach

A company reports the percentage GHG emissions from a source that mirrors the percentage financial ownership that company has in the source. One exception relates to fixed asset investments: whenever a company owns only a small part of the shares of a source and does not exert significant financial control, the company does not account for that source's emissions.

II. Control Approach

A company reports 100% of the emissions from sources over which it has control. Two alternative criteria can be used to define control:

(a) Financial control. A company exerts financial control over the source if it has the ability to direct both the financial and operating policies of the source with a view to gaining economic benefits from such activities.

(b) Operational control. A company has operational control over a source if it has the full authority to introduce and implement its operating policies and practices at the source.

The Corporate Standard encourages companies to use both the equity share approach and a control approach when reporting under voluntary schemes. However, contractual arrangements might determine the ownership of and reporting requirements for GHG emissions, and various other factors might influence the choice of an approach, including:

- Liability and risk management. In assessing risk the equity share and financial control approaches might be most appropriate choices.
- Management information and performance tracking. The control approaches would allow managers to be held accountable for activities under their control.
- Completeness of reporting. Companies may find it difficult to provide matching records or lists of financial assets as proof that sources are correctly accounted for under the operational control approach.

Once an appropriate approach has been determined it should be consistently applied across all of the facilities and units under the control of the reporting company.

2.2 Operational boundaries

Having established its organizational boundaries, a company is then able to establish the scope (or 'operational boundaries') of an emissions source. Robustly defined operational boundaries will help a company better manage the full spectrum of GHG risks and opportunities that exist along its value chain. In particular, the use of scopes helps companies meet the reporting requirements of corporate reporting programs, voluntary GHG registries, and other GHG programs.

Emissions fall under one of three scopes. Scope 1 emissions are 'direct'; that is, they stem from sources that are owned or controlled by the reporting company. Scopes 2 and 3 refer to 'indirect' emissions that originate from sources that are controlled by third parties, but that are nonetheless related to the activities of the reporting company. Scope 2 emissions stem from the consumption of purchased electricity, and Scope 3 emissions from all other indirect sources, notably the third party transport of raw materials.

Scope 2 emissions are not considered in this document, although Scope 3 emissions from the production of coke and of limestone and dolomite are. Otherwise, the methods in this tool pertain to Scope 1 emissions.

3.0 Methodologies

3.1 Introduction

Tiers

Many of the methods described in this document are categorized as belonging to one of three tiers. Typically the equations underlying a method do not change amongst tiers. Instead, the values of the parameters forming those equations do, and tiers differ in how much those values are representative of the activities of the reporting company. As the tier level increases from Tier 1 to Tier 3 the values become more specific to the reporting company, leading to greater accuracy in the emissions calculations. A tier system is used here to emphasize the advantages of collecting and using facility-specific information, and to distinguish between the different sets of default factors that are available for some methods (e.g., both Tier 1 and Tier 3 default emission factors are offered for reheating furnaces).

- Tier 1: Tier 1 methods estimate emissions by multiplying production data, such as the volume of fuel used or steel produced, by an industry-specific default emission factor. Tier 1 defaults are supplied for all of the methods in the Iron and Steel Tool, where appropriate.
- Tier 2: Tier 2 methods require data that are less general. For instance, a Tier 2 emission factor might reflect the typical industrial practices within a specific country, whereas a Tier 1 factor constitutes a global default value. Facility-specific data are not considered Tier 2. Tier 2 data might be available from national statistical agencies or industry associations.
- Tier 3: Tier 3 methods require facility-specific data, such as the composition of the fuel combusted at a facility, or the specific types of technologies employed at a facility.

Facilities should ensure that only a single method is used to calculate the emissions from a single source so as to help avoid the double counting of

emissions. Particular care should be exercised when fuels have dual energy and process uses, as might happen with blast furnace gases, sinter off gases and coke oven gasses, which, although the product of industrial processes, can also be used to supply energy to industrial processes. Companies are recommended to use the most accurate method possible given the data they have at hand.

Differences between CO₂ and CH₄/N₂O

The recommended methods for calculating CO₂ emissions often differ from those for N₂O and CH₄ emissions. This is because CO₂ emissions are largely determined by the carbon contents of the consumed materials, whereas N₂O and CH₄ emissions are much more influenced by the combustion or emission control technologies employed by the industrial apparatus. Consequently, CO₂ emissions are best determined using a material balance approach that tracks the flow of carbon through the industrial process, whereas N₂O and CH₄ emissions are best determined using equipment or process-specific emission factors. The methods in this guidance will treat CO₂ separately from N₂O and CH₄.

N₂O is only considered by this tool in relation to stationary combustion sources. This is because the N₂O emissions from the industrial processes specific to the Iron and Steel sector are assumed to be negligible.

Global Warming Potentials

The Global Warming Potential (GWP) of a greenhouse gas is a measure of how much a given mass of that gas contributes to global warming. GWPs are given on a relative scale that compares the gas in question to carbon dioxide, whose GWP is therefore 1.0. Over a 100 year time horizon the GWP of CH₄ is 21, whereas that of N₂O is 310 (IPPC Second Assessment Report).

In this tool the emissions of each greenhouse gas are multiplied by a relevant GWP to determine the potential impacts on global warming of these emissions. The product of this multiplication is given in units of CO₂-equivalents (metric tones CO₂-e.). The spreadsheet program that accompanies this guidance

allows facilities to calculate both the absolute emissions of individual GHGs and their CO₂-equivalency.

3.2 Stationary Combustion

Stationary combustion emissions account for roughly half of the overall emissions from an Iron and Steel company and include CO₂, CH₄, and N₂O emissions. Stationary combustion sources belong to four main types:

1. Electricity generation; e.g., captive power plant boilers
2. Re-heating furnaces (other coal and oil use); e.g., mill sections
3. Coke production
4. Flaring

3.2.1 Emissions from Electricity Generation and Reheating Furnaces

CO₂

The calculation of CO₂ emissions from Electricity Generation and Reheating Furnaces requires data on the carbon content, heating value and oxidation fraction of the consumed fuel(s). Default, Tier 1 values for each of these factors are supplied.

The following sections provide information on these factors and on how the fuel consumption data should be gathered.

Fuel Consumption Data

Facilities need to collate data on the amount of fuel consumed over the reporting year and disaggregate these data by fuel type. These data can come directly from on-site metering of the fuel inputs into the combustion units or from the output of these units. Alternatively, the data may be calculated from purchase or delivery records, in which case companies should be careful to account for inventory stock changes following Equation 1:

Equation 1

Accounting for Changes in Fuel Stocks

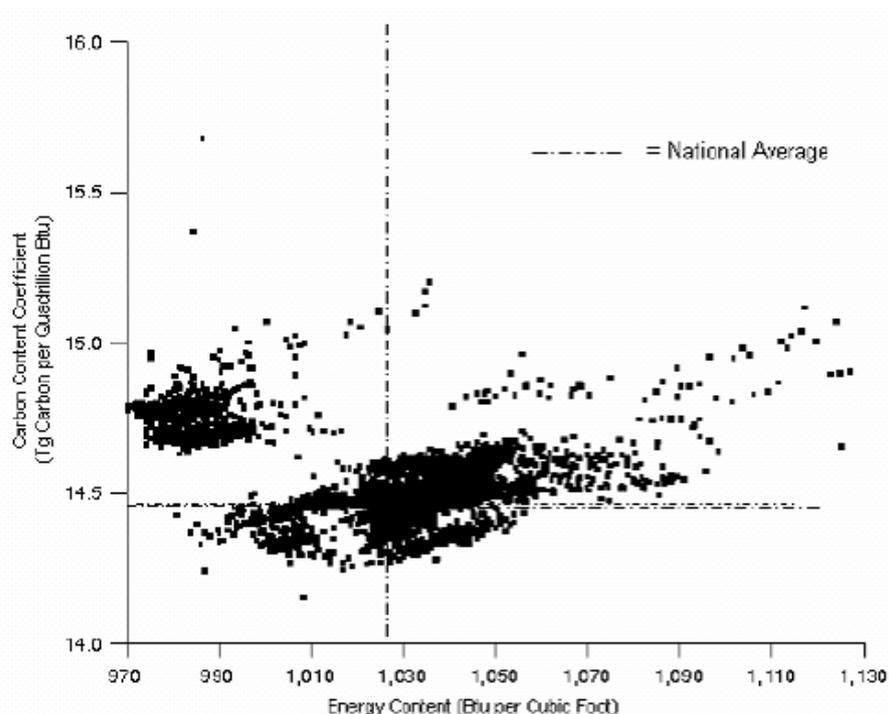
- Total Annual Fuel Consumption = Annual Fuel Purchases - Annual Fuel Sales + Fuel
- Stock at Beginning of Year - Fuel Stock at End of Year

Fuel Carbon Content and Heating Values

The *carbon content* of a fuel is the fraction or mass of carbon atoms relative to the total mass or number of atoms in the fuel; it is thus a measure of the potential CO₂ emissions from that fuel's combustion.

The carbon content of a given fuel can show variation over space and time (see Figure 2 for an example). The extent of variation can depend on the units chosen to express the carbon content data - less variability is often seen when the data are expressed on an energy basis (e.g., Kg carbon/MJ or tonnes carbon/ million Btu) compared to a mass or volume basis (e., kg C/ Kg fuel). Carbon content values can be converted to energy units using heating or calorific values.

Figure 2. Spatial variation in the carbon content of pipeline-quality natural gas in the U.S.



Source: Energy Information Administration (1994), Emissions of Greenhouse Gases in the United States 1987-1992.

A fuel's *heating value* is the amount of heat released during the combustion of a specified amount of that fuel (example units are MJ/Kg, thousand Btu/lb, and

MMBtu/bbl). Two alternative metrics of heating value may be used to adjust carbon content data: lower heating value (LHV; also known as Net Calorific Value (NGV)) and higher heating value (HHV; also known as Gross Calorific Value (GCV)). These metrics differ in how they consider the different physical states (liquid or gaseous) that water exists in following combustion. The HHV includes the latent energy of condensation of water following combustion, whereas the LHV is obtained by subtracting the heat of vaporization of the water produced by combustion from the higher heating value. More specifically:

Equation 2**Inter-converting HHV and LHV data**

$$LHV = HHV - 0.212H - 0.0245M - 0.008Y$$

Where:

M = % moisture

H = % hydrogen

Y = percent oxygen

A commonly accepted approximation for inter-converting LHV and HHV data is to assume that the LHV is 95% of the HHV for solid fuels, such as coal and oil, but 90% of the HHV for gaseous fuels, such as natural gas.

One benefit of the HHV over the LHV is that the relationship between carbon content and heating values is more direct using the former. This is because the LHV is partly a function of the fuel's moisture content, which can vary significantly. In North America the convention is to use HHV, whereas LHV is used outside North America.

Carbon content factors can be converted to an energy scale using heating values with Equation 3:

Equation 3**Converting carbon content factors from a mass or volume basis to an energy basis**

$$F_{c,h} = \frac{F_c}{HV_f}$$

Where:

$F_{c,h}$ = Carbon content of fuel on a heating value basis (e.g., short tons carbon / million Btu or metric tons carbon / GJ)

F_c = Carbon content of fuel on a mass or volume basis (e.g., short ton carbon / short ton)

HV_f = Heating value of fuel (e.g., MJ/Kg, thousand Btu/lb or MMBtu/bbl, etc.)

To summarize, given the variability that can exist in fuel composition, companies are encouraged to use Tier 3, facility-specific values for carbon content and heating values whenever possible. Ideally, the carbon content factors should be expressed on an energy scale using higher heating values. Tier 3 information may be available from suppliers or from the Material Safety Data Sheets for purchased fuels. In case facility-specific values can not be derived, plants may use the Tier 1 default values in Appendix I. Companies may use a mix of plant-specific and default values in a single calculation (e.g., custom carbon content factor, but default HHV data). Tier 2 values may be available from national statistical agencies and other national-level organizations.

Fuel Fraction Carbon Oxidation Factor

A small fraction of a fuel's carbon content can escape oxidation and remain as a solid after combustion in the form of ash or soot (for solid fuels) or particulate emissions (for natural gas and other gaseous fuels). This unoxidized fraction is a function of several factors, including fuel type, combustion technology, equipment age, and operating practices. This fraction can be assumed to contribute no further to CO₂ emissions, so it is easily corrected for in estimating CO₂ emissions. The stationary combustion CO₂ methods in this tool use an 'oxidation factor' to account for the unoxidised fraction (where 1.00 = complete oxidation). In general, variability in the oxidation factor is low for gaseous and liquid fuels, but can be much larger for solid fuels. For example, an Australian study of coal-fired boilers found that the oxidation factor ranged from 0.99 – 0.88 (IPCC, 2006).

The preferred approach for developing a Tier 3 facility-specific oxidation factor is to measure the quantity of residual solid left over from the combustion process and then analyze that residue's carbon content. However, if this is not possible a Tier 1 default value of 1.00 can be assumed.

Calculating CO₂ Emissions

Facilities should first ensure that all units are consistent with each other (Appendix III provides unit conversion ratios). Facilities are encouraged to express any Tier 2/3 carbon content data on an energy basis using HHV values, before using Equation 4 to calculate the emissions. Otherwise, when these data are expressed on a mass or volume basis, Equation 5 should be

used. Default, Tier 1 values for use with Equations 4 and 5 are given in Appendix I.

Equation 4	Calculating CO₂ emissions using carbon content data that are expressed on a mass or volume basis
-------------------	--

Mass basis:	$E = A_{f,v} \cdot F_{c,v} \cdot F_{ox} \cdot \frac{44}{12}$
Volume basis:	$E = A_{f,m} \cdot F_{c,m} \cdot F_{ox} \cdot \frac{44}{12}$

Where:

E = Amount of CO₂ emitted (metric tons)

$A_{f,v}$ = Volume of fuel consumed (e.g., liters, gallons, m³, etc.)

$A_{f,m}$ = Mass of fuel consumed (e.g., kg, short ton, etc.)

$F_{c,v}$ = Carbon content of fuel on a volume basis (e.g., short tons carbon / gallon)

$F_{c,m}$ = Carbon content of fuel on a mass basis (e.g., short tons carbon / short ton)

F_{ox} = Fraction oxidation factor

44/12 = The ratio of the molecular weight of carbon to that of CO₂

Equation 5	Calculating CO₂ emissions from stationary combustion sources using carbon content data expressed on an energy basis:
-------------------	--

$E = A \cdot HV_f \cdot F_{c,h} \cdot F_{ox} \cdot \frac{44}{12}$

Where:

E = Amount of CO₂ emitted (metric tonnes)

A = Mass of fuel consumed (e.g., metric tonnes)

HV_f = Heating value of fuel (e.g., MJ/Kg or thousand Btu/lb)

$F_{c,h}$ = Carbon content of fuel on a heating value basis (e.g., short tons C/million Btu or metric tonnes C/GJ)

F_{ox} = Fraction oxidation factor

44/12 = The ratio of the molecular weight of carbon to that of CO₂

CH₄ and N₂O emissions

The N₂O and CH₄ emissions from Electricity Generation and Reheating Furnaces can be calculated using Equation 6. This tool provides two sets of default emission factors that can be used with Equation 6. Appendix II lists fuel-specific default factors that are Tier 1. Table 1 lists equipment-specific factors that are Tier 3. Facilities are encouraged to use the Tier 3 factors whenever possible, although they may instead use the Tier 1 factors if they do not have reliable data on the equipment in use at their combustion units. Tier 2 factors that are fuel- and country-specific, but not equipment-specific, may also be used and may be obtainable from national statistical agencies and other national-level organizations. Note that the default N₂O factors are generally based on limited measurements and have a high degree of uncertainty.

Equation 6	Calculating N₂O and CH₄ emissions from stationary combustion sources
<i>Tier 1: $E = A_f \cdot HHV_f \cdot EF \cdot GWP$</i>	
<i>Tier 3: $E = A_f \cdot HHV_f \cdot ESEF \cdot GWP$</i>	

Where:

E = Amount of either N₂O or CH₄ emitted (metric tonnes CO₂-equivalent)

A_f = Amount of fuel combusted on a mass or volume basis (e.g., lb, bbl, etc.)

EF = Tier 1 fuel-specific emission factor (see Appendix II for default values)

$ESEF$ = Tier 3 Equipment-specific emission factor (see Table 1 for default values)

GWP = 21 for CH₄ or 310 for N₂O

Table 1: Tier 3 equipment-specific CH₄ and N₂O default emission factors for stationary combustion sources

Technology			LHV/NCV basis: kg/TJ fuel		HHV/GCV basis: kg/TJ fuel	
			CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O
Basic Technology	Configuration	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	
Liquid fuels	Residual fuel oil/ Shale oil boilers	3.000	0.300	3.158	0.316	
	Gas/Diesel oil boilers	0.200	0.400	0.211	0.421	
	Large stationary diesel oil engines >600hp (447kW)	4.000	N/A	4.211	N/A	
	Liquified Petroleum Gases (LPG) boilers	0.900	4.000	0.947	4.211	

Solid fuels	Other bituminous /Sub-bituminous overfeed stoker boilers		1.000	0.700	1.053	0.737
	Other bituminous /Sub-bituminous underfeed stoker boilers		14.000	0.700	14.737	0.737
	Other bituminous/sub-bituminous pulverised	Dry bottom, wall fired	0.700	0.500	0.737	0.526
		Dry bottom, tangentially fired	0.700	1.400	0.737	1.474
		Wet bottom	0.900	1.400	0.947	1.474
	Other bituminous spreader stokers		1.000	0.700	1.053	0.737
	Other bituminous/sub-bituminous fluidised bed combustor	Circulating bed	1.000	61.000	1.053	64.211
Bubbling bed		1.000	61.000	1.053	64.211	
Natural Gas	Boilers		1.000	1.000	1.111	1.111
	Gas-fired gas turbines >3MW		4.000	1.000	4.444	1.111
	Natural gas-fired reciprocating engines	2-Stroke lean burn	693.000	N/A	770.000	N/A
		4-Stroke lean burn	597.000	N/A	663.333	N/A
4-Stroke rich burn		110.000	N/A	122.222	N/A	
Biomass	Wood/wood waste boilers		11.000	7.000	11.579	7.368

Source: IPCC 2006, Volume 2, Chapter 2.

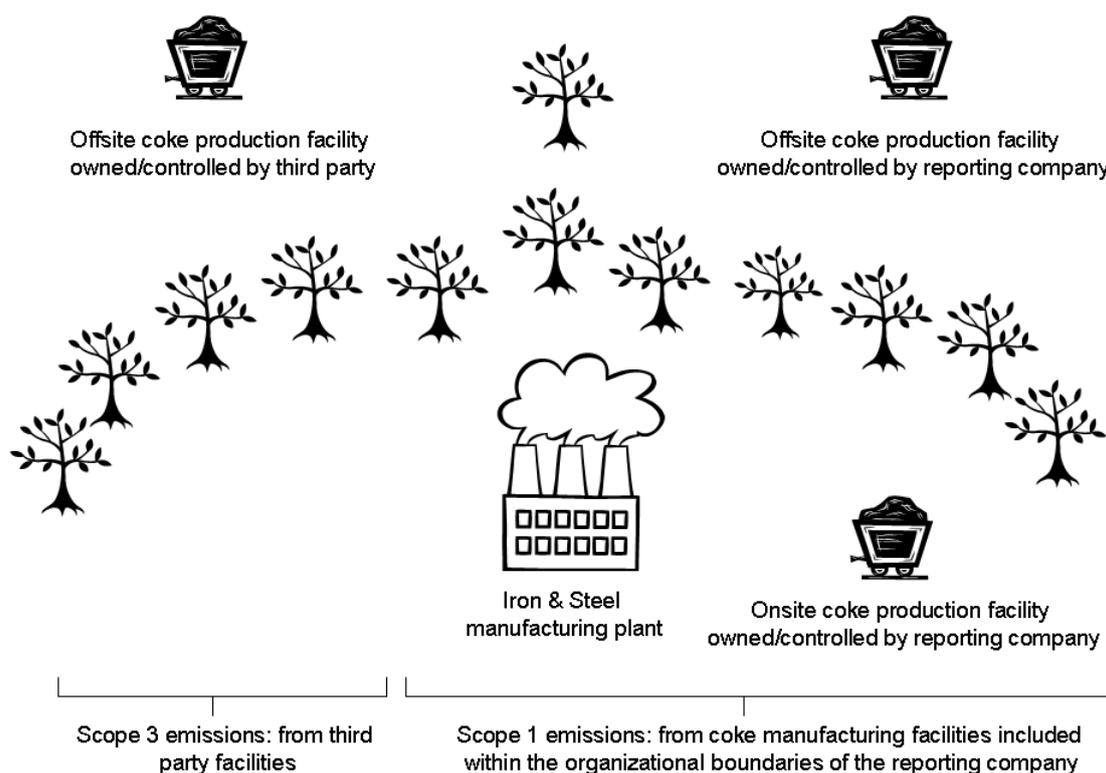
3.2.2 Emissions from Coke Making

CO₂

This guidance provides two methods for calculating the CO₂ emissions from coke manufacture. Facilities should choose between the two based on whether or not the coke they consumed was produced onsite. This is because coke manufacture may entail the use of by-products from industrial activities that took place within the site of coke production. Facilities that consume coke produced off-site should not account for the emissions from these by-products; otherwise, emissions from these by-products might be double-counted.

The separate consideration of emissions from onsite and offsite coke manufacture also allows the separation of emissions based on ownership. In other words, if coke is purchased from an entity outside the organizational boundaries of the reporting company, the associated emissions are Scope 3, not Scope 1. Likewise, if the coke production facility is offsite, but located within the corporate boundaries of the reporting company, the facility's emissions fall under Scope 1. Figure 3 demonstrates this principle.

Figure 3. Diagram illustrating how the accounting of emissions from coke manufacturing facilities depends on whether those facilities exist within the organizational boundaries of the reporting company.



Emissions from onsite and offsite coke production should be estimated using Equations 7 and 8, respectively. Both equations require carbon content data for each material input into the coke plant. Companies are encouraged to use facility-specific (Tier 3) values whenever possible. However, if companies do not have the requisite information they may then use the default, Tier 1 values (see Table 2).

Where:

Equation 7 Calculating CO₂ emissions from onsite coke production

$$E_{CO_2, energy} = \left[\begin{array}{l} CC \cdot C_{CC} + \sum_a (PM_a \cdot C_a) + BG \cdot C_{BG} \\ - CO \cdot C_{CO} - COG \cdot C_{COG} - \sum_b (COB_b \cdot C_b) \end{array} \right] \cdot \frac{44}{12}$$

$E_{CO_2, energy}$ = emissions of CO₂ from onsite coke production, tonnes

CC = quantity of coking coal consumed for coke production in onsite integrated iron and steel production facilities, tonnes

PM_a = quantity of other process material a, other than those listed as separate terms, such as natural gas and fuel oil, consumed for coke and sinter production in onsite coke production and iron and steel production facilities, tonnes

BG = quantity of blast furnace gas consumed in coke ovens, m₃ (or other unit such as tonnes or GJ).

CO = quantity of coke produced onsite at iron and steel production facilities, tonnes

COG = quantity of coke oven gas transferred offsite, m₃ (or other unit such as tonnes or GJ).

COB_b = quantity of coke oven by-product b, transferred offsite to other facilities, tonnes

C_x = carbon content of material input or output x, tonnes C/(unit for material x) [e.g., tonnes C/tonne]

Where:

Equation 8 Calculating CO₂ emissions from offsite coke production

$$E_{CO_2, energy} = \left[\begin{array}{l} CC \cdot C_{CC} + \sum_a (PM_a \cdot C_a) - NIC \cdot C_{NIC} \\ - COG \cdot C_{COG} - \sum_b (COB_b \cdot C_b) \end{array} \right] \cdot \frac{44}{12}$$

$E_{CO_2, energy}$ = emissions of CO₂ from offsite coke production (tonnes)

CC = quantity of coking coal used in non-integrated coke production facilities (tonnes)

PM_a = quantity of other process material a, other than coking coal, such as natural gas and fuel oil consumed nationally in non-integrated coke production (tonnes)

NIC = quantity of coke produced offsite in non-integrated coke production facilities nationally (tonnes)

COG = quantity of coke oven gas produced in offsite non-integrated coke production facility (tonnes)

COB_b = quantity of coke oven by-product b , produced nationally in offsite non-integrated facilities and transferred offsite to other facilities (tonnes)

C_x = carbon content of material input or output x , tonnes C/(unit for material x) [e.g., tonnes C/tonne]

Table 2. Carbon contents for materials consumed in process sources

Process Materials	Carbon Content* (kg C/kg)
Blast Furnace Gas	0.17
Charcoal ^a	0.91
Coal	0.67 ¹
Coal tar	0.62
Coke	0.83
Coke Oven gas	0.47
Coking Coal	0.73
Direct reduced Iron (DRI)	0.02
Dolomite	0.13
EAF Carbon Electrodes	0.82 ²
EAF Charge Carbon	0.83 ³
Fuel Oil	0.86 ⁴
Gas Coke	0.83
Hot Briquetted iron	0.02
Limestone	0.12
Natural Gas	0.73
Oxygen Steel Furnace Gas	0.35
Petroleum Coke	0.87
Purchased pig Iron	0.04

Scrap Iron	0.04
Steel	0.01

Sources and Notes:

* Default values are consistent with those provided in the IPCC 2006 Guidelines (Volume 2) and have been calculated with the following assumptions:

¹ Assumed other bituminous coal

² Assumed 80% petroleum coke and 20% coal tar

³ Assumed coke oven gas

⁴ Assumed gas/diesel fuel

^a The CO₂ emissions from charcoal can be calculated using this carbon content value, but are reported as zero for the purposes of corporate inventories.

CH₄

The CH₄ emissions from coke manufacture can be calculated using Equation 9, regardless of whether the coke was produced onsite or offsite.

Equation 9 Calculating CH₄ emissions from coke production

$$E_{CH_4} = EF_{CH_4} \bullet Coke$$

Where:

E_{CH_4} = The amount of CH₄ emitted from coke manufacture.

EF_{CH_4} = The CH₄ emission factor (g CH₄ / tonne coke)

Coke = The amount of coke produced (metric tonnes coke)

The default value for the CH₄ emission factor is: 0.1 g/metric tonne coke.

3.2.3 Emissions from Flaring

Flares are a special category of stationary combustion sources because they are not typically operated for the purpose of producing useful energy and because they tend to function at relatively low combustion efficiencies (i.e., they allow a larger percentage of the fuel to pass unburnt). Flaring is generally uncommon in Iron and Steel operations as most integrated plants recycle the coke-oven and blast furnace gases they produce. Exceptions arise when industrial operations are interrupted and systems must be taken offline.

The CO₂ and CH₄ emissions from flares should be estimated following Equations 10 and 11, respectively. There is no method to calculate flare N₂O emissions.

CO₂**Equation 10** Calculating CO₂ emissions from flares

$$\text{CO}_2 \text{ Emissions} = Q \times 5.16^{-5} \times C_{\text{mole ratio}}$$

Where:

CO₂ Emissions = annual emissions from flaring (tonne/yr)

Q = Volume Gas Flared (scf/yr)

$C_{\text{mole ratio}} = \sum (\text{lbmole HC}_i / \text{lbmole gas} \times \text{lbmoles C} / \text{lbmole HC}_i)$, where HC_i = Hydrocarbon molecule i

$5.16 \times 10^{-5} = 1 / \text{Molar Volume (lbmole 379.3scf)} \times \text{Combustion Efficiency (.98)} \times 1 \text{ lbmoles CO}_2 / \text{lbmole C} \times \text{MW}_{\text{CO}_2} (44 \text{ lb/lbmole}) \times \text{tonne} / 2204.6 \text{ lb}$

CH₄**Equation 11** Calculating CH₄ emissions from flares

$$\text{CH}_4 \text{ Emissions} = Q_{\text{fg}} \cdot 3.83^{-7} \cdot \text{CH}_4 \text{ mole ratio} \cdot$$

GWP

Where:

CH₄ Emissions = annual emissions from flaring (tonne/yr)

Q_{fg} = Volume Gas Flared (scf/yr)

CH₄ mole ratio = lbmole CH₄ / lbmoles gas

$3.83 \times 10^{-7} = 1 / \text{Molar Volume (lbmole 379.3scf)} \times .02 \text{ (\% Uncombusted CH}_4 / 100) \times \text{MW}_{\text{CH}_4} (16 \text{ lb/lbmole}) \times \text{tonne} / 2204.6 \text{ lb}$

GWP = 21

3.3 Industrial Process Emissions

The four main sources that contribute to process GHG emissions are:

1. Sinter making
2. Pelletizing
3. Iron and steel making
4. Direct Reduced Iron (DRI) production

CO₂ and CH₄ are the main GHGs emitted by process sources. N₂O emissions may also occur, but these are considered very small and are not considered further by the Iron and Steel Tool.

3.3.1 CO₂ methods for process sources

These methods require data on the carbon content of the materials consumed during the industrial processes. Companies are encouraged to use Tier 3, facility-specific values whenever possible. However, the default, Tier 1 values in Table 2 may be used in the absence of other, more detailed information.

Sinter production

The CO₂ emissions should be calculated following Equation 12.

Equation 12 Calculating CO₂ emissions from sinter production

$$E_{CO_2} = \left[CBR \cdot C_{CBR} + COG \cdot C_{COG} + BG \cdot C_{BG} + \sum_A (PM_a \cdot C_a) - SOG \cdot C_{SOG} \right] \cdot \frac{44}{12}$$

Where:

E_{CO_2} = emissions of CO₂ from sinter production (tonnes)

CBR = quantity of purchased and onsite produced coke breeze used for sinter production (tonnes)

COG = quantity of coke oven gas consumed in blast furnace in sinter production (m³)

BG = quantity of blast furnace gas consumed in sinter production (m³)

PM_a = quantity of other process material a , other than those listed as separate terms, such as natural gas and fuel oil, consumed during sinter production (tonnes)

SOG = quantity of sinter off gas transferred offsite either to iron and steel production facilities or other facilities (m³)

C_x = carbon content of material input or output x , tonnes C/(unit for material x) [e.g., tonnes C/tonne]. See the default values in Table 2.

Iron and Steel Production

The CO₂ emissions from iron and steel making can be calculated following Equation 13.

Equation 13 Calculating CO₂ emissions from iron and steel production

$$E_{CO_2} = \left[PC \cdot C_{PC} + \sum_a (COB_a \cdot C_a) + CI \cdot C_{CI} + L \cdot C_L + D \cdot C_D + CE \cdot C_{CE} \right] + \sum_b (O_b \cdot C_b) + COG \cdot C_{COG} - S \cdot C_S - IP \cdot C_{IP} - BG \cdot C_{BG} \cdot \frac{44}{12}$$

Where:

E_{CO_2} = emissions of CO₂ from iron and steel production (tonnes)

PC = quantity of coke consumed in iron and steel production (not including sinter production) (tonnes)

COB_a = quantity of onsite coke oven by-product a , consumed in blast furnace (tonnes)

CI = quantity of coal directly injected into blast furnace (tonnes)

L = quantity of limestone consumed in iron and steel production (tonnes)

D = quantity of dolomite consumed in iron and steel production (tonnes)

CE = quantity of carbon electrodes consumed in EAFs (tonnes)

O_b = quantity of other carbonaceous and process material b , consumed in iron and steel production, such as sinter or waste plastic (tonnes)

COG = quantity of coke oven gas consumed in blast furnace in iron and steel production (m³)

S = quantity of steel produced (tonnes)

IP = quantity of iron production not converted to steel (tonnes)

BG = quantity of blast furnace gas transferred offsite (m³)

C_x = carbon content of material input or output X , tonnes C/(unit for material X) [e.g., tonnes C/tonne]. See the default values in Table 2.

Direct Reduced Iron (DRI) Production

The CO₂ emissions from DRI production stem from the combustion of fuel, coke breeze, metallurgical coke or other carbonaceous materials. The emissions can be calculated following Equation 14.

Equation 14 Calculating CO₂ emissions from DRI production

$$E_{CO_2} = (DRI_{NG} \cdot C_{NG} + DRI_{BZ} \cdot C_{BZ} + DRI_{CK} \cdot C_{CK}) \cdot \frac{44}{12}$$

Where:

E_{CO_2} = emissions of CO₂ (tonnes)

DRI_{NG} = amount of natural gas used in direct reduced iron production (GJ)

DRI_{BZ} = amount of coke breeze used in direct reduced iron production (GJ)

DRI_{CK} = amount of metallurgical coke used in direct reduced iron production (GJ)

C_{NG} = carbon content of natural gas (tonne C/GJ) (see Table 2)

C_{BZ} = carbon content of coke breeze (tonne C/GJ) (see Table 2)

C_{CK} = carbon content of metallurgical coke (tonne C/GJ) (see Table 2)

3.3.2 CH₄ methods for process sources

The CH₄ emissions from steel-making are assumed to be negligible and are therefore not discussed here. Instead this toll provides methods for estimating the CH₄ emissions from sinter, pig iron and DRI production using Equations 15, 16 and 17, respectively.

Tier 1 default values for the emission factors used in Equations 15 and 17 are given in Table 3. These values should only be used in the absence of facility-specific data that would allow the derivation of Tier 3 values. Please note that no default is available for pig iron production (Equation 16).

Equation 15 Calculating CH₄ emissions from sinter production

$$E_{CH_4} = SI \cdot EF_{SI} \cdot GWP$$

Equation 16 Calculating CH₄ emissions from pig iron production

$$E_{CH_4} = PI \cdot EF_{PI} \cdot GWP$$

Equation 17 Calculating CH₄ emissions from DRI production

$$E_{CH_4} = DRI \cdot EF_{DRI} \cdot GWP$$

Where:

E_{CH_4} = emissions of CH₄ (kg)

SI = quantity of sinter produced (tonnes)

PI = quantity of iron produced, including iron converted to steel and not converted to steel (tonnes)

DRI = quantity of direct reduced iron produced (tonnes)

EF_x = emission factor, kg CH₄/tonne X produced

GWP = 21

Table 3. Tier 1 CH₄ Emission Factors for process emission sources

Process	Emission Factor
Sinter production	0.07 kg per tonne of sinter produced
DRI Production	1 kg/TJ (on a net calorific basis)

Source: IPCC 2006 (Volume 3, Chapter 4)

3.4 Limestone and Dolomite Production

Two different methods are presented here to allow facilities to calculate the CO₂ emissions from limestone and dolomite production. The choice between them is determined by the available data and by whether or not production occurs within the organizational boundaries of the reporting company. If the associated emissions are direct (Scope 1) then the Scope 1 method should be used. If the associated emissions are indirect (Scope 3) and the reporting company does not have access to the data required by the Scope 1 method, it should use the Scope 3 method instead.

3.4.1 Scope 1 emissions

The Scope 1 method requires data on the type(s) and quantity(ies) of the carbonate(s) consumed to produce lime, as well as the respective emission factor(s) for these carbonate(s). Emissions should be calculated following Equation 18. Note that this method assumes that no lime kiln dust (LKD) is recycled to the kiln, because such recycling is rarely carried out.

Equation 18 Calculating Scope 1 CO₂ emissions from lime production

$$E_{CO_2} = \sum_i (EF_i \cdot M_i \cdot F_i) - M_d \cdot C_d \cdot (1 - F_d) \cdot EF_d$$

Where:

E_{CO_2} = emissions of CO₂ from lime production (tonnes)

EF_i = emission factor for carbonate i (tonnes CO₂/tonne carbonate). See defaults in Table 4.

M_i = weight or mass of carbonate i consumed (tonnes)

F_i = fraction calcination achieved for carbonate i (fraction). See below

M_d = weight or mass of LKD (tonnes)

C_d = weight fraction of original carbonate in the LKD (fraction). See below

F_d = fraction calcination achieved for the LKD (fraction). See below

EF_d = emission factor for the uncalcined carbonate in the LKD (tonnes CO₂/tonne carbonate). See below

Companies are encouraged to use facility-specific values for the parameters in Equation 18 whenever possible. However, default Tier 1 values may be used in the absence of other, more detailed data. Specifically:

- Carbonate emission factor (EF_i). Refer to the values in Table 4.
- Carbonate calcination fraction (F_i). A value of 1.0 (ie. 100 % calcination) may be assumed.
- LKD calcination fraction (F_d). A value of 1.0 (ie. 100 % calcination) may be assumed.
- Weight fraction of original carbonate in the LKD (C_d). Because calcium carbonate is

overwhelmingly the dominant carbonate present in the raw materials used in limestone and dolomite production, facilities may assume that it makes up 100 percent of the carbonate remaining in the LKD. Hence, the Tier 1 default for C_d is equal to the calcium carbonate ratio in the raw material feed to the kiln.

Table 4. Tier 1 emission factors for common carbonate species

Carbonate	Mineral name(s)	Emission factor (tonnes CO ₂ /tonne carbonate)
CaCO ₃	Calcite or aragonite	0.44
MgCO ₃	Magnesite	0.52
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	0.48
FeCO ₃	Siderite	0.38
Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	Ankerite	0.41-0.48
MnCO ₃	Rhodochrosite	0.38
Na ₂ CO ₃	Sodium carbonate or soda ash	0.41

Source: IPCC 2006 Guidelines, Volume 2, Table 2.1.

3.4.2 Scope 3 emissions

The reporting company should calculate the Scope 3 (i.e. indirect) CO₂ emissions from lime production using Equation 19. This is an output-based method that requires data only on the amount of lime that facilities import. These data are then multiplied by an emission factor that is based on the stoichiometric ratios and CaO / CaO·MgO contents of a combination of lime types that is assumed to typify the output of the lime production industry. The resulting estimate of CO₂ emissions is then corrected for the production of hydrated lime and of any Lime Kiln Dust (LKD) that is not returned to the kiln.

Equation 19 Calculating Scope 3 CO₂ emissions from lime production

$$E_{CO_2} = \sum (M_L \cdot EF_{lime}) * (1 - (H_{fraction} \cdot H_{water})) \cdot LKD_{CF}$$

Where:

E_{CO_2} = emissions of CO₂ from lime production (tonnes)

EF_{lime} = emission factor for the specific type of lime that is imported. The default value is: 0.75 tonnes CO₂/ tonne lime produced. See below

M_L = weight or mass of lime produced (tonnes)

$H_{fraction}$ = Fraction of imported lime that is hydrated. Default value: 0.1

H_{water} = Water content of hydrated lime (fraction). Default value: 0.1

LKD_{CF} = Correction factor for the production of lime kiln dust (LKD) that is not returned to the lime kiln. Default value: 1.02

The default emission factor assumes that the produced lime is 85% high calcium lime and 15% dolomitic lime (see Equation 20). Should the reporting company have access to more accurate information, it should adjust the default emission factor based on Equation 20 and Table 5 to reflect the actual combination of lime types present in the imported lime and on the CaO / CaO·MgO contents of these types.

Equation 20	Deriving a custom CO₂ emission factor for Scope 3 emissions
$EF_{lime} = (Proportion_i \bullet EF_i) + (Proportion_j \bullet EF_j) + \dots$	

Where:

EF_{lime} = aggregated emission factor for lime produced

$Proportion_i$ = Fraction of lime type i in the lime imported by the reporting company

EF_i = Emission factor for lime type i (tonnes CO₂/ tonne lime produced) (see Table 5)

Table 5: Properties of various lime types

Lime Type	Stoichiometric Ratio (tonnes CO ₂ per tonne CaO or CaO·MgO) (1)	Range of CaO Content (%)	Range of MgO content (%)	Default value for CaO or CaO·MgO content (fraction) (2)	Default emission factor (tonnes CO ₂ per tonne lime) (1)•(2)
High-calcium lime	0.785	93-98	0.3-2.5	0.95	0.75
Dolomitic lime	0.913	55-57	38-41	0.95 or 0.85	0.86 or 0.77
Hydraulic lime	0.785	65-92	NA	0.75	0.59

Source: IPCC 2006 Guidelines, Volume 2, Table 2.1.

1. Appendix I: Defaults for estimating the CO₂ emissions from the stationary combustion of fuels

Both Tables I-1 and I-2 below contain Tier 1 defaults for various fuel properties (fuel heating value, carbon content and carbon oxidation fraction) that should enable companies to calculate the CO₂ emissions from fuel combustion.

Table I-1. Tier 1 defaults for carbon content values

Fuel		Carbon content		
		% basis (% w/w)	Energy basis (=carbon content / heating value)	
			Lower Heating Value (LHV) / Net Calorific Value (NCV) basis (kg/GJ)	Higher Heating Value (HHV) / Gross Calorific Value (GCV) basis (kg/GJ)
Crude oil and derived substances	Crude oil	0.85	20	19.00
	Orimulsion	0.58	21	19.95
	Natural Gas Liquids	0.77	17.5	16.63
	Motor Gasoline	0.84	18.9	17.96
	Aviation Gasoline	0.85	19.1	18.15
	Jet Gasoline	0.85	19.1	18.15
	Jet Kerosene	0.86	19.5	18.53

Fuel		Carbon content		
		% basis (% w/w)	Energy basis (=carbon content / heating value)	
			Lower Heating Value (LHV) / Net Calorific Value (NCV) basis (kg/GJ)	Higher Heating Value (HHV) / Gross Calorific Value (GCV) basis (kg/GJ)
	Other Kerosene	0.86	19.6	18.62
	Shale oil	0.76	20	19.00
	Gas/.Diesel oil	0.87	20.2	19.19
	Residual Fuel oil	0.85	21.1	20.05
	Liquified Petroleum Gases	0.81	17.2	15.48
	Ethane	0.78	16.8	15.12
	Naphtha	0.89	20	19.00
	Bitumen	0.88	22	20.90
	Lubricants	0.80	20	19.00
	Petroleum coke	0.86	26.6	25.27
	Refinery feedstocks	0.86	20	19.00
	Refinery Gas	0.78	15.7	14.13
	Paraffin waxes	0.80	20	19.00
	White Spirit & SBP	0.80	20	19.00
	Other petroleum products	0.80	20	19.00

Fuel		Carbon content		
		% basis (% w/w)	Energy basis (=carbon content / heating value)	
			Lower Heating Value (LHV) / Net Calorific Value (NCV) basis (kg/GJ)	Higher Heating Value (HHV) / Gross Calorific Value (GCV) basis (kg/GJ)
Coal and derived products	Anthracite	0.72	26.8	25.46
	Coking coal	0.73	25.8	24.51
	Other bituminous coal	0.67	25.8	24.51
	Sub-bituminous coal	0.50	26.2	24.89
	Lignite	0.33	27.6	26.22
	Oil shale and tar sands	0.26	29.1	27.65
	Brown coal briquettes	0.55	26.6	25.27
	Patent fuel	0.55	26.6	25.27
	Coke oven coke / lignite coke / coke breeze	0.82	29.2	27.74
	Gas coke	0.82	29.2	27.74
	Coal tar	0.62	22	20.90
	Gas works gas	0.47	12.1	10.89
	Coke oven gas	0.47	12.1	10.89
	Blast furnace gas	0.17	70.8	63.72
	Oxygen steel furnace gas	0.35	49.6	44.64

Fuel		Carbon content		
		% basis (% w/w)	Energy basis (=carbon content / heating value)	
			Lower Heating Value (LHV) / Net Calorific Value (NCV) basis (kg/GJ)	Higher Heating Value (HHV) / Gross Calorific Value (GCV) basis (kg/GJ)
Natural Gas	Natural Gas	0.73	15.3	13.77
Non-biomass waste	Municipal wastes (non-biomass fraction)	0.25	25	23.75
	Industrial wastes	NA	39	NA
	Waste oils	0.80	20	19.00
Peat	Peat	0.28	28.9	27.46
Biomass waste	Wood/Wood waste	0.48	30.5	28.98
	Sulphite lyes (Black liquor)	0.31	26	24.70
	Other primary solid biomass fuels	0.32	27.3	25.94
	Charcoal	0.90	30.5	28.98
	Biogasoline	0.52	19.3	18.34
	Biodiesels	0.52	19.3	18.34
	Other liquid biofuels	0.59	21.7	20.62
	Landfill gas	0.75	14.9	13.41
	Sludge gas	0.75	14.9	13.41

Fuel		Carbon content		
		% basis (% w/w)	Energy basis (=carbon content / heating value)	
			Lower Heating Value (LHV) / Net Calorific Value (NCV) basis (kg/GJ)	Higher Heating Value (HHV) / Gross Calorific Value (GCV) basis (kg/GJ)
	Other biogas	0.75	14.9	13.41
	Municipal wastes (biomass fraction)	0.32	27.3	25.94

Table I-2. Tier 1 defaults for fuel heating values and carbon oxidation factors.

Fuel		Heating values		Carbon oxidation factor (%)
		Higher Heating Values (HHV) / Gross Calorific Values (GCV) units (thousand Btu / lb)	Lower Heating Values (LHV) / Net Calorific Values (NCV) units MJ/kg / TJ/Gg	
Crude oil and derived substances	Crude oil	21.31	42.3	100
	Orimulsion	13.85	27.5	100
	Natural Gas Liquids	22.26	44.2	100
	Motor Gasoline	22.31	44.3	100
	Aviation Gasoline	22.31	44.3	100
	Jet Gasoline	22.31	44.3	100
	Jet Kerosene	22.21	44.1	100
	Other Kerosene	22.06	43.8	100
	Shale oil	19.19	38.1	100
	Gas/.Diesel oil	21.66	43	100
	Residual Fuel oil	20.35	40.4	100
	Liquified Petroleum Gases	25.15	47.3	100
	Ethane	24.67	46.4	100

	Naphtha	22.41	44.5	100
	Bitumen	20.25	40.2	100
	Lubricants	20.25	40.2	100
	Petroleum coke	16.37	32.5	100
	Refinery feedstocks	21.66	43	100
	Refinery Gas	24.93	49.5	100
	Paraffin waxes	20.25	40.2	100
	White Spirit & SBP	20.25	40.2	100
	Other petroleum products	20.25	40.2	100
Coal and derived products	Anthracite	13.45	26.7	100
	Coking coal	14.20	28.2	100
	Other bituminous coal	12.99	25.8	100
	Sub-bituminous coal	9.52	18.9	100
	Lignite	5.99	11.9	100
	Oil shale and tar sands	4.48	8.9	100
	Brown coal briquettes	10.43	20.7	100
	Patent fuel	10.43	20.7	100
	Coke oven coke / lignite coke / coke breeze	14.20	28.2	100
	Gas coke	14.20	28.2	100

	Coal tar		14.10	28	100
	Gas works gas		20.58	38.7	100
	Coke oven gas		20.58	38.7	100
	Blast furnace gas		1.31	2.47	100
	Oxygen steel furnace gas		3.75	7.06	100
Natural Gas	Natural Gas		25.52	48	100
Non-biomass waste	Municipal wastes (non-biomass fraction)		5.04	10	100
	Industrial wastes	NA		NA	100
	Waste oils		20.25	40.2	100
Peat	Peat		4.92	9.76	100
Biomass waste	Wood/Wood waste		7.86	15.6	100
	Sulphite lyes (Black liquor)		5.94	11.8	100
	Other primary solid biomass fuels		5.84	11.6	100
	Charcoal		14.86	29.5	100
	Biogasoline		13.60	27	100
	Biodiesels		13.60	27	100
	Other liquid biofuels		13.80	27.4	100
	Landfill gas		26.80	50.4	100
	Sludge gas		26.80	50.4	100

Other biogas	26.80	50.4	100
Municipal wastes (biomass fraction)	5.84	11.6	100

2. Appendix II: Tier 1 Defaults for estimating the CH₄ and N₂O emissions from the stationary combustion of fuels

Fuel		Lower Heating Value(LHV)/Net Calorific Value (NCV) Basis				Higher Heating Value(HHV)/Gross Calorific Value (GCV) Basis			
		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel	
		CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O
Crude oil and derived substances	Crude oil	3.000	0.600	0.134	0.027	2.850	0.570	0.127	0.025
	Orimulsion	3.000	0.600	0.087	0.017	2.850	0.570	0.083	0.017
	Natural Gas Liquids	3.000	0.600	0.140	0.028	2.850	0.570	0.133	0.027
	Motor Gasoline	3.000	0.600	0.140	0.028	2.850	0.570	0.133	0.027
	Aviation Gasoline	3.000	0.600	0.140	0.028	2.850	0.570	0.133	0.027
	Jet Gasoline	3.000	0.600	0.140	0.028	2.850	0.570	0.133	0.027
	Jet Kerosene	3.000	0.600	0.139	0.028	2.850	0.570	0.132	0.026
	Other Kerosene	3.000	0.600	0.138	0.028	2.850	0.570	0.131	0.026
	Shale oil	3.000	0.600	0.120	0.024	2.850	0.570	0.114	0.023
	Gas/.Diesel oil	3.000	0.600	0.136	0.027	2.850	0.570	0.129	0.026

Fuel		Lower Heating Value(LHV)/Net Calorific Value (NCV) Basis				Higher Heating Value(HHV)/Gross Calorific Value (GCV) Basis			
		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel	
		CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O
	Residual Fuel oil	3.000	0.600	0.128	0.026	2.850	0.570	0.121	0.024
	Liquified Petroleum Gases	1.000	0.100	0.053	0.005	0.900	0.090	0.047	0.005
	Ethane	1.000	0.100	0.052	0.005	0.900	0.090	0.046	0.005
	Naphtha	3.000	0.600	0.141	0.028	2.850	0.570	0.134	0.027
	Bitumen	3.000	0.600	0.127	0.025	2.850	0.570	0.121	0.024
	Lubricants	3.000	0.600	0.127	0.025	2.850	0.570	0.121	0.024
	Petroleum coke	3.000	0.600	0.103	0.021	2.850	0.570	0.098	0.020
	Refinery feedstocks	3.000	0.600	0.136	0.027	2.850	0.570	0.129	0.026
	Refinery Gas	1.000	0.100	0.055	0.006	0.900	0.090	0.050	0.005
	Paraffin waxes	3.000	0.600	0.127	0.025	2.850	0.570	0.121	0.024
	White Spirit & SBP	3.000	0.600	0.127	0.025	2.850	0.570	0.121	0.024
Other petroleum products	3.000	0.600	0.127	0.025	2.850	0.570	0.121	0.024	
Coal and derived products	Anthracite	1.000	1.500	0.028	0.042	0.950	1.425	0.027	0.040
	Coking coal	10.000	1.500	0.297	0.045	9.500	1.425	0.282	0.042
	Other bituminous coal	10.000	1.500	0.272	0.041	9.500	1.425	0.258	0.039
	Sub-bituminous coal	10.000	1.500	0.199	0.030	9.500	1.425	0.189	0.028

Fuel		Lower Heating Value(LHV)/Net Calorific Value (NCV) Basis				Higher Heating Value(HHV)/Gross Calorific Value (GCV) Basis			
		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel	
		CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O
	Lignite	10.000	1.500	0.125	0.019	9.500	1.425	0.119	0.018
	Oil shale and tar sands	10.000	1.500	0.094	0.014	9.500	1.425	0.089	0.013
	Brown coal briquettes	10.000	1.500	0.218	0.033	9.500	1.425	0.207	0.031
	Patent fuel	10.000	1.500	0.218	0.033	9.500	1.425	0.207	0.031
	Coke oven coke & lignite coke	10.000	1.500	0.297	0.045	9.500	1.425	0.282	0.042
	Gas coke	1.000	0.100	0.030	0.003	0.950	0.095	0.028	0.003
	Coal tar	10.000	1.500	0.295	0.044	9.500	1.425	0.280	0.042
	Gas works gas	1.000	0.100	0.043	0.004	0.900	0.090	0.039	0.004
	Coke oven gas	1.000	0.100	0.043	0.004	0.900	0.090	0.039	0.004
	Blast furnace gas	1.000	0.100	0.003	0.000	0.900	0.090	0.002	0.000
	Oxygen steel furnace gas	1.000	0.100	0.008	0.001	0.900	0.090	0.007	0.001
Natural Gas	Natural Gas	1.000	0.100	0.053	0.005	0.900	0.090	0.051	0.005
Non-biomass waste	Municipal wastes (non-biomass fraction)	30.000	4.000	0.316	0.042	28.500	3.800	0.300	0.040
	Industrial wastes	30.000	4.000	N/A	N/A	28.500	3.800	N/A	N/A
	Waste oils	30.000	4.000	1.269	0.169	28.500	3.800	1.206	0.161
Peat	Peat	2.000	1.500	0.021	0.015	1.900	1.425	0.020	0.015

Fuel		Lower Heating Value(LHV)/Net Calorific Value (NCV) Basis				Higher Heating Value(HHV)/Gross Calorific Value (GCV) Basis			
		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel		kg GHG / TJ fuel		kg GHG / ton fuel	
		CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O	CH ₄	N ₂ O
Biomass waste	Wood/Wood waste	30.000	4.000	0.493	0.066	28.500	3.800	0.468	0.062
	Sulphite lyes (Black liquor)	3.000	2.000	0.037	0.025	2.850	1.900	0.035	0.024
	Other primary solid biomass fuels	30.000	4.000	0.366	0.049	28.500	3.800	0.348	0.046
	Charcoal	200.000	4.000	6.211	0.124	190.000	3.800	5.900	0.118
	Biogasoline	3.000	0.600	0.085	0.017	2.850	0.570	0.081	0.016
	Biodiesels	3.000	0.600	0.085	0.017	2.850	0.570	0.081	0.016
	Other liquid biofuels	3.000	0.600	0.087	0.017	2.850	0.570	0.082	0.016
	Landfill gas	1.000	0.100	0.056	0.006	0.900	0.090	0.050	0.005
	Sludge gas	1.000	0.100	0.056	0.006	0.900	0.090	0.050	0.005
	Other biogas	1.000	0.100	0.056	0.006	0.900	0.090	0.050	0.005
Municipal wastes (biomass fraction)	30.000	4.000	0.366	0.049	28.500	3.800	0.348	0.046	

Appendix III. Unit Conversion Ratios

Mass			
1 pound (lb)	453.6 grams (g)	0.4536 kilograms (kg)	0.0004536 metric tons (tonne)
1 kilogram (kg)	2.205 pounds (lb)		
1 short ton (ton)	2'000 pounds (lb)	907.2 kilograms (kg)	
1 metric ton	2'205 pounds (lb)	1'000 kilograms (kg)	1.1023 short tons (tons)
Volume			
1 cubic foot (ft ³)	7.4805 gallons (gal)	0.1781 barrel (bbl)	
1 cubic foot (ft ³)	28.32 liters (L)	0.02832 cubic meters (m ³)	
1 gallon (gal)	0.0238 barrel (bbl)	3.785 liters (L)	0.003785 cubic meters (m ³)
1 barrel (bbl)	42 gallons (gal)	158.99 liters (L)	0.1589 cubic meters (m ³)
1 litre (L)	0.001 cubic meters (m ³)	0.2642 gallons (gal)	
1 cubic meter (m ³)	6.2897 barrels (bbl)	264.2 gallons (gal)	1'000 liters (L)
Energy			
1 kilowatt hour (kWh)	3412 Btu (btu)	3'600 kilojoules (KJ)	
1 megajoule (MJ)	0.001 gigajoules (GJ)		
1 gigajoule (GJ)	0.9478 million Btu (million btu)	277.8 kilowatt hours (kWh)	
1 Btu (btu)	1'055 joules (J)		
1 million Btu (million btu)	1.055 gigajoules (GJ)	293 kilowatt hours (kWh)	
1 therm (therm)	100'000 btu	0.1055 gigajoules (GJ)	29.3 kilowatt hours (kWh)

Other			
kilo	1'000		
mega	1'000'000		
giga	1'000'000'000		
tera	1'000'000'000'000		
1 psi	0.06895 bar		
1 kgf / cm ³ (tech atm)	0.9807 bar		
1 atmosphere (atm)	1.01325 bar	101.325 kilo pascals	14.696 pounds per square inch (psia)
1 mile (statue)	1.609 kilometers		
1 metric ton CH ₄	21 metric tons CO ₂ equivalent*		
1 metric ton N ₂ O	310 metric tons CO ₂ equivalent*		
1 metric ton carbon	3.664 metric tons CO ₂		