

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

Dissertação de Mestrado

Avaliação Teórica e Experimental do Uso de Resíduos Siderúrgicos na Sinterização

Autor: Victor Freire de Oliveira  
Orientador: Maurício Covcevich Bagatini

Março/2018

Victor Freire de Oliveira

Avaliação Teórica e Experimental do Uso de Resíduos Siderúrgicos na Sinterização

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 Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa  
Orientador: Maurício Covcevich Bagatini

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2018

## **AGRADECIMENTO**

O autor gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho e, em particular:

Ao Prof. Maurício Covcevich Bagatini, pelo apoio desde o surgimento da idéia da pesquisa, pela orientação e pelas excelentes discussões, que contribuíram para que o trabalho se encaminhasse pelos rumos corretos.

À Paul Wurth pelo apoio à pesquisa e ao meu desenvolvimento como profissional. Em especial aos colegas e amigos Wálisson Chaves, André Oliveira, José Geraldo Araújo e Edilson de Almeida.

À Profa. Aline Lima da Silva, pelas valiosas discussões acerca do modelo termodinâmico e pela inspiração para tentar aplicá-lo ao processo de sinterização.

Aos colegas e amigos do LAPROMET (Laboratório de Processos Metalúrgicos) da UFMG, em especial à Nara Fernandes, ao Ismael Vendrame Flores pelas excelentes sugestões e discussões construtivas e ao Rafael pelo apoio e companheirismo.

Enfim, o autor não poderia deixar de agradecer à sua família e amigos, em especial a seus pais, Valmy e Marta, pelo constante apoio e estímulo à busca do conhecimento em todas as suas formas.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABELAS .....	vii
LISTA DE NOTAÇÕES .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xii
1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVOS .....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1 DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS NO MUNDO E NO BRASIL .....	17
3.2 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO .....	26
3.3 USO DE SÍNTER NO ALTO-FORNO .....	37
3.4 PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DO SÍNTER .....	40
3.5 DESAFIOS DO USO DE RESÍDUOS NA SINTERIZAÇÃO .....	51
4 METODOLOGIA .....	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS .....	53
4.2 PREPARO DE MISTURAS, BRIQUETAGEM E ENSAIOS DE ALTA TEMPERATURA .....	55
4.3 MODELO DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS .....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SIDERÚRGICOS .....	68
5.2 ENSAIOS DE ALTA TEMPERATURA .....	73
5.3 MODELO DE MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS .....	83
5.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	92
6 CONCLUSÕES .....	96
7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....	98
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	100
ANEXO I .....	106
ANEXO II .....	109

ANEXO III .....114

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.1 – Destinação de pós e lama de tratamento de gás de alto-forno na União Européia (REMUS, <i>et al.</i> , 2010) .....	17
Figura 3.1.2 – Destinação de escória de dessulfuração de ferro-gusa na União Européia (REMUS, <i>et al.</i> , 2010) .....	18
Figura 3.1.3 – Destinação de escórias de convertedor LD na União Européia (REMUS, <i>et al.</i> , 2010) .....	18
Figura 3.1.4 – Uso de pós, lamas e carepas de laminação de aciaria a oxigênio na União Européia (REMUS, <i>et al.</i> , 2010) .....	19
Figura 3.1.5 – Destinação de pós de FEA na União Européia (REMUS, <i>et al.</i> , 2010) .....	20
Figura 3.2.1. – Fluxograma geral do processo de sinterização, adaptado de LU (2015) .....	27
Figura 3.2.2 – Estrutura ideal do microaglomerado a frio (ISHIKAWA, <i>et al.</i> , 1982) ....	28
Figura 3.2.3 – Esquema de um misturador típico para sinterização (HONORATO, 2005).....	29
Figura 3.2.4 – Misturador utilizado no processo de aglomeração a frio (TELLES, 2010) .....	30
Figura 3.2.5 – Misturador intensivo EIRICH: (a) visão em corte (b) equipamento físico (MASCHINENFABRIK GUSTAV EIRICH GMBH & CO KG, 2014) .....	30
Figura 3.2.6 – Mecanismo de formação mineral no processo de sinterização (LOPES, 2012).....	33
Figura 3.2.7 – Microestrutura do sínter heterogêneo (LOPES, 2012) .....	34
Figura 3.3.1 – Influência da composição química na temperatura de amolecimento e fusão ( $T_s$ ) e de gotejamento ( $T_d$ ) (HIGUCHI, <i>et al.</i> , 2006).....	38
Figura 3.4.1 – Montagem típica de um ensaio de <i>pot grate</i> (LOPES, 2012) .....	41
Figura 3.4.2 – Instrumentação típica de um ensaio de <i>pot grate</i> (TELLES, 2010) .....	42
Figura 3.4.3 – Curva de aquecimento utilizada por DOMINGUES (2016) e LAU (2015) .....	43
Figura 3.4.4 – Forno tubular resistivo para ensaios de sinterização (HSIEH e WHITEMAN, 1989).....	45

Figura 3.4.5 – Curvas de aquecimento sugeridas por HSIEH e WHITEMAN (1989) ...	46
Figura 4.1.1 – Montagem experimental para análise granulométrica.....	54
Figura 4.2.1 – Esquema do balanço de massas realizado para obtenção das misturas de análise.....	57
Figura 4.2.2 – Mistura fria antes da prensagem (a), prensa hidráulica utilizada (b), briquetes produzidos (c) e (d).....	59
Figura 4.2.3 – Montagem experimental dos testes de temperaturas elevadas .....	59
Figura 4.3.1 – Interface de variáveis de entrada do modelo termodinâmico .....	64
Figura 4.3.2 – Resultados completos de composição da fase sólida .....	65
Figura 4.3.3 – Resultados de composição da fase gasosa e balanço de massas .....	65
Figura 4.3.4 – Resultados simplificados de composição química da fase sólida .....	66
Figura 5.1.1 – Distribuição granulométrica dos materiais .....	68
Figura 5.1.2 – Aspecto macroscópico do pó de aciaria .....	73
Figura 5.2.1 – Briquetes antes e depois dos ensaios de alta temperatura.....	74
Figura 5.2.2 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 1 (sem resíduos).....	81
Figura 5.2.3 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 2 (4,5% de resíduos)....	81
Figura 5.2.4 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 3 (25% de resíduos)....	82
Figura 5.2.5 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 4 (50% de resíduos)....	82
Figura 5.3.1 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 1 (sem resíduos) .....	89
Figura 5.3.2 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 2 (4,5% de resíduos) .....	89
Figura 5.3.3 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 3 (25% de resíduos).....	89
Figura 5.3.4 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 4 (50% de resíduos).....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 – Destinação dos principais resíduos siderúrgicos recicláveis (TAKANO, <i>et al.</i> , 2000) .....	24
Tabela 3.2.1 – Descrição dos tipos e tamanhos das partículas do sinter feed (VIEIRA, <i>et al.</i> , 2003) .....	29
Tabela 3.3.1 – Caracterização de sinter (GEERDES, VLIET e TOXOPEUS, 2004) ....	39
Tabela 4.1.1 – Composição química do sinter feed utilizado no estudo .....	55
Tabela 4.1.2 – Composição química do calcário, dolomita e cal utilizados no estudo .....	55
Tabela 4.2.1 – Geração de resíduos no processo siderúrgico conforme TAKANO, <i>et al.</i> (2000).....	57
Tabela 4.2.2 – Composição em percentual mássico das misturas a sinterizar para os casos de estudo .....	58
Tabela 5.1.1 – Classificação em percentual mássico dos resíduos siderúrgicos e do sinter feed por tipo de partículas .....	69
Tabela 5.1.2 – Comportamento majoritário das partículas do sinter feed e dos resíduos siderúrgicos analisados .....	70
Tabela 5.1.3 – Composição química do sinter feed e dos resíduos siderúrgicos.....	71
Tabela 5.2.1 – Dados de perda de massa nos ensaios de alta temperatura .....	74
Tabela 5.2.2 – Composição química calculada das misturas a sinterizar .....	75
Tabela 5.2.3 – Composição química percentual mássica dos produtos dos testes de temperaturas elevadas.....	77
Tabela 5.3.1 – Dados calculados pelo modelo para a perda de massa nos ensaios de alta temperatura .....	83
Tabela 5.3.2 – Composição química percentual mássica calculada dos produtos dos testes de temperaturas elevadas.....	84
Tabela 5.3.3 – Predições termodinâmicas da composição mássica percentual dos produtos sólidos para as fases de aquecimento e resfriamento .....	86
Tabela 5.3.4 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 1 .....	90



Tabela 5.3.5 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 2 .....	91
Tabela 5.3.6 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 3 .....	91
Tabela 5.3.7 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 4 .....	92
Tabela 5.4.2 – Carregamento de elementos deletérios resultante no alto-forno de estudo .....	94
Tabela AI.1 – Metodologias de análise química utilizadas.....	106
Tabela AII.1 – Geração de resíduos no processo siderúrgico conforme TAKANO, <i>et al.</i> (2000).....	109
Tabela AII.2 – Composição química assumida do ferro-gusa.....	109
Tabela AII.3 – Composição química assumida do aço .....	110
Tabela AII.4 – Consumo de resíduos nas misturas a sinterizar .....	111
Tabela AII.5 – Composição em percentual mássico das misturas a sinterizar para os casos de estudo .....	113
Tabela AIII.1 – Referências utilizadas para obtenção dos dados termodinâmicos.....	114

## LISTA DE NOTAÇÕES

Notação	Grandeza	Unidades
$P_0$	Pressão de admissão do fluido	Pa
$P_L$	Pressão de saída do fluido	Pa
$L$	Espessura do leito	m
$\mu$	Viscosidade do fluido	Pa.s
$V_0$	Velocidade livre do fluido	m/s
$\rho$	Densidade do fluido	kg/m <sup>3</sup>
$\omega$	Fração de vazios do leito	Adimensional
$d$	Diâmetro médio de partícula do leito	m
$\varphi$	Esfericidade das partículas do leito	Adimensional
$G$	Energia livre de Gibbs específica	J/kg
$H$	Entalpia específica	J/kg
$P$	Pressão	Pa
$T$	Temperatura específica	K
$S$	Entropia específica	J/kg.K
$R$	Constante universal dos gases ideais	8314J/kmol.K
$H_{298,15}$	Entalpia específica a 298,15K	J/kg
$S_{298,15}$	Entropia específica a 298,15K	J/kg.K
$A, B, C, D$	Constantes para cálculo do calor específico	-
$n$	Quantidade de matéria de uma dada espécie	mol
$G_i^0$	Energia livre de Gibbs padrão da espécie $i$	J/kg
$f_i^0, \hat{\phi}_i, \gamma_i$	Coefficientes de fugacidade da espécie $i$	Adimensional
$y_i^g, x_i^l, x_i^s$	Fração molar da espécie $i$	Adimensional
$a_{iK}$	Quantidade molar do elemento K na espécie $i$	mol/mol

## RESUMO

A qualidade das reservas mundiais de minérios vem se alterando ao longo dos anos, exigindo que matérias-primas de menor teor de ferro sejam usadas pela siderurgia. Em concomitância com esse cenário, as legislações ambientais ao redor do mundo tornam-se, a cada dia, mais restritivas, limitando a estocagem de resíduos siderúrgicos ou exigindo destinação específica para esses materiais. Tendo esses fatores em vista, o uso de resíduos ricos em ferro tem sido estudado, visando a obter ganhos em todas essas esferas e fornecendo sinter com propriedades adequadas ao uso no alto-forno. Para tal, é necessário verificar o comportamento dos diferentes resíduos siderúrgicos nas condições termodinâmicas e cinéticas do processo de sinterização bem como o efeito desses materiais sobre a qualidade do sinter e a influência nos parâmetros de processo da sinterização. Com esse objetivo, amostras de matérias-primas típicas de sinterizações de usinas brasileiras foram obtidas e caracterizadas (sinter feed, calcário, cal, dolomita, pó de coletor de alto-forno, lama de alto-forno, pó de aciaria e lama fina de aciaria). Misturas com conteúdo variado de resíduos foram preparadas e submetidas a testes a alta temperatura em um forno resistivo tubular. Os resultados de composições químicas e fases minerais confrontados com as previsões de um modelo termodinâmico de equilíbrio multicomponente, visando à validação desse último. Os resultados demonstraram que a reciclagem de 100% da geração típica de resíduos de uma usina siderúrgica pela rota de sinterização levaria a não mais que 4,5% de resíduos na mistura a sinterizar. A caracterização realizada apontou que o uso de até 50% de resíduos na mistura não alteraria sensivelmente a distribuição de tipos de partículas (nucleantes, aderentes, etc.) das misturas em comparação a uma mistura sem resíduos. Foi verificada, também, a presença, nesses resíduos de teores apreciáveis de ferro e carbono, de bom aproveitamento no processo de sinterização. Observou-se que, embora contenham teores maiores de zinco do que o sinter feed, os resíduos possuem propriedades químicas comparáveis ou superiores às do sinter feed. Dentre essas, destacam-se o maior teor de ferro total e menor teor de sílica. Os ensaios em temperaturas elevadas realizados indicaram que a reciclagem de 100% da geração típica de resíduos siderúrgicos pela rota de sinterização leva à obtenção de um sinter de propriedades químicas e fases minerais exatamente iguais às do sinter produzido sem nenhum resíduo. Observaram-se aumento do conteúdo de zinco no sinter produzido e mudança das fases minerais nos produtos, com maior teor de wustita (menos redutível) apenas a partir de 25% de resíduos na mistura a sinterizar, o que é inatingível com a geração típica de resíduos siderúrgicos. As predições de composição

química e fases minerais obtidas com o modelo termodinâmico de equilíbrio multicomponente foram coerentes com os resultados experimentais, em especial para elementos como cádmio, cromo e chumbo, volatilizados durante o processo de sinterização, e componentes escorificantes como CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partição de componentes sujeitos a oxidação e redução como as espécies de ferro, zinco e álcalis apresentou diferenças quantitativas em relação aos resultados experimentais, atribuídas às importantes limitações cinéticas do processo real de sinterização, que ocorre em condições distantes do equilíbrio. Ainda assim, o modelo foi coerente na previsão da formação de hematita, magnetita, wustita e silicato dicálcico para os testes realizados, tanto durante as etapas de aquecimento das misturas quanto de resfriamento, que ocorrem em atmosferas de potenciais de oxigênio distintos. Os resultados da pesquisa demonstraram que não há impactos apreciáveis do uso de resíduos seja na química do sinter produzido, na distribuição granulométrica das misturas a sinterizar, e tampouco no carregamento estimado de elementos deletérios como zinco, álcalis, metais pesados e enxofre no alto-forno. Assim sendo, concluiu-se que há espaço, na siderurgia, para o maior aproveitamento de resíduos na sinterização.

## ABSTRACT

The quality of worldwide iron ore sources has been changing in the past years, forcing raw materials with lower iron contents to be used in steelmaking. In parallel, environmental legislations throughout the world are becoming progressively more restrictive, which limits the amount of residues that can be landfilled or stored, besides demanding specific destinations for these materials. In light of this context, the usage of iron-bearing residues has been studied as an alternative for reaching advantageous results in all these spheres and for supplying sinter with proper quality for blast furnace ironmaking. For that to be possible, it is necessary to verify the behavior of metallurgic residues in the thermodynamic and kinetic conditions of the sintering process as well as their effects on sinter quality and sintering process parameters. With this goal, samples of typical Brazilian sinter plant raw materials were obtained and characterized (sinter feed, limestone, lime, dolomite, blast furnace dust, blast furnace sludge, BOF dust and fine BOF sludge). Mixes with various residue contents were prepared and submitted to high temperature tests in a tubular resistive furnace were performed. The chemical analysis and mineral phases results were confronted with the predictions of a multicomponent thermodynamic equilibrium model, aiming also at the validation of the latter. The results demonstrated that recycling 100% of the typical generation of the residues of an integrated steel mill does not add up to more than 4,5% of residues in the sintering mix. The raw material characterization indicated that using up to 50% of residues in the sintering mix does not sensibly alter the distribution of particle types (nucleating, adherent, etc.) of the mixes as compared to a mixture without residues. Appreciable iron and carbon contents could also be found in the residues, which are advantageous for the sintering process. It could be seen that, though they contain more zinc than the sinter feed, residues have comparable or better chemical properties than the latter. Amongst these, the increased total iron content and lower content of silica stood out. The high temperature tests indicated that recycling 100% of an integrated steel mill's residue generation through the sintering route produces sinter with identical chemical and mineral properties to a sinter produced with no residues at all. Increases in zinc content and a higher wustite content (which is less reducible) were observed only beyond 25% residues content in the sintering mix, which is unattainable with the typical generation rates of metallurgical residues. The multicomponent thermodynamic equilibrium model gave out coherent predictions of the chemical composition and mineral phases when compared to the experimental results, especially for elements such as cadmium, chromium and lead, which are volatilized in the sintering process, and for slag

components such as CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. There were quantitative differences between experimental results and model predictions for the partition of components which are subject to oxidation and reduction reactions, such as iron, zinc and alkali. These differences were attributed to the important kinetic limitations of the actual sintering process, which takes place in non-equilibrium conditions. Nevertheless, the model was coherent in predicting the formation of hematite, magnetite, wustite and dicalcium silicate for the high temperature tests, both for the heating and cooling steps of the process, which take place in atmospheres with different oxygen potentials. The results of the research indicated that there are no appreciable impacts of using residues, be it on the product sinter chemistry, on the size distribution of sintering mixes or on the estimated blast furnace charging of harmful elements such as zinc, alkali, heavy metals or Sulphur. Therefore, the conclusion is that there is space, in ironmaking, for increasing residue recycling proportions through the sintering process.

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a WORLD STEEL ASSOCIATION (2017) 75% da produção mundial de aço é pela rota de altos-fornos a coque e posterior refino em aciaria a oxigênio. Para a operação do alto-forno, é de suma importância a estabilidade da qualidade das matérias-primas. Entretanto, os minérios de ferro que alimentam as siderúrgicas ao redor do mundo vêm sofrendo progressivo empobrecimento em ferro, aumento de elementos de ganga e diminuição da granulometria das frações mais ricas em ferro, com correspondente aumento dos preços da matéria-prima (CARVALHO, 2012), (PEREIRA, 2012). Nesse contexto, processos de aglomeração como sinterização e pelotização assumem papéis centrais, pois permitem o aproveitamento de minérios finos oriundos dos processos de beneficiamento mineral e também o ajuste químico da carga ferrosa do alto-forno. A sinterização permite, também, certa proporção de reaproveitamento de resíduos siderúrgicos como pós e lamas de altos-fornos e aciarias como substitutos parciais de materiais ferrosos e carbonosos. Adicionalmente, eliminam-se passivos ambientais de suma importância para a obtenção de métodos sustentáveis de produção.

Entretanto, o uso de resíduos na sinterização também traz, segundo a literatura, alguns desafios relacionados ao processo e operação tanto da sinterização quanto do alto-forno. Um teor elevado de álcalis e cloretos pode causar problemas na sinterização, devido ao comprometimento da eficiência do sistema de lavagem de gases (REMUS, *et al.*, 2010). TAKANO, *et al.*, (2000) indicam que a granulometria fina dos resíduos pode reduzir a produtividade da máquina de sinterização devido à redução da permeabilidade do leito. A alteração da permeabilidade do leito de sinterização também pode alterar a velocidade de avanço da frente de chama, alterando a dinâmica de aquecimento e resfriamento da mistura a sinterizar, o que altera as fases minerais formadas e, portanto, a qualidade do sinter produzido (LOO, 2005). No alto-forno, o sinter deve atender parâmetros controlados de qualidade química e metalúrgica, que incluem também teores limitados de elementos recirculantes como zinco e álcalis. A presença descontrolada desses elementos pode gerar severo comprometimento do escoamento gasoso no reator, bem como de sua descida de carga, gerando perda de produtividade. Essa limitação faz com que, ainda hoje, uma proporção apreciável de resíduos seja descartada em aterros, solução insustentável do ponto de vista ambiental e também dispendiosa em termos de investimentos.

Face a esses desafios, produtores de aço ao redor do mundo já pesquisaram o uso de resíduos específicos por meio de ensaios de escala laboratorial a piloto que permitem simular e estudar diversas condições do processo de sinterização e seu impacto sobre o sínter produzido. Esses estudos, entretanto, não costumam contemplar em que fração os resíduos são usados na mistura a sinterizar, tampouco a aplicabilidade do sínter produzido no alto-forno. Ambos são impactos que influenciam a fração de resíduos que, efetivamente, poderia ser processada pela rota de sinterização proposta. Na área da simulação computacional, modelos matemáticos são capazes de simular os perfis térmicos e fluidodinâmicos do leito de sinterização, bem como a composição química do sínter. É possível simular-se o perfil da frente de queima no leito de sinterização e, por meio das principais reações de redução, desidratação e calcinação do processo, ter-se noção da composição química do sínter ao longo da máquina de sinterização, bem como os impactos de diferentes composições de mistura a sinterizar sobre o perfil térmico e de frente de chama da máquina. Entretanto, pouca atenção é dada à partição de elementos como zinco e álcalis no processo, mesmo que essa seja de central importância para o potencial de utilização do sínter produto no alto-forno. As fases minerais também não são contempladas.

Tendo em vista as informações apresentadas, o presente trabalho visa a investigar teórica e experimentalmente o potencial de reaproveitamento de resíduos na sinterização por meio de ensaios a temperaturas elevadas e da programação e validação de um modelo de equilíbrio termodinâmico que prediga a composição do sínter produto, suas fases minerais e levando em conta, também, elementos como zinco e álcalis.



## 2 OBJETIVOS

O presente estudo visa a avaliar o potencial de utilização de resíduos siderúrgicos na produção de sinter metalúrgico para alto-forno, através de uma abordagem teórica e experimental. Nesse contexto, realizaram-se as seguintes etapas:

- Caracterização de amostras de resíduos siderúrgicos e matérias-primas comumente utilizadas em usinas siderúrgicas integradas;
- Investigação, por meio de experimentos em temperaturas elevadas, da composição química e das fases minerais de sinter produzido com e sem resíduos;
- Comparação dos resultados experimentais e teóricos obtidos por um modelo termodinâmico de equilíbrio multicomponente para a predição da composição química e fases minerais do sinter;
- Identificação do comportamento de transformação dos componentes-chave do sinter para uso em alto-forno durante o processo de sinterização.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente seção, serão apresentados trabalhos da literatura voltados para a origem e destinação de resíduos siderúrgicos. O processo de sinterização também será detalhado a fim de que se possam compreender as suas características termodinâmicas e cinéticas. Será tratado o uso de sínter como matéria-prima para o alto-forno, bem como as suas propriedades para tal. Serão vistas, também, quais as práticas atuais para a predição de propriedades do sínter metalúrgico e, enfim, quais desafios que o uso de resíduos traz para a sinterização e para o alto-forno, consumidor final do sínter.

#### 3.1 Destinação de Resíduos Siderúrgicos no Mundo e no Brasil

Detalha-se, na presente seção, o que a literatura disponível apresenta acerca da destinação dada aos diversos resíduos gerados no processo siderúrgico. São analisados os panoramas atuais da União Européia, dos Estados Unidos e, também, do Brasil.

De acordo com REMUS, *et al.* (2010), as destinações dadas a pós e lamas de alto-forno na União Européia são representadas pelo gráfico da figura 3.1.1. A principal rota de reciclagem no site é a sinterização.

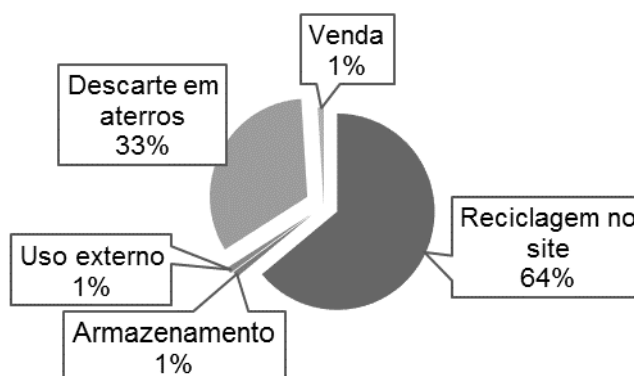


Figura 3.1.1 – Destinação de pós e lama de tratamento de gás de alto-forno na União Européia (REMUS, *et al.*, 2010)

REMUS, *et al.* (2010) também mencionam o uso de escórias na sinterização, especialmente a de dessulfuração de ferro-gusa. As figuras 3.1.2 e 3.1.3 detalham a destinação dada a escórias de dessulfuração e convertedor LD, respectivamente. Conforme se vê, o uso em pavimentação e o descarte em aterro são as destinações mais comuns para as escórias de LD.

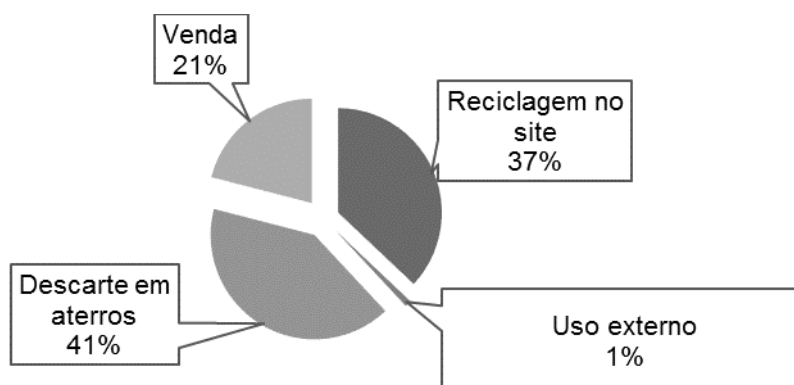


Figura 3.1.2 – Destinação de escória de dessulfuração de ferro-gusa na União Européia (REMUS, *et al.*, 2010)

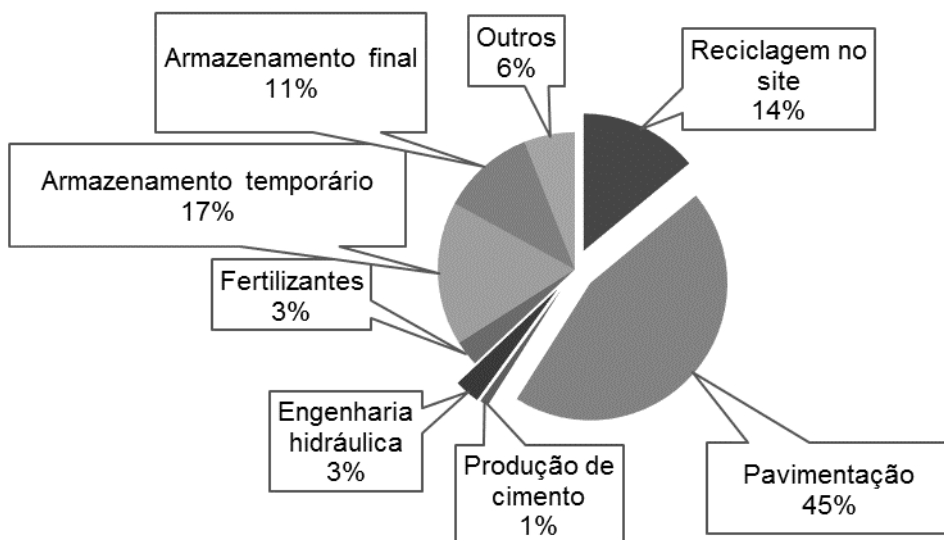


Figura 3.1.3 – Destinação de escórias de convertedor LD na União Européia (REMUS, *et al.*, 2010)

Espumas de escória formadas durante o sopro de oxigênio no convertedor LD também encontram utilização como matéria-prima para a produção de sínter. Tais espumas são ricas em ferro, que pode ser separado e reciclado na planta de sinterização. O restante da escória, com menos ferro, é, normalmente, direcionado a aterros (REMUS, *et al.*, 2010).

A destinação de pós, lamas e carepas de aciaria a oxigênio é indicada em conjunto no gráfico da figura 3.1.4. Deve-se ressaltar que o descarte em aterros refere-se majoritariamente a pós e lamas, uma vez que apenas uma fração pequena de carepas

é descartada dessa forma. A maior parte é reciclada na própria aciaria (convertedor LD) ou na sinterização. Pode-se observar que 50% dos resíduos são direcionados à sinterização para carregamento no alto-forno.

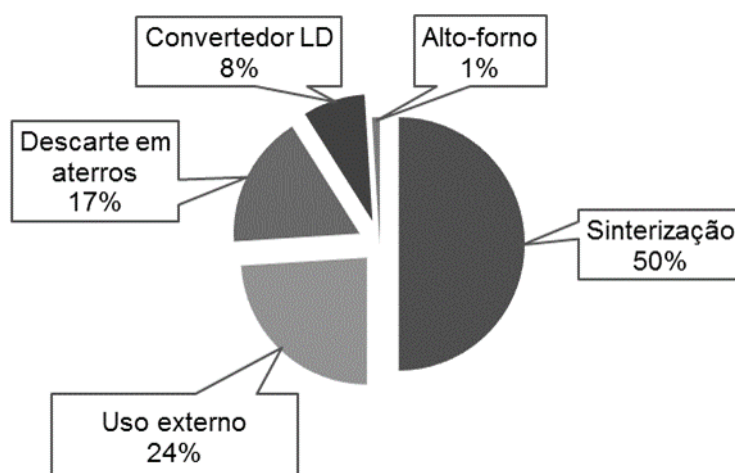


Figura 3.1.4 – Uso de pós, lamas e carepas de laminação de aciaria a oxigênio na União Européia (REMUS, *et al.*, 2010)

No tocante aos pós de tratamento de gás de forno elétrico a arco (FEA), o elevado teor de zinco (principalmente) limita o uso desses materiais na sinterização, devido ao seu caráter recirculante no alto-forno, que compromete a operação do reator. Entretanto, o zinco pode ser concentrado/recuperado, gerando co-produtos de valor agregado utilizados na produção de zinco e chumbo. Segundo REMUS, *et al.* (2010), existem diversas tecnologias capazes de tratar pós de FEA com 18 – 35% de zinco. Entretanto, a indústria de zinco normalmente usa matérias-primas com teores mais elevados, o que torna necessário processamento adicional antes que se recupere zinco de pós de FEA. Processos para tal fim são capazes de elevar o teor de zinco do material até 55 – 65%. Segundo uma pesquisa realizada em 2006 cobrindo 36 FEA's e 342949t de pó, o tratamento de pós de FEA na União Européia pôde ser mapeado conforme o gráfico da figura 3.1.5. Além do trabalho de REMUS, *et al.* (2010), as fontes de U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2001) e SAHU e AGRAWAL (2008) não mencionam o uso de pós de FEA na fabricação de síter para alto-forno nem nos Estados Unidos, Índia, tampouco na Europa. Conclui-se, pois, que tais pós, se utilizados em plantas de sinterização, o são em frações extremamente limitadas.

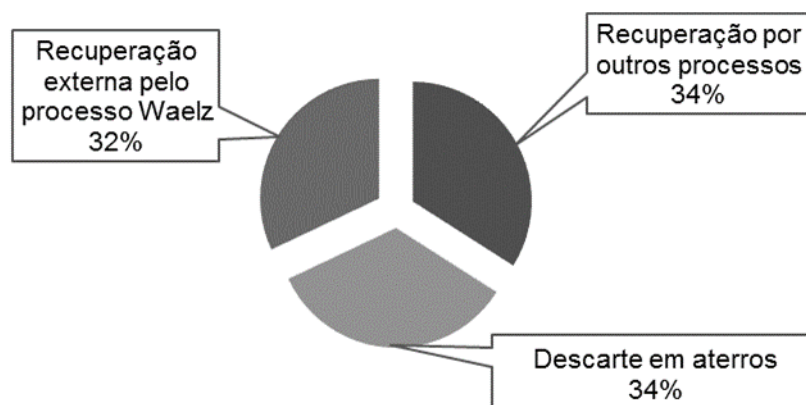


Figura 3.1.5 – Destinação de pós de FEA na União Europeia (REMUS, *et al.*, 2010)

Vale observar que a referência de BEFESA (2016) indica que cerca de 70% da produção europeia anual de pós de FEA contendo zinco são reciclados pelo processo Waelz (redução em forno rotativo com recuperação do zinco sob a forma de óxido de zinco e produção de escória contendo FeO).

Um caso especial deve ser citado no tocante ao processamento de resíduos metalúrgicos pela rota de sinterização: o processo DK. A DK Recycling und Roheisen é uma companhia siderúrgica localizada em Duisburg, Alemanha, que recebe uma grande variedade de resíduos industriais (aproximadamente 500.000 toneladas anuais), produz sinter e o carrega em dois altos-fornos; um de 580m<sup>3</sup> e outro de 460m<sup>3</sup> de volume útil. 98% dos resíduos são aproveitados no processo, sendo os 2% restantes armazenados em aterros. O ferro-gusa produzido no alto-forno é comercializado. A escória gerada é utilizada pela construção civil. São de especial interesse, entretanto, os pós carreados pelo gás de topo dos altos-fornos. O pó de balão coletado possui aproximadamente 30% de zinco e a lama de lavador gerada possui 65 – 68% de zinco. Ambos os co-produtos são comercializados para companhias do setor como matérias-primas para processamento adicional (DK RECYCLING UND ROHEISEN, 2014).

Um trabalho publicado em 2001 pelo Departamento de Energia dos EUA (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2001) detalhou a geração e destinação de resíduos no processo siderúrgico naquele país. No tocante ao pó e lama de alto-forno, a sinterização é a rota tradicionalmente utilizada para a reciclagem desses resíduos para o próprio

alto-forno. Porém, nem todas as usinas dos EUA dispõem de uma planta de sinterização. Esses resíduos são relatados como de difícil aplicação direta devido à sua granulometria (95 – 99% < 0,841mm no caso do pó e 97 – 100% < 0,841mm no caso da lama) e, no caso da lama, pelo conteúdo de zinco (5 – 7%) e à umidade (20 – 35%).

Uma alternativa detalhada pelos autores à rota de sinterização é a briquetagem a frio desses resíduos junto com outros resíduos e coque breeze. Os briquetes produzidos podem ser alimentados a fornos rotativos para redução e recuperação do ferro ou alimentados ao alto-forno. Entretanto, os autores indicam que o uso de briquetes no alto-forno, freqüentemente, resulta em perda de permeabilidade na cuba, com conseqüente perda de produtividade.

Trabalhos mais recentes, em contrapartida, indicam a possibilidade do uso de briquetes em até 100% da carga de um alto-forno mediante a sua produção pela rota de extrusão sob vácuo (BIZHANOV, *et al.*, 2015), (KURUNOV, *et al.*, 2015). Os resultados dessas pesquisas levaram a Novolipetsk Metallurgical Kombinat (NLMK) localizada em Lipetsk, Rússia, a desenvolver uma planta de briquetagem com capacidade produtiva de 700kt e de processamento de 350kt anuais de resíduos de alto-forno. Esse projeto se insere dentro da estratégia da NLMK que visa à eliminação total das pilhas de estocagem de lama de alto-forno em suas instalações, que datam ainda da Rússia soviética (MOGGRIDGE, 2015).

O uso de pós e lamas de lavagem de gás de convertedores LD em sinterizações nos EUA foi reportado (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2001). A fração grosseira desses resíduos, com baixo teor de zinco, é destinada diretamente ao processo de sinterização, embora componha apenas 10 a 30% do total de pós e lamas produzidos. A retirada do zinco das frações finas é necessária antes de permitir sua reciclagem. De acordo com os autores, nos EUA, menos de metade dos pós e lamas gerados na aciaria são reciclados, sendo uma quantidade pequena utilizada em sinterizações (uma única usina) devido ao conteúdo de zinco e seus efeitos deletérios sobre a operação do alto-forno.

Um processo citado pelos autores para a utilização de pós de LD e alto-forno é o aplicado pela *Sumitomo Metal Industries* em sua usina em Kashima, Japão. Esse consiste em obter uma polpa mista de pós e lamas de alto-forno e LD e filtrá-la em filtros

prensa. Nessas, a umidade da polpa é reduzida de 70 para 20%. A torta obtida é processada em um forno Waelz, onde os materiais são secos, ferro é reduzido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{FeO}$  e zinco é vaporizado e recuperado como óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) para venda. A fração mais grosseira ( $>5,8\text{mm}$ ) do material ferroso obtido é carregada diretamente no alto-forno, enquanto a fração fina ( $<5,8\text{mm}$ ) é processada na sinterização. De acordo com os autores, a Sumitomo processou 124000t de polpa de alto-forno/LD por essa rota, obtendo 29000t de matéria-prima para o alto-forno, 59000t de matéria-prima para a sinterização e 5000t de óxido de zinco. Vale observar que a usina de Kashima tem capacidade produtiva de 500000t anuais de ferro-gusa em três altos-fornos (STEELORBIS, 2005). As 59000t de matéria-prima para sinterização representam, portanto, uma quantidade apreciável para a rota produtiva de pelo menos um alto-forno.

O uso de escórias de convertedor LD na sinterização foi reportado por U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2001). Processamento adicional é utilizado para separar a fração metálica da escória (re-uso na produção de ferro-gusa e aço) e britar e peneirar a fração não-ferrosa, que pode ser reutilizada na própria usina ou vendida a terceiros. De acordo com os autores, incluindo a sinterização, 40% do total da escória de convertedor LD é reciclada internamente na usina. Aproximadamente 25% da geração de escória de LD é reutilizada seja na sinterização ou diretamente como agente fluxante no alto-forno, sendo esse teor limitado pelas restrições do conteúdo de fósforo no ferro-gusa produzido.

Pesquisas foram realizadas para a remoção de fósforo dessas escórias, porém as condições econômicas nos EUA não apontaram para a viabilidade dessa abordagem. Devido à demanda de aços com baixo teor de fósforo nos EUA, os autores indicam que a reciclagem interna de escórias de LD nas usinas norte-americanas declinou na década anterior a 2001.

Os autores indicam que escórias de FEA não são usadas em processos de sinterização nos EUA. Tampouco há menção ao uso de pós de despoeiramento de FEA (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2001). Esses pós são processados em fornos Waelz na proporção de 55% da geração, para recuperação do conteúdo de zinco e produção de um resíduo ferroso (escória de forno Waelz).

O uso de carepas de laminação para a fabricação de sinter nos EUA foi, também, reportado (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2001). Cita-se a dificuldade de processar essas carepas devido ao seu teor de óleo residual, sendo que teores acima de 3% costumam destinar esses resíduos ao descarte em aterros ou à venda para a indústria de cimento. Nas usinas que dispõem de sinterização, o uso de carepas de laminação é semelhante às práticas da União Européia: as carepas são utilizadas para a fabricação de sinter desde que seus conteúdos de óleo residual não gerem infrações aos limites ambientais de emissões.

O uso limitado de lamas do tratamento de água de laminações a quente e a frio foi citado por U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2001). Seu teor de ferro é relativamente elevado (30 – 60%) e sua granulometria é  $100\% < 0,841\text{mm}$ . Entretanto, o seu conteúdo de óleo normalmente impede seu uso para a produção de sinter devido às emissões resultantes.

Os autores citam também o uso limitado de limalha de ferro resultante das operações de corte e condicionamento de produtos finais (e.g. chanfragem). Esses resíduos contêm cerca de 60% de ferro, porém, também contêm, normalmente, elevada umidade e teores de óleo. Seu custo de descarte em aterros é citado como próximo de US\$70/t. O seu uso para a produção de sinter é limitado devido à possível contaminação com metais pesados.

Conclui-se, pois, que a sinterização é, também nos Estados Unidos, uma destinação comum de resíduos siderúrgicos, ainda que haja certa escassez de plantas de sinterização nos EUA (várias foram desativadas).

ARAÚJO e SCHALCH (2014), ARAÚJO (2005), DIAS, *et al.* (2011), TAKANO, *et al.* (2000) e TELLES (2010) indicam que os resíduos siderúrgicos utilizados em sinterizações no Brasil não diferem daqueles gerados nas demais regiões previamente citadas do globo. Os resíduos comumente reaproveitados na sinterização segundo TAKANO, *et al.* (2000) são: pó de alto-forno, lama de alto-forno, pós de sinterização, finos de coque, lama grossa de convertedor LD, lama fina de convertedor LD, lama de laminação e carepas de laminação. Pouca informação é dada, entretanto, ao uso da lama de laminação. Supõe-se que o teor de óleo e umidade desse material possa limitar seu uso.



Segundo TAKANO, *et al.* (2000), a destinação de resíduos siderúrgicos recicláveis no Brasil é conforme apresentado na tabela 3.1.1. A redução do rendimento da sinterização mencionada pelos autores é explicada pela redução da permeabilidade do leito. O trabalho de TELLES (2010), entretanto, indica que técnicas de mistura intensiva como o HPS (*Hybrid Pelletized Sinter*) podem produzir quase-partículas de granulometria adequada ao uso na sinterização. ARAÚJO (2005) indica que 400 a 700kg/t aço de resíduos são gerados no Brasil.

Tabela 3.1.1 – Destinação dos principais resíduos siderúrgicos recicláveis (TAKANO, *et al.*, 2000)

Material	Destinação	Observação
Poeira de alto-forno	100% sinterização	Diminui o rendimento
Lama de alto-forno	50% sinterização função do teor de Zn	Diminui o rendimento
Poeira de sinterização	100% sinterização	Diminui o rendimento
Finos de coque	Sinterização	
Lama grossa do convertedor	15% reciclado 11% comercializado	Depende do teor de Zn
Lama fina do convertedor	42% p/ aterro	
Carepas	83% reciclado	P/óleo < 2%
Poeira de aciaria elétrica	25% comercializado	Contém metais pesados

O uso de pós de aciaria elétrica e de lama de laminação não é mencionado por TAKANO, *et al.* (2000). O trabalho de ARAÚJO (2005) indica que não há, no Brasil, plantas para reciclagem de pó de aciaria, sendo todo o pó gerado destinado a aterros industriais ou às empresas de reprocessamento para fins siderúrgicos (sinterização). Não são dados mais detalhes em relação à essa última possibilidade. Entretanto, os trabalhos de ARAÚJO e SCHALCH (2014) e TELLES (2010), apontam para a possibilidade do uso de pós de aciaria elétrica em altos-fornos mediante o processo de sinterização com recuperação de zinco no pó de despoeiramento. TELLES (2010) indica que o uso desses pós é limitado principalmente pelo seu conteúdo de zinco. O trabalho de ARAÚJO e SCHALCH (2014) indica que testes práticos foram realizados com sinter produzido utilizando pós de aciaria elétrica em um pequeno alto-forno, sem comprometimento à operação e à qualidade do ferro-gusa produzido. Entretanto, não há detalhes sobre a composição do sinter efetivamente testado no alto-forno, duração

do teste, proporção de sínter utilizada na carga, dentre outros fatores que devem ser analisados com atenção para compor um quadro operacional de um alto-forno.

O trabalho de DIAS, *et al.* (2011) voltou-se à análise do uso de lamas finas e grossas de convertedor LD para a produção de sínter. Os autores indicam que a principal limitação do uso dessas lamas na sinterização diz respeito à sua umidade e granulometria muito fina. O trabalho dos autores indicou a possibilidade da obtenção de sínter com propriedades metalúrgicas adequadas ao uso em alto-forno (teste de tamboreamento, abrasão, degradação sob redução). Porém, não há indicação de qual a proporção considerada desse sínter em uma carga de alto-forno, quais outros materiais seriam carregados junto do sínter e tampouco se o equipamento seria operado com coque ou carvão vegetal. A análise química dos tipos de sínter produzidos indicou níveis de alumina ( $Al_2O_3$  – 1,4 a 14,5% em massa) e óxido de zinco (ZnO – 0,05 a 0,39% em massa) que poderiam limitar drasticamente o uso desse material em um alto-forno, seja pela química da escória gerada ou pelo carregamento de zinco no reator.

De especial interesse no contexto brasileiro (e, em particular, no estado de Minas Gerais) é, também, a produção de ferro-gusa por produtores independentes em pequenos altos-fornos a carvão vegetal. O trabalho de ALMEIDA e MELO (2001) concentrou-se nesse setor industrial e indicou que pouco gerenciamento de resíduos sólidos é realizado. Uma fração apreciável dos resíduos gerados é armazenada em pátios a céu aberto, inclusive com contaminação do solo. Não há menção ao uso apreciável de sínter na carga dos pequenos altos-fornos a carvão vegetal, que trabalham com minério de ferro granulado, muitas vezes de mineradoras independentes. No tocante a resíduos, a autora cita os finos de carvão vegetal, os finos de minério de ferro, o pó de balão e a lama de alto-forno. Os finos de minério de ferro podem ser usados em sinterização, mas as destinações do pó de balão e da lama de alto-forno são, normalmente, a agricultura e a indústria cerâmica, apesar do seu conteúdo elevado de fenóis que os classificam como resíduos perigosos pela NBR 10004. Conclui-se, portanto, que a reciclagem de resíduos metalúrgicos na produção independente de ferro-gusa é, ainda, limitada.

É interessante observar, também, que o trabalho de RAMOS, *et al.* (2011) aponta para a destinação de resíduos metalúrgicos (escórias, pós e lamas) na Argentina. 40% desses seriam reciclados internamente nas usinas, 31% destinados a aterros e 29% à

venda. Dentre os métodos propostos pelos autores, inclui-se a produção de briquetes para carregamento no alto-forno, compostos por lama e pó de alto-forno, lamas grossas e finas de convertedor LD, finos de apagamento de coque, carepa, e cimento (ligante). Incluem-se também a produção de pelotas aglomeradas a frio para uso no convertedor LD, a produção de briquetes de pó de FEA para carregamento no próprio FEA, e o envelhecimento de escórias de aciaria para seu uso em pavimentação (hidratação da cal livre presente na escória).

### **3.2 Processo de Sinterização**

Segundo TAKANO (2011), o processo de sinterização na siderurgia pode ser definido como a aglomeração, por fusão incipiente, de uma mistura de finos de minério de ferro, finos de coque ou carvão vegetal, de fundentes, de sínter de retorno e água. Resíduos contendo ferro, carbono ou cal também participam da mistura. Os materiais são dosados e misturados com adição de água, sendo a cal usada como aglomerante a frio. Misturadores intensivos ou cilíndricos horizontais são utilizados e a mistura resultante é carregada na esteira ou pote de sinterização. O calor necessário para o processo é fornecido pela combustão dos finos de coque ou carvão vegetal com o oxigênio do ar. O ar é sugado através do leito de sinterização pela parte de baixo da carga. A ignição é dada pelo forno de ignição no início do leito de sinterização (ou na parte superior do pote de sinterização, nos processos em batelada) e a combustão continua na medida em que o ar entra em contato com os finos de combustível em camadas inferiores do leito. Esse processo dá origem à dita “frente de combustão”. Dessa forma, o ar frio que é sugado resfria o sínter já produzido e se pré-aquece antes da queima dos combustíveis. A combustão localizada provoca uma fusão parcial da carga na região da frente de combustão e os produtos quentes de combustão, compostos essencialmente de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, pré-aquecem as camadas de carga logo abaixo. Uma vez que a frente de combustão atinge o fundo do leito, o processo de sinterização está concluído e o sínter produto é britado a quente e peneirado. Os finos são recirculados para o leito, compondo o *bedding*, primeira camada do leito de sinterização, que tem como função proteger a grelha de fundo da máquina de sinterização. O sínter grosso é descarregado em um resfriador e, posteriormente, britado e peneirado a frio. Os finos gerados na britagem são recirculados para o veio de sinterização e a fração grossa é encaminhada ao armazenamento de matérias-primas do alto-forno ou estocada em pilhas.

Um fluxograma geral do processo é fornecido por LU (2015) e adaptado na figura 3.2.1.

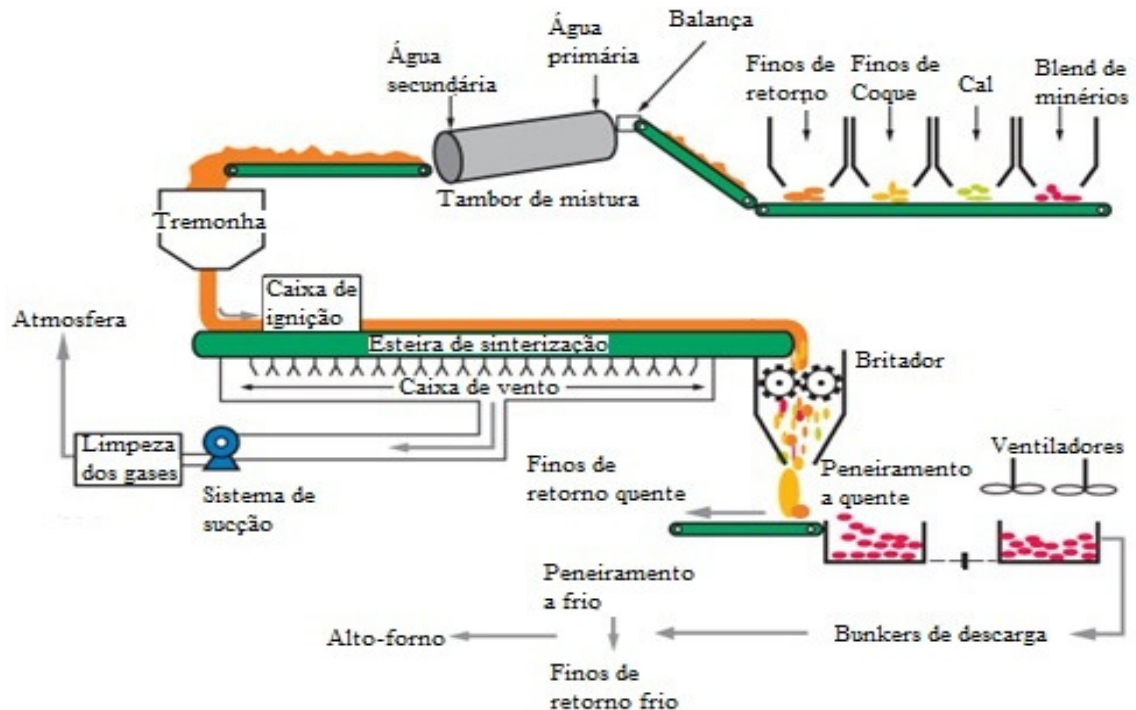


Figura 3.2.1. – Fluxograma geral do processo de sinterização, adaptado de LU (2015)

### 3.2.1 Aglomeração a Frio e Controle do Escoamento Gasoso

Para que o processo de sinterização seja eficiente, é necessário que se tenha um controle adequado da permeabilidade do leito de sinterização ao escoamento dos gases. A equação de Ergun descreve a perda de pressão de um fluido em escoamento através de um leito de partículas (SESHADRI, *et al.*, 2011) e permite analisar alguns dos fatores que impactam essa propriedade. Ela é representada pela equação 3.2.1.

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = \frac{150\mu V_0(1 - \omega)^2}{\omega^3 d^2 \varphi^2} + \frac{1,75\rho V_0^2(1 - \omega)}{\omega^3 d\varphi} \quad (3.2.1)$$

Onde:

- $P_0$  : Pressão de admissão do fluido
- $P_L$  : Pressão de saída do fluido
- $L$  : Espessura do leito
- $\mu$  : Viscosidade do fluido
- $V_0$  : Velocidade livre do fluido
- $\rho$  : Densidade do fluido
- $\omega$  : Fração de vazios do leito

- $d$  : Diâmetro médio de partícula do leito  
 $\varphi$  : Esfericidade das partículas do leito

O controle da granulometria das matérias-primas do sinter tem influência sobre a fração de vazios do leito e também sobre o diâmetro médio de partícula, dois fatores que têm impactos cúbicos e quadráticos sobre a perda de pressão, respectivamente. Tal controle é obtido não só com o peneiramento adequado dos materiais, mas também com o devido preparo da mistura a sinterizar, que passa pela aglomeração a frio.

Segundo LOPES (2012), a aglomeração a frio se dá mediante a adição de cal e água à mistura. A água promove o surgimento de uma tensão superficial que confere coesão às partículas dos componentes da mistura. Entretanto, apenas essa tensão não é suficiente para manter as partículas coesas, portanto é necessário o uso de aglomerantes para aumentar a viscosidade da fase líquida dentro dos capilares, bem como reduzir a distância entre as partículas e permitir as interações entre elas.

A formação de quase-partículas durante a aglomeração a frio depende das frações granulométricas presentes na mistura. A tabela 3.2.1 apresenta a classificação sugerida por VIEIRA, *et al.* (2003), bem como as funções de cada fração. O processo de formação das quase-partículas é ilustrado pela figura 3.2.2, da referência de ISHIKAWA, *et al.* (1982).

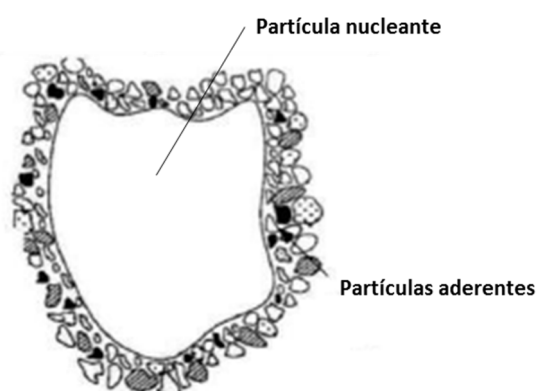


Figura 3.2.2 – Estrutura ideal do microaglomerado a frio (ISHIKAWA, *et al.*, 1982)

Tabela 3.2.1 – Descrição dos tipos e tamanhos das partículas do sinter feed (VIEIRA, *et al.*, 2003)

Tipo de partícula	Faixa granulométrica [mm]	Descrição
Supergrossas	> 6,3	Não apresentam a capacidade de aderir às partículas mais finas ao redor e não contribuem para o fenômeno de microaglomeração
Nucleantes	1,0 – 6,3	Apresentam a capacidade de aderir às partículas mais finas ao redor e constituem-se nos núcleos dos aglomerados. Tamanho ideal de 1 a 3mm
Intermediárias	0,3 – 1,0	Não se comportam nem como nucleantes e nem como aderentes
Aderentes	0,1 – 0,3	Formam a camada aderente ao redor do núcleo microaglomerado
Superfinas	< 0,1	Causam a perda de permeabilidade do leito de sinterização. Para serem usadas, necessitam ser micropelotizadas

De especial importância para a obtenção de microaglomerados e quase-partículas adequados, é o uso de misturadores apropriados. Tradicionalmente, misturadores horizontais de tambor cilíndricos são utilizados. As figuras 3.2.3 e 3.2.4 exemplificam esse tipo de equipamento.

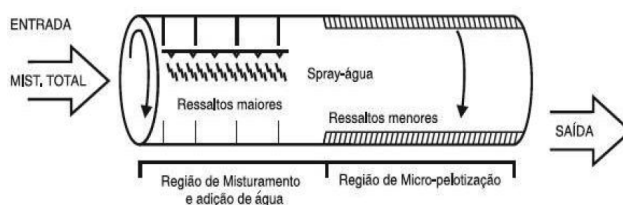
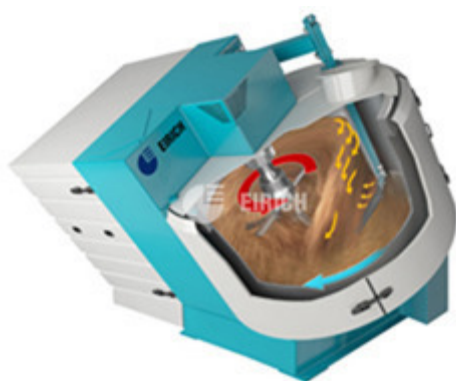


Figura 3.2.3 – Esquema de um misturador típico para sinterização (HONORATO, 2005)



Figura 3.2.4 – Misturador utilizado no processo de aglomeração a frio (TELLES, 2010)

Entretanto, misturadores convencionais não promovem a aglomeração adequada de misturas com elevado teor de partículas ultrafinas. Nesse caso, processos como o *Hybrid Pelletized Sinter (HPS)* ou o uso dos misturadores intensivos EIRICH têm se mostrado úteis. O HPS consiste em agregar discos pelletizadores na etapa de mistura (TELLES, 2010), enquanto os misturadores EIRICH são tonéis verticais com misturadores de pás em seu interior. Tanto o tonel quanto os misturadores são giratórios, o que promove uma intensa mistura dos materiais, bem como a formação de micropelotas no interior do equipamento. Uma ilustração do misturador intensivo da EIRICH é fornecida na figura 3.2.5 (MASCHINENFABRIK GUSTAV EIRICH GMBH & CO KG, 2014).



(a)



(b)

Figura 3.2.5 – Misturador intensivo EIRICH: (a) visão em corte (b) equipamento físico (MASCHINENFABRIK GUSTAV EIRICH GMBH & CO KG, 2014)

Embora apresente melhores resultados em termos de aglomeração a frio, os misturadores da EIRICH também configuram um investimento mais elevado em relação

aos misturadores típicos. Dessa forma, a maior parte das plantas de sinterização ainda se vale dos misturadores horizontais como os das figuras 3.2.3 e 3.2.4, o que também é apontado por TELLES (2010).

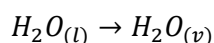
### 3.2.2 Termodinâmica da Sinterização

Segundo LOPES (2012), o sinter produto é composto de um conjunto de várias fases minerais como hematita, magnetita, ferrita de cálcio e silicatos de cálcio com uma variada composição química e morfologia. Segundo DAWSON (1993), as seguintes reações ocorrem na formação de sinter de minério de ferro:

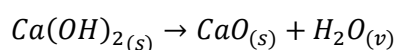
- i. Reações com interações sólido-sólido e sólido-gás;
- ii. Fusão dos produtos das reações em estado sólido;
- iii. Dissolução dos sólidos na porção fundida para formar o líquido secundário;
- iv. Recristalização das fases minerais a partir dos líquidos formados.

As principais reações e os principais processos que ocorrem são:

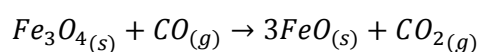
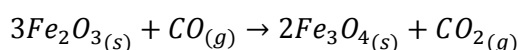
Secagem: até 300 °C – vaporização da água livre



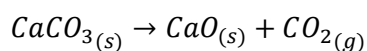
Desidratação: 400 a 500 °C – vaporização da água combinada



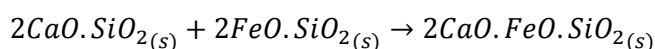
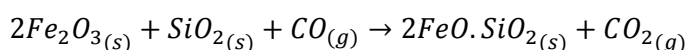
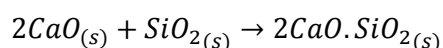
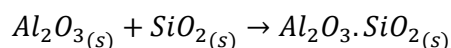
Redução superficial do minério de ferro



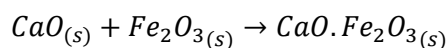
Decomposição de carbonatos: 750 a 1150 °C



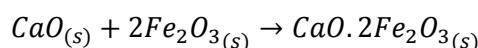
Formação de silicatos: 600 a 1300 °C



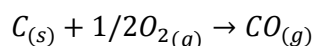
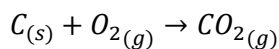
Formação de cálcio-ferritas: 600 a 1300 °C



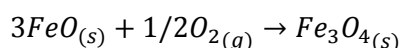




Combustão do coque: 1300 °C



Formação da magnetita



O processo está completo quando a temperatura cai abaixo de 1100 °C, embora alguma oxidação de wustita ou magnetita possa ainda ocorrer. HSIEH e WHITEMAN (1989) demonstraram que o resfriamento com ar tem ampla influência sobre as fases minerais formadas no sinter produzido. Nominalmente, uma quantidade apreciável de ferrita de cálcio é formada pela reação de magnetita com oxigênio, gerando hematita. Essa é uma transformação reversa àquela observada nas fases de temperatura elevada, uma vez que, durante o resfriamento, o potencial de oxigênio é mais elevado. Um esquema do processo de formação mineral de acordo com DAWSON (1993) e adaptado por LOPES (2012) é apresentado na figura 3.2.6. LOPES (2012) esclarece que o líquido inicial formado no processo de sinterização deve ser composto de ferrita de cálcio, cujo desenvolvimento ocorre a partir de 1192 °C. À medida que a temperatura na frente de sinterização aumenta, esse líquido dissolve componentes da ganga (SiO<sub>2</sub>) e hematita, formando ferritas de cálcio complexas (Sílico-Ferritas de Cálcio e Alumínio - SFCA, Ca(FeAl)<sub>6</sub>O<sub>10</sub> – Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>(FeAl)<sub>18</sub>O<sub>36</sub>). Assumindo que a temperatura não ultrapasse 1275 °C, ferritas de cálcio acicular serão produzidas. Conforme se pode observar, a basicidade binária do sinter (CaO/SiO<sub>2</sub>) também influencia as fases formadas no sinter produto.

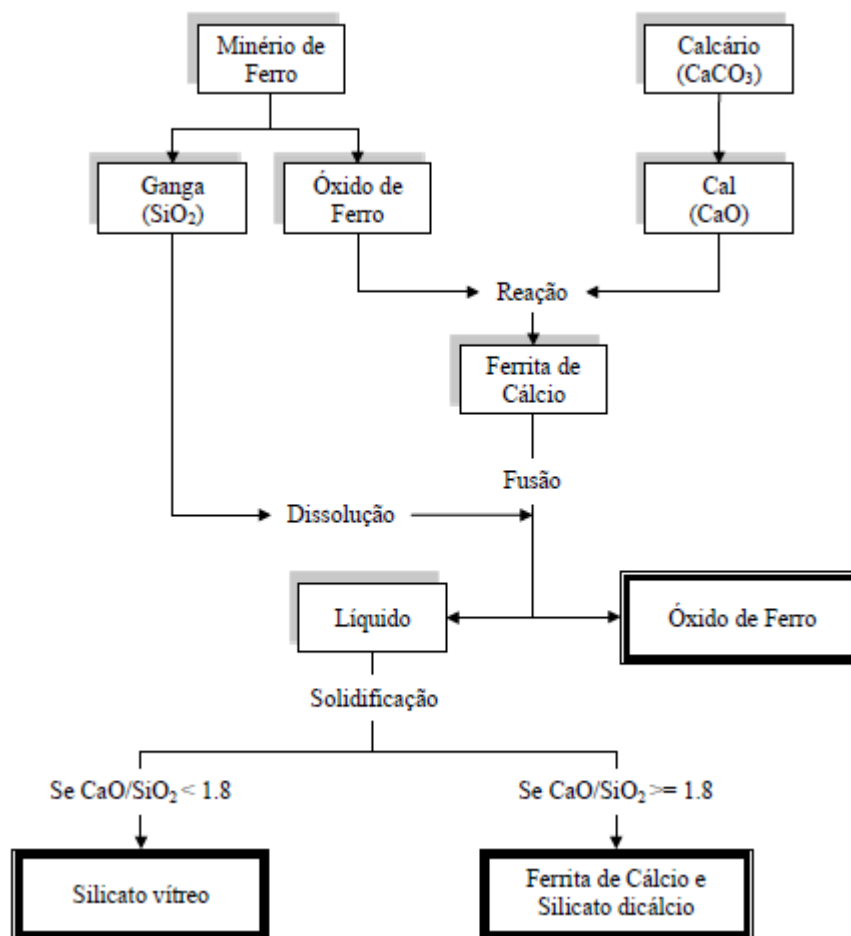


Figura 3.2.6 – Mecanismo de formação mineral no processo de sinterização (LOPES, 2012)

Dois tipos de estrutura podem ser obtidas dependendo do processo de sinterização, em especial no tocante à temperatura: estrutura homogênea e heterogênea. Segundo o autor, a estrutura homogênea possui aparência visual homogênea e é formada em elevadas temperaturas de sinterização (superiores a 1300 °C). Já a estrutura heterogênea é formada a temperaturas mais baixas e apresenta partículas de sinter feed parcialmente fundidas e não-reagidas. Sua composição é principalmente hematita porosa com ferrita de cálcio acicular em sua borda. A figura 3.2.7, adaptada por LOPES (2012) a partir da referência de VIEIRA, *et al.* (2003) ilustra a estrutura do sinter heterogêneo.

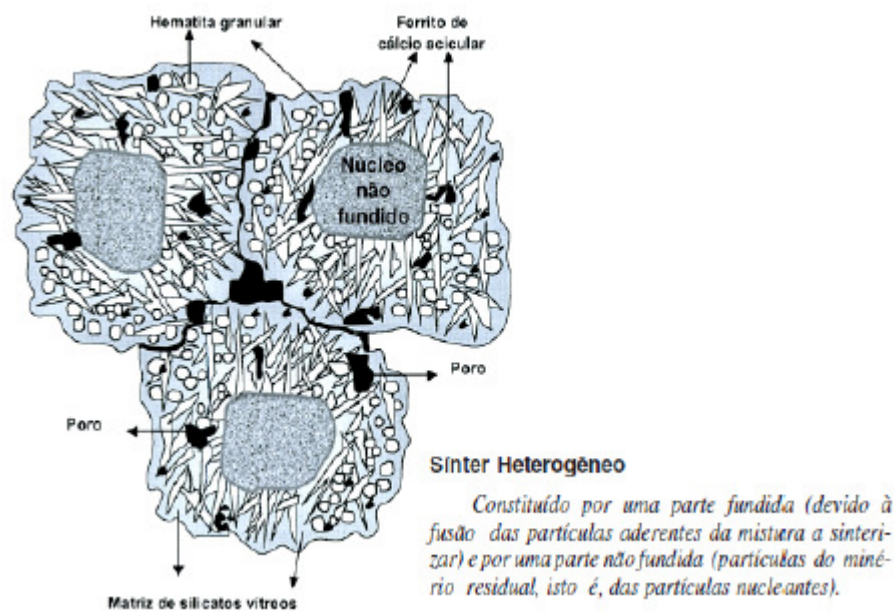


Figura 3.2.7 – Microestrutura do sinter heterogêneo (LOPES, 2012)

A microestrutura do sinter heterogêneo é tida por DAWSON (1993) como ótima por possuir excelentes propriedades de redução (o que reduz o consumo de coque no alto-forno), boa resistência física, índice de degradação sob redução (RDI) aceitável e boas propriedades de redução e fusão a altas temperaturas.

Conforme se observa, o perfil térmico do leito de sinterização é profundamente influente sobre todo o processo e sobre a qualidade do sinter produzido. LOO (2005) indicou que a permeabilidade do leito influencia a velocidade da frente de chama, o que altera a velocidade com que o aquecimento das partículas reagentes se dá. Há influência também sobre a formação de fase líquida, diretamente influente sobre a resistência mecânica final do sinter. A falta de adaptação da velocidade da máquina de sinterização a misturas com permeabilidades alteradas pode afetar a produtividade da máquina, uma vez que deve haver tempo suficiente para que o leito reaja por completo. Segundo LOPES (2012), o balanço de energia em qualquer ponto do processo depende da transferência de calor dos gases, consumo de combustível e das reações exo- e endotérmicas que ocorrem. A temperatura máxima alcançada na frente de reação depende principalmente da quantidade, localização e reatividade do combustível utilizado, sendo que essa máxima temperatura determinará o percentual de FeO contido no sinter. Esse percentual deve ser controlado cuidadosamente, pois influencia diretamente as principais propriedades do sinter. LOPES (2012) esclarece, também, que a redutibilidade aumenta quando o calor fornecido ao processo é reduzido, sendo

que o RDI decresce através do resfriamento rápido do sinter. Entretanto, abaixo de determinada faixa de calor transferido, ou seja, abaixo de determinadas faixas de temperatura da frente de sinterização, a resistência mecânica do sinter produto decresce. Adicionalmente, acima de 1250 °C, tanto a ferrita de cálcio quanto a hematita primária decrescem em teor no sinter produto e a morfologia da ferrita de cálcio muda de acicular para colunar (DAWSON, 1993). O trabalho de LOO (2005) permite uma melhor compreensão dessas observações. O autor esclarece que o conteúdo de FeO do sinter é uma medida do seu conteúdo de magnetita, formada a temperaturas elevadas na sinterização. A redução do calor fornecido ao processo incorre em uma menor conversão de hematita para magnetita. Durante o resfriamento do sinter, que se dá em potenciais de oxigênio mais elevados, ocorre reoxidação da magnetita a hematita. Dessa forma, é possível compreender que um resfriamento rápido do sinter, que diminui a reoxidação da magnetita a hematita, gera um maior teor de magnetita no sinter, reduzindo o RDI. Por outro lado, a redução do calor adicionado e da temperatura de sinterização também incorre na menor formação de fase líquida o que, segundo LOO (2005), também impacta negativamente a resistência mecânica do sinter. O autor esclarece que o calor sensível transferido acima de 1100 °C é de central importância na formação de fase líquida e, portanto, também nas reações de oxi-redução e formação de silicatos.

HSIEH e WHITEMAN (1989) oferecem também informações relevantes acerca da termodinâmica da sinterização, em especial sobre a variação e influência do potencial de oxigênio durante o processo. Os autores ressaltam que, ao longo do processo de sinterização, os materiais são aquecidos em uma atmosfera de baixa pressão parcial de oxigênio resultante dos produtos de combustão do coque, porém resfriados em uma atmosfera de elevada pressão de oxigênio, uma vez que o gás passa a ser essencialmente ar. Em geral, segundo os autores, todo o processo de sinterização ocorre em um estado não-homogêneo e fora de condições de equilíbrio.

CLOUT e MANUEL (2003) indicam que, em termos de composição de equilíbrio, o uso de baixas pressões de oxigênio na sinterização favorece o equilíbrio da magnetita com a fase líquida, em detrimento do da hematita. Pode-se inferir, portanto, que o uso de excesso de combustível (maior geração de monóxido de carbono e, portanto, menor pressão parcial de oxigênio) gera esse efeito, promovendo a formação de magnetita e não de hematita. O resfriamento rápido do sinter (por exemplo gerado por uma maior

permeabilidade do leito e deslocamento da frente de chama), conforme previamente mencionado, reduz a reoxidação de magnetita a hematita e, portanto, também altera a composição final do sinter produto e suas propriedades (LOO, 2005).

### 3.2.3 Cinética da Sinterização

A referência de ZHOU, *et al.* (2012) indica que vários fatores como transferência de calor, transferência de massa, escoamento gasoso, composição química, comportamento de combustão do coque, entre outros, se inter-relacionam e variam ao longo da espessura e comprimento do leito de sinterização. Devido a essa correlação, os autores afirmam que investigações experimentais dos fatores fundamentais do processo de sinterização são muito difíceis. Pode-se dizer que, dentre esses fatores fundamentais, encontra-se a cinética de sinterização.

WARE e MANUEL (2016) indicam que a sinterização é um processo controlado pela cinética e não é um processo de equilíbrio. Isso se dá pela curta permanência da mistura em temperaturas elevadas, correspondente à rápida passagem da frente de combustão pelo leito. Os autores verificaram que o tamanho dos núcleos de minérios de ferro utilizados na sinterização foram mais influentes na reatividade da mistura do que o tipo de minério em si, indicando que a cinética de sinterização é mais controlada por transferência de massa do que por reações químicas. Os mecanismos de reação levantados na seção 3.2.2 indicam que ocorre assimilação de partículas em uma fase líquida. As publicações de CLOUT e MANUEL (2003), HSIEH e WHITEMAN (1989), LOO (2005), VENKATARAMA, *et al.* (1998), WARE e MANUEL (2016) e ZHOU, *et al.* (2012) apontam para uma cinética heterogênea com influência de formação de fase líquida, solidificação, bem como assimilação de partículas entre essas fases. A referência de VENKATARAMA, *et al.* (1998) é mais específica em indicar a cinética de núcleo não reagido para o processo de sinterização.

A referência de FOGLER (2002) indica que o mecanismo de núcleo não reagido (também conhecido como topoquímico) é utilizado para descrever processos em que as partículas sólidas são consumidas ou por dissolução, ou por reação e, como resultado, a quantidade do material que está sendo consumido está “retraindo-se”. Tanto o processo de difusão de reagentes e produtos como a reação química em si podem ditar a taxa de reação, dependendo da velocidade específica de reação. A referência de VENKATARAMA, *et al.* (1998) e de ZHOU, *et al.* (2012) concordam ao indicar que, das

reações listadas na seção 3.2.2, nem todas são influentes sobre a cinética do processo. De maior importância, e modeladas por ambas as referências para obtenção de um modelo transiente da sinterização, são as reações de combustão do coque e calcinação do calcário. Segundo os autores, os processos físicos de influência relevante sobre as taxas de conversão são a secagem e condensação de umidade, bem como a fusão e solidificação dos líquidos formados no processo. LOO (2005) também indica que o maior consumo de energia no processo de sinterização diz respeito à calcinação e remoção de umidade do leito, o que corrobora essa informação.

Dessa forma, de um modo geral, pode-se dizer que a cinética de sinterização passa pela reação em fase sólida, fusão de produtos, dissolução de produtos, reação de partículas sólidas por um mecanismo de núcleo não reagido, bem como dissolução dos produtos formados na fase líquida. Posteriormente à passagem da frente de combustão, ocorre a reoxidação de magnetita a hematita, reação de hematita para formação de cálcio-ferritas e cristalização dos produtos, fenômenos que governam a mineralogia do sinter produto.

### **3.3 Uso de Sinter no Alto-Forno**

Referências como BABICH, *et al.* (2008), CASTRO, FIGUEIRA e TAVARES, (2004) e GEERDES, VLIET e TOXOPEUS (2004) indicam que a maior parte dos altos-fornos ao redor do globo utiliza uma mistura de sinter, pelotas e minério granulado como carga ferrosa, em proporções que variam entre usinas. A sinterização permite a reciclagem (em certa escala) dos resíduos da usina e, como a pelletização, o uso de minérios mais finos do que os granulados. Adicionalmente, como a pelletização, a sinterização permite a calcinação de agentes fluxantes e fundentes como calcário e dolomita fora do alto-forno, o que contribui para a redução do seu consumo de combustível (GEERDES, VLIET e TOXOPEUS, 2004).

Embora o sinter tenha, normalmente, conteúdos de ferro inferiores aos das pelotas, seu uso no alto-forno traz uma série de vantagens. A referência de HIGUCHI, *et al.* (2006) e a de UJISAWA, *et al.* (2005) indicam que, com o ajuste adequado da composição química do sinter, é possível se obter temperaturas de início de amolecimento e fusão do sinter mais elevadas que aquelas de pelotas. Conforme indicado por GEERDES, VLIET e TOXOPEUS (2004), assim que o material da carga do alto-forno começa a se fundir, a permeabilidade ao gás fica altamente reduzida. Dessa forma, é indicado que

os materiais comecem a se fundir sob temperaturas elevadas. Adicionalmente, pode-se dizer que é desejado que a temperatura de gotejamento dos materiais seja o mais próxima o possível da temperatura de amolecimento e fusão, uma vez que os dois valores definem a espessura da zona de amolecimento e fusão, de menor permeabilidade no alto-forno. Quanto menor a permeabilidade de um forno, maior será a resistência ao escoamento gasoso em seu interior e, portanto, menor a sua produtividade.

Os gráficos da figura 3.3.1, de HIGUCHI, *et al.* (2006) indicam que, mediante o ajuste da composição química do sinter, é possível que se obtenham propriedades de amolecimento e fusão melhores até que as de pelotas.

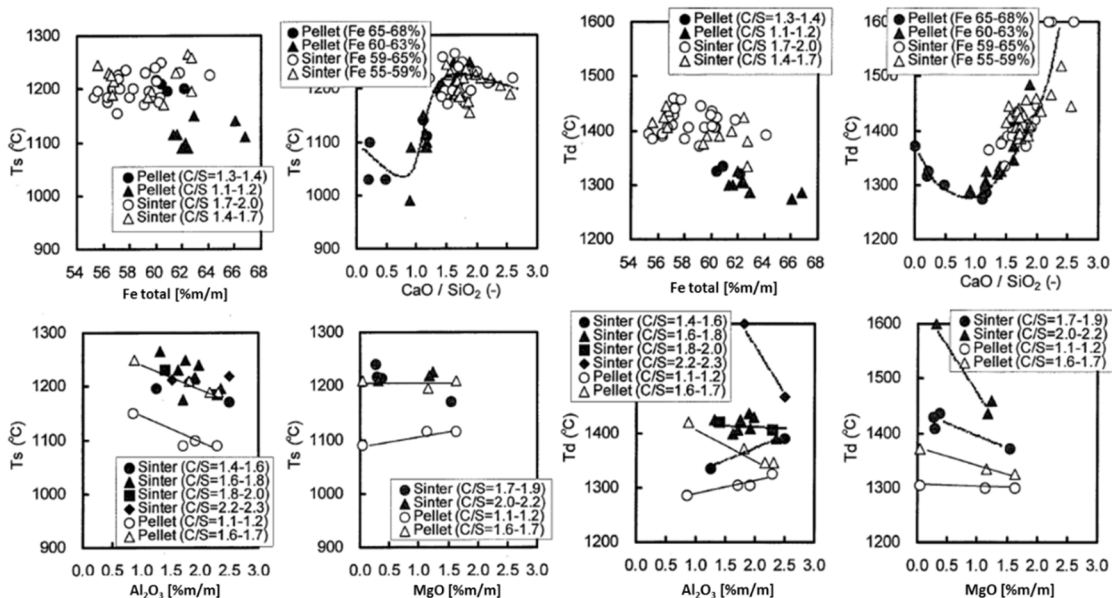


Figura 3.3.1 – Influência da composição química na temperatura de amolecimento e fusão ( $T_s$ ) e de gotejamento ( $T_d$ ) (HIGUCHI, *et al.*, 2006)

Esses fatores indicam que o uso de sinter em alto-forno, ainda que o sinter tenha teores de ferro total inferiores aos das pelotas (o que aumenta o volume de escória), traz vantagens à permeabilidade do reator, podendo elevar a sua produtividade. De fato, os trabalhos de HIGUCHI, *et al.* (2006) e UJISAWA, *et al.* (2005) indicam que o uso de sinter permitiu aumento de taxas de injeção de carvão pulverizado e redução do coque rate. Para que essas vantagens sejam obtidas, é indicado, portanto, que o sinter tenha as seguintes características:

- Teor de ferro adequado;
- Balanço adequado de CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>;
- Baixo teor de elementos deletérios como ZnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> controlado;
- Distribuição granulométrica estreita;
- Tamanho médio controlado e entre 10 a 25mm;
- Boa resistência mecânica a frio;
- Boa resistência à degradação sob redução.

A referência de GEERDES, TOXOPEUS e VLIET (2004) indica as faixas de aceitação da tabela 3.3.1 para parâmetros chave do sinter para uso em alto-forno.

Tabela 3.3.1 – Caracterização de sinter (GEERDES, VLIET e TOXOPEUS, 2004)

Propriedade	O que é medido	Resultados	Faixa de aceitação	Referência
Tamanho médio	Distribuição de tamanho	Tamanho médio	15 – 25mm	ISO 4701
			Menos de 2%/m/m abaixo de 3,15mm	
Resistência a frio	Distribuição de tamanho após rolagem	Fração mássica acima de 6,3mm	> 70 – 80%/m/m	ISO 3271
	Rolagem japonês	Fração mássica acima de 10mm	> 52%/m/m	JIS
Redução-degradação	Distribuição de tamanho após redução e rolagem	Fração mássica abaixo de 3,15mm	< 28%/m/m	ISO 4696-1
Redutibilidade	Diminuição de peso durante a redução	Taxa de perda de peso em %m/m/min	> 0,8%/m/m/min	ISO 4695



### 3.3.1 Elementos Recirculantes no Alto-Forno

De acordo com BABICH, *et al.* (2008), elementos circulantes no alto-forno são aqueles que se transferem à fase gasosa no reator e se condensam na superfície da carga. Ao descerem às regiões mais baixas do forno, se reduzem, fundem e retornam à fase gasosa, sofrendo reoxidação e condensação novamente. São exemplos elementos como zinco, chumbo, sódio, potássio e seus compostos.

Esses elementos podem se acumular no reator, por exemplo se condensando na superfície de refratários e formando os ditos “cascões”. Os cascões perturbam o escoamento gasoso do forno e reduzem a sua produtividade. Segundo BABICH, *et al.* (2008), o carregamento desses elementos em altos-fornos europeus é limitado a 1,5 – 5,0kg/t gusa para álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) e 0,05 – 0,25kg/t gusa para zinco e chumbo. Nos EUA, o limite de carregamento de zinco no alto-forno é reportado por ESEZOBOR e BALOGUN (2006) como 0,5 – 1,0kg/t gusa.

BABICH, *et al.* (2008) e BESTA, JANOVSÁ e HAVERLAND (2012) indicam que a maior fonte de zinco no alto-forno é o sínter, sendo que essa última referência indicou até 61% da entrada de zinco no reator como proveniente dessa matéria-prima. BABICH, *et al.* (2008) indicam que 21 a 45% da entrada de álcalis no alto-forno pode ser atribuída ao sínter, de acordo com pesquisa realizada em duas usinas européias.

BESTA, JANOVSÁ e HAVERLAND (2012) indicam que o zinco não se transfere à fase gasosa durante o processo de sinterização. Aliado às observações das seções anteriores, esse fato representa mais um desafio para o uso de resíduos na sinterização. Uma vez que admissão de zinco nos altos-fornos é limitada, o uso de resíduos pode, portanto, ser limitado na sinterização em função do percentual de sínter da carga ou até mesmo alterar o percentual admissível de sínter na carga do reator.

### 3.4 Predição de Propriedades do Sínter

Conforme indicado na seção 3.3, o sínter deve atender a especificações controladas para que contribua à boa operação do alto-forno. É de central importância, portanto, que se possam prever as propriedades do sínter produto de modo a avaliar o uso de diferentes misturas de materiais para a sua obtenção. A presente seção indica alguns dos métodos de predição mais comumente encontrados na literatura.

### 3.4.1 Testes em Escala Piloto

O teste em escala piloto mais comumente realizado é o *pot grate*. O teste consiste em tomar amostras dos materiais a serem utilizados na sinterização, preparar uma mistura representativa e promover sua aglomeração a frio. A amostra aglomerada a frio é, então, carregada em um pote sobre uma camada de sínter de retorno (*bedding*) e coberta por uma camada de combustível (normalmente coque *breeze* ou carvão vegetal) para ignição, que é dada por um queimador a gás natural ou GLP. Um exaustor suga ar atmosférico através da amostra, promovendo a sua sinterização, de maneira análoga à observada no leito de sinterização real. Uma vez que a temperatura aferida no fundo do pote atinja um máximo (*burn-through point*), tem-se o fim do processo de sinterização e a mistura é, então, descarregada para análise do sínter produzido. Uma montagem experimental típica é fornecida pela figura 3.4.1, de LOPES (2012).



Figura 3.4.1 – Montagem típica de um ensaio de *pot grate* (LOPES, 2012)

A instrumentação aplicada é, normalmente, consistente de medição de pressão diferencial e termopares ao longo do leito de sinterização, conforme ilustrado por TELLES (2010) na figura 3.4.2.

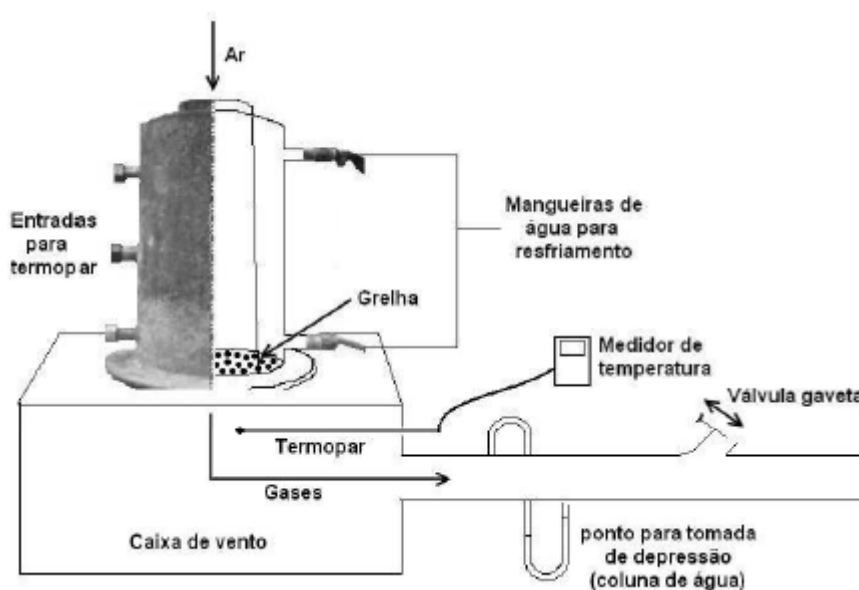


Figura 3.4.2 – Instrumentação típica de um ensaio de *pot grate* (TELLES, 2010)

O ensaio de *pot grate* tem a vantagem de gerar um sinter produto bastante próximo do sinter industrial e que pode ser caracterizado pelos ensaios de caracterização mencionados na seção 3.3. Uma desvantagem diz respeito à massa necessária para os testes. A literatura consultada indica o uso desde 9kg (TELLES, 2010) até 700kg (DIAS, *et al.*, 2011). Adicionalmente, os custos de realização do teste são relativamente elevados, bem como o tempo necessário, especialmente para a obtenção do sinter de retorno, usado como *bedding* no teste.

### 3.4.2 Testes Laboratoriais

Alternativamente ao *pot grate*, a literatura indica também testes de sinterização de escala laboratorial que se valem de amostras menores para análise. Os trabalhos de DOMINGUES (2016) e LAU (2015) incluem testes realizados em um forno infravermelho sob vácuo para submissão de amostras a uma curva de aquecimento controlada até 1280°C. O primeiro visou ao estudo das microestruturas do sinter produzido com três variedades distintas de minérios de ferro a basicidades binárias variáveis. Foram testados um minério hematítico brasileiro, um minério goethítico e um concentrado chinês magnetítico. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de 8mm de diâmetro por 5mm de espessura, prensadas a 100MPa (3 pastilhas por teste) e submetidas a uma curva de aquecimento controlada, reproduzida na figura 3.4.3.

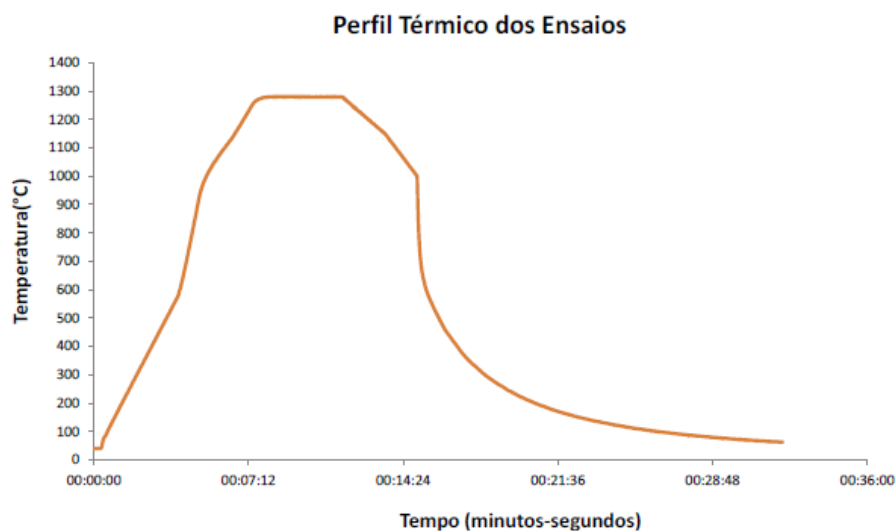


Figura 3.4.3 – Curva de aquecimento utilizada por DOMINGUES (2016) e LAU (2015)

Os produtos foram analisados por microscopia de luz refletida com analisador de imagens e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificação das características químicas e morfológicas das fases. Difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer foram utilizadas para determinar as fases formadas. No estudo, pôde-se observar a formação de calcioferritas do tipo  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$  nas amostras obtidas a partir de minérios hematíticos e goethíticos e do tipo  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  para o minério magnetítico. Observou-se, também, que o principal silicato formado em todas as amostras foi o silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , também representado como  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Já o segundo trabalho, de LAU (2015), visou a avaliar, experimentalmente, a partição de elementos traço como cádmio, níquel, chumbo, entre outros, entre o sínter produzido e as emissões gasosas da sinterização. As matérias-primas e os produtos foram caracterizados quimicamente por ICP (*Inductively Coupled Plasma*) a fim de que se fizesse o balanço de massas por elementos. Os ensaios no forno irradiante eram realizados com três cadinhos por teste, de 18mm de diâmetro e 15mm de altura. Cada teste processava uma média de 18g, sendo necessários seis testes por amostra para somar 100g, a massa requerida pelos métodos de caracterização posterior empregados pelo autor. O estudo demonstrou que o cádmio, níquel, chumbo, mercúrio e cobre foram os elementos traço que tiveram maior tendência de se concentrar nas emissões gasosas. Devido aos métodos utilizados, nem todos os elementos tiveram resultados conclusivos, uma vez que possíveis contaminações por metais de liga dos componentes utilizados no preparo das amostras afetaram o balanço de massas. O baixo teor de elementos traço

(normalmente na casa da parte por milhão – ppm) torna, por vezes, difícil obter-se resultados quantitativos precisos.

FALERO (2011) e SKAF (2012) realizaram experimentos de sinterização de amostras em fornos mufla, com curvas controladas de aquecimento. FALERO (2011) objetivou o estudo das propriedades das escórias formadas em pelotas de redução direta (pelotas RD) e suas interações com o fósforo. Para tal, temperaturas de 900, 1150 e 1350 °C foram usadas em um forno mufla com tempos de 10 a 60 minutos, usando-se massas de 10 a 15g por amostra. As amostras produzidas foram resfriadas tanto ao ar natural como com ventilação forçada a fim de analisar a influência do resfriamento sobre o sinter produzido. Os produtos foram caracterizados quimicamente por ICP e também por um método especificamente desenvolvido para determinação do fósforo (dissolução seqüencial), além de difração de raios-X para identificação da cristalinidade e fases minerais. O trabalho conseguiu demonstrar que apenas as amostras resfriadas lentamente apresentaram cristalinidade, sendo que as resfriadas rapidamente foram amorfas. O estudo demonstrou, também, que o aumento da basicidade do pellet feed usado na produção das amostras melhorou o transporte e dissolução do fósforo pelas escórias das pelotas RD, especialmente acima de 900 °C de temperatura de processamento. O trabalho de SKAF (2012) visou à investigação do comportamento de sinterização e dinâmico do Aluminato de Magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), óxido utilizado para proteção balística. Aditivos como fluoreto de lítio (LiF) e óxido de cálcio (CaO) foram utilizados em proporções variáveis em diferentes misturas com o aluminato de interesse, prensados sob a forma de discos (diâmetro 15mm e espessura de 3mm) e submetidos ao aquecimento a 1650 °C em mufla, com aquecimento controlado (2 °C/min até 500 °C, patamar de 1h e 5 °C/min até 1650 °C, permanência de 2h). O resfriamento foi realizado na própria mufla, de maneira também controlada (5 °C/min). No tocante à caracterização química, mineral e estrutural, as amostras produzidas foram caracterizadas por Difração de Raios-X com refinamento pelo método de Rietveld e também houve avaliação do tamanho dos grãos produzidos pelo método de interceptação linear, associado à micrografia óptica. A autora demonstrou, com os resultados de difração de raios-X que a contaminação dos produtos com nitreto de boro (cuja presença foi confirmada pelo método) prejudicou a transparência das amostras finais, o que não era desejado para a aplicação do aluminato de magnésio em vidros balísticos. Obteve-se também boa densificação no sinterizado produzido, bem como propriedades adequadas de porosidade para aplicação desejada.

Os pesquisadores do CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*) da Austrália desenvolveram uma metodologia para reproduzir condições industriais de sinterização em fornos tubulares resistivos. Os trabalhos de CLOUT e MANUEL (2003), HSIEH e WHITEMAN (1989), WARE e MANUEL, (2016) se valeram dessa metodologia, comprovando que é possível simular condições de atmosfera e reações químicas no equipamento, que é ilustrado na figura 3.4.4, de HSIEH e WHITEMAN (1989).

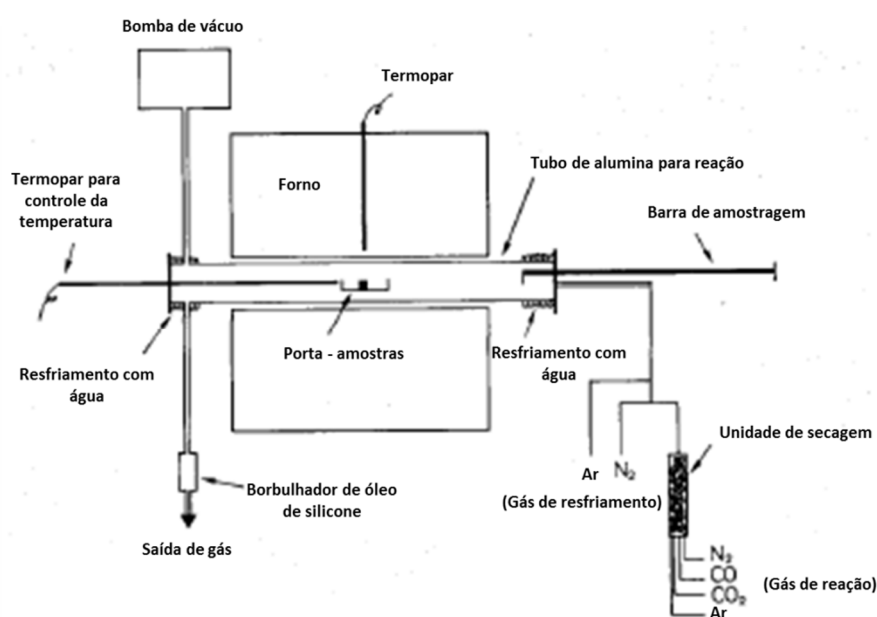


Figura 3.4.4 – Forno tubular resistivo para ensaios de sinterização (HSIEH e WHITEMAN, 1989)

Uma pastilha da mistura a sinterizar é preparada, sem combustível sólido, e submetida a uma curva de aquecimento controlada em atmosfera também controlada, ilustrada na figura 3.4.5. Após o aquecimento e o tempo de residência especificados para o teste, o material é resfriado e caracterizado quanto à análise química e fases minerais. O resfriamento pode ser rápido ou lento, em atmosferas variáveis conforme o objetivo desejado.

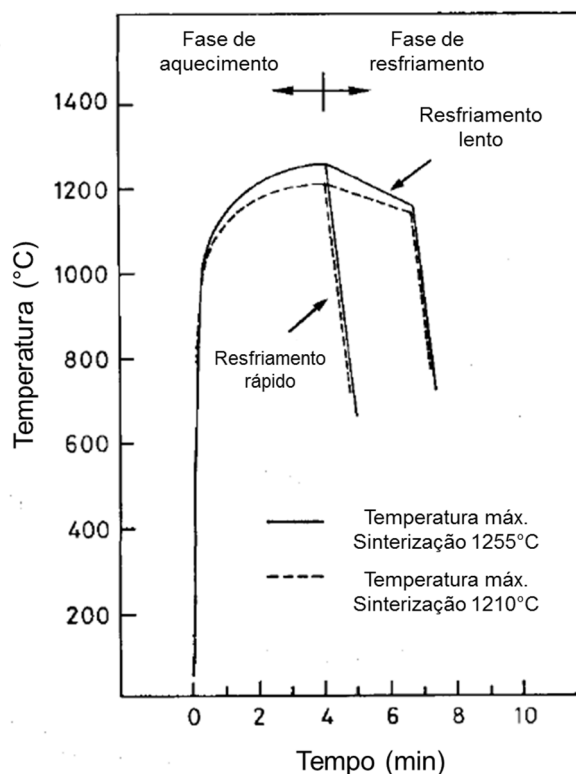


Figura 3.4.5 – Curvas de aquecimento sugeridas por HSIEH e WHITEMAN (1989)

O trabalho de HSIEH e WHITEMAN (1989), além de ter estabelecido essa metodologia, investigou quais as condições para a simulação das condições industriais da sinterização em escala laboratorial, em termos de atmosferas, tempos e temperaturas de testes, bem como métodos de resfriamento. Um minério brasileiro da MBR, calcário, sílica e kaolin eram prensados na forma de pastilhas cilíndricas de 6mm de diâmetro e aproximadamente 6mm de altura, pesando aproximadamente 0,4g cada com pressão de 0,45kgf/mm<sup>2</sup>. Antes de seu processamento no forno, eram secas por 3h a 110°C. As amostras produzidas foram analisadas por microscopia óptica. Os resultados do trabalho indicaram que, na fase de aquecimento da sinterização, o conteúdo de magnetita aumenta em detrimento do de hematita à medida em que o potencial de oxigênio decresce. O conteúdo de ferritas de cálcio decresce a temperaturas menores de sinterização (1210°C). Já a temperaturas mais elevadas (1255°C), foi demonstrado que ferritas de cálcio se transformam em hematita e silicatos para potenciais de oxigênio elevados. A maior quantidade de ferritas de cálcio foi obtida a um potencial de oxigênio médio de  $5 \times 10^{-3}$ atm. O estudo indicou, também, que a fase de resfriamento foi de central importância para as fases minerais do sínter produzido. No resfriamento, a magnetita reage com os silicatos líquidos e oxigênio para formar ferritas de cálcio e

também hematita secundária (reoxidada). Fases de hematita formadas durante o aquecimento não tendem a formar ferritas de cálcio. Ficou demonstrado, também, que a microestrutura típica de um sinter industrial (ferrita de cálcio colunar, grãos de magnetita granular e silicatos vítreos) foram razoavelmente simulados aquecendo-se as amostras a 1255°C por 4 minutos a uma atmosfera de 1% CO, 24% CO<sub>2</sub> e 75% N<sub>2</sub> e resfriando-se lentamente os produtos com ar.

O trabalho de CLOUT e MANUEL (2003) visou a comparar o comportamento de sinterização, mecanismos de coesão e fases minerais de amostras produzidas com concentrados magnetíticos frente a concentrados hematíticos de minérios de ferro. Em cada teste, duas pastilhas cilíndricas de cada um dos concentrados, agregados de calcário, eram submetidas ao aquecimento em uma atmosfera com potencial de oxigênio de  $5 \times 10^{-3}$  atm (99,5% N<sub>2</sub> e 0,5% O<sub>2</sub>). Os produtos foram caracterizados por microscopia óptica e por um ensaio adaptado de tamboramento (*tumble index*). Os autores também repetiram os ensaios em escala de *pot grate* a fim de comparar os resultados de escala laboratorial e piloto. O estudo indicou que misturas de sinterização compostas majoritariamente por concentrados magnetíticos formam poucas ferritas de cálcio, devido ao amplo campo de estabilidade de magnetita + líquido. Nessa falta de ferritas, uma rede de grãos fundidos de magnetita (coesão por difusão) precisa ser formada para conferir coesão e resistência mecânica (*tumble index*) adequados ao sinter, o que é obtido com temperaturas mais elevadas. Em misturas de concentrados magnetíticos e hematíticos, prevaleceu o comportamento magnetítico. O aumento da basicidade binária da mistura além de 2% na presença de minérios hematíticos favoreceu a formação de uma rede de ferritas de sílica e cálcio (SFCA), o que conferiu boa resistência mecânica ao sinter produzido. O método compacto laboratorial apresentou resultados coerentes e validados com os ensaios de *pot grate*. Não foram fornecidos maiores detalhes sobre o equipamento utilizado para o ensaio de tamboramento em escala laboratorial.

O trabalho de WARE e MANUEL (2016) visou a estudar o mecanismo de assimilação de núcleos no processo de sinterização para minérios hematíticos e goethíticos. 4g de misturas contendo os minérios e fluxantes eram prensadas a 10MPa em uma prensa hidráulica e processadas a 1270°C seguindo curva semelhante à da figura 3.4.5 em uma atmosfera de 99,5% N<sub>2</sub> e 0,5% O<sub>2</sub> ( $P_{O_2} = 5,0 \times 10^{-3}$  atm). Os produtos eram caracterizados por micrografias e também pelo mesmo teste de tamboramento



compacto de CLOUT e MANUEL (2003). A variação dimensional dos núcleos de minério era tomada para quantificar a sua assimilação. Os resultados indicaram que a assimilação de núcleos de minérios densos e minérios microporosos foram semelhantes. Ambos foram estáveis a temperaturas da ordem de 1290 °C mas reagiram consideravelmente a 1330 °C. Minérios goethíticos altamente microporosos formaram estruturas mais densas de hematita no aquecimento sem, posteriormente, gerar porosidades indesejadas pela reação com a fase líquida. Núcleos maiores (6mm) sofreram menor assimilação na matriz do sinter do que núcleos menores (3mm).

A vantagem dos testes de escala laboratorial é o menor custo envolvido, bem como o controle mais fino sobre os parâmetros de teste, o que os torna ideais para pesquisas mais fundamentais. Entretanto, os testes apresentam a desvantagem de não oferecerem a possibilidade de caracterização do sinter produzido pelos ensaios de qualidade mencionados na seção 3.3, embora WARE e MANUEL (2016) levantem a possibilidade da realização de um teste de tamboreamento adaptado, em adição à obtenção de análises químicas e microestruturais.

### **3.4.3 Modelos Matemáticos**

Modelos matemáticos, uma vez que devidamente validados com dados experimentais, permitem a predição de propriedades chave sem a execução de experimentos adicionais. A vantagem em termos de custos e prazos para a prática industrial é indiscutível. Modelos matemáticos podem ser teóricos, empíricos ou um misto dos dois. As diferentes abordagens normalmente representam um compromisso entre complexidade, aplicabilidade, abrangência e precisão.

No campo de modelos teóricos, a referência de ZHOU, *et al.* (2012) indica doze modelos publicados na literatura para predição de fenômenos físico-químicos e perfis térmicos do leito de sinterização, incluindo o proposto por VENKATARAMA, *et al.* (1998). De acordo com esse último, os resultados das predições físico-químicas dos modelos podem ser acoplados a modelos empíricos de usinas específicas para a predição de propriedades chave do sinter como resistência a frio, degradação sob redução, etc. A maior parte dos modelos citados parte da resolução de um sistema de equações diferenciais parciais que engloba a fluidodinâmica do escoamento gasoso através do leito de partículas, transferência de calor entre sólido e gás, reações químicas no leito e transferência de massa, bem como fenômenos físico-químicos de fusão e cristalização

de produtos. A resolução é numérica, uma vez que todo o sistema de equações é resolvido para um tempo de análise, dado que o modelo é transiente. Os autores esclarecem que o processo de sinterização industrial ocorre em condições de não-equilíbrio e de regime não-estacionário. De especial menção, é o modelo obtido por MULLER, *et al.* (2014), baseado no método de diferenças finitas e validado com testes de sinterização em pote.

Modelos empíricos são aqueles baseados em resultados práticos em usinas existentes. Em função de parâmetros chave do processo de sinterização, se traçam correlações preditivas para as propriedades do sinter produto. Um exemplo desses modelos é o obtido por LOPES (2012), aplicável à ArcelorMittal Juiz de Fora para a substituição de hematitinha (tipo de minério de ferro granulado) por sinter. Conforme previamente mencionado, uma prática semelhante é sugerida por VENKATARAMA, *et al.* (1998) para complementação do modelo físico-químico transiente obtido para a sinterização.

Ambas as abordagens, teórica e empírica, têm suas vantagens e desvantagens. Os modelos transientes e teóricos são parametrizados, isso é, a aplicabilidade para diferentes usinas não representa, a princípio, problema, uma vez que os cálculos realizados são essencialmente os mesmos. A adaptabilidade a diferentes características das matérias-primas e condições de processo também não é problema. A maior parte dos modelos citados nos estudos, entretanto, foi desenvolvida por companhias privadas do setor de mineração. É possível se inferir que tais modelos não sejam transferidos entre diferentes companhias ou de pronto acesso a pesquisadores independentes. Não se discute também sobre a interface de uso pelos engenheiros de processos das sinterizações, uma vez que os cálculos são complexos e exigem métodos numéricos para a resolução das equações envolvidas.

Já os modelos empíricos, normalmente, são equações simples e com um número relativamente pequeno de parâmetros, como aquelas obtidas por LOPES (2012). São facilmente programáveis em planilhas de cálculo como as do Microsoft Excel® e podem ser usadas por operadores da sinterização e também pelos engenheiros de processos. Por outro lado, as equações obtidas são válidas para o conjunto de dados que lhe deram origem, significando que mudanças significativas de parâmetros de processo ou de matérias-primas podem fugir do seu campo de abrangência. A aplicabilidade entre diferentes usinas é, também, limitada.

Vale observar que nenhum dos modelos encontrados na literatura, tanto teóricos como empíricos, aborda o conteúdo de elementos como álcalis, zinco, chumbo, etc. no sinter produto. No caso do uso de resíduos siderúrgicos, conforme indicado na seção 3.3, é de particular interesse que se analise a partição desses elementos entre o sinter e os gases gerados no processo. De acordo com VENKATARAMA, *et al.* (1998), a inclusão das reações químicas pertinentes em um modelo transiente de sinterização não seria problemática, embora isso não tenha sido feito para os compostos mencionados. É digno de menção, também, que não há relatos de modelos que fossem capazes de prever as fases minerais do sinter produto que, conforme indicado na seção 3.2, têm central importância sobre as suas propriedades.

Uma idéia seria aplicar um modelo termodinâmico de equilíbrio ao processo de sinterização, uma vez que essa modelagem dependeria de funções termodinâmicas de estado (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs), isso é, que dependem apenas do estado (composição, temperatura, pressão) inicial e final do meio reacional. Muito embora a literatura indique que o processo de sinterização ocorre em condições de não-equilíbrio, a referência de FOGLER (2002) indica que, para processos que atingem o equilíbrio, esse estado configura um limite de composição do meio reacional. Em suas proximidades, as taxas de conversão do sistema tendem assintoticamente a zero. Baseado nesse raciocínio, o cálculo de uma composição de equilíbrio para o sinter poderia fazer sentido na direção de estimar conteúdos máximos ou mínimos esperados de elementos traço no sinter produzido. A referência de SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2007) indica que, para múltiplas reações, o cálculo de composições de equilíbrio pode ser bastante complexo, sendo que a minimização da energia livre de Gibbs do sistema, baseada nas composições iniciais e finais do meio reacional, configura um cálculo mais simples.

A literatura não lista trabalhos focados na composição de equilíbrio do sinter, porém o trabalho de SILVA e HECK (2008) aplica o método de minimização da energia livre de Gibbs para um processo pirometalúrgico, obtendo bons resultados para a predição da partição de diversos componentes do aço produzido em um forno elétrico. A maneira como o cálculo é implementado permite a programação simples de uma planilha de cálculo do Microsoft Excel®, o que torna a ferramenta prontamente acessível a operadores e engenheiros de processo.

### 3.5 Desafios do Uso de Resíduos na Sinterização

À luz do exposto nas seções anteriores, o uso de resíduos na sinterização configura uma opção vantajosa nas usinas siderúrgicas para a economia de matérias-primas virgens, redução de passivos ambientais e possível redução do custo de fabricação do sínter, o que também se reflete em redução dos custos de fabricação do aço. Entretanto, os resíduos trazem, também, desvantagens ao processo de sinterização. Impactos na produtividade da planta, bem como em emissões atmosféricas, são observados.

TAKANO, *et al.* (2000) afirmam que, devido à sua granulometria fina, o uso de resíduos diminui a permeabilidade do leito de sinterização e incorre em perda de produtividade. A afirmação é ainda sustentada pelos autores com os dados da tabela 3.1.1, previamente apresentada. Essa perda pode ser compreendida ao se analisar o trabalho de LOO (2005), que explica que a alteração da permeabilidade a frio do leito de sinterização influencia a velocidade da propagação da frente de chama o que, por sua vez, altera o perfil térmico e exige o ajuste da velocidade da máquina de sinterização para que se adeque ao processo. Nominalmente, o tempo de residência em temperaturas acima de 1100 °C, bem como a velocidade de resfriamento são alterados pela velocidade da frente de chama. Ambos os parâmetros influenciam a formação de fase líquida, de magnetita e de reoxidação dessa a hematita, bem como a formação de cálcio-ferritas. Com isso, as propriedades do sínter podem ser alteradas.

A referência de REMUS, MONSONET, *et al.* (2010) indica também que a presença de pós finos contendo álcalis e cloretos (de chumbo, por exemplo) reduz a eficiência da limpeza de gases da sinterização. Cloretos alcalinos possuem, segundo os autores, elevada resistividade elétrica (entre  $10^{12}$  e  $10^{13}\Omega$  cm ) e formam uma camada isolante na superfície dos eletrodos de precipitadores eletrostáticos, reduzindo drasticamente a eficiência desses equipamentos. Uma eficiência de remoção de apenas 60% é atingida para cloretos alcalinos, tornando o atingimento de níveis de material particulado inferiores a 100 – 150mg/Nm<sup>3</sup> impossível em precipitadores convencionais. Dessa forma, a presença de cloretos alcalinos exige a presença de filtros de mangas com injeção de suspensão de cal ou de tecnologias como precipitadores eletrostáticos de eletrodos móveis para que se atinjam níveis de emissões inferiores a 50mg/Nm<sup>3</sup>. Adicionalmente, a emissão de compostos orgânicos voláteis como hidrocarbonetos (e.g. metano), dioxinas e furanos, bem como metais pesados (e.g. mercúrio, cádmio, cromo, chumbo) pode resultar do processamento de resíduos na sinterização.

Para complementar todas essas observações na planta de sinterização, vale lembrar as observações indicadas na seção 3.3. O sínter produzido tem de atender especificações controladas de qualidade química e metalúrgica para que encontre uso adequado no alto-forno.

## 4 METODOLOGIA

Apresenta-se, nesta seção, a metodologia utilizada para obtenção dos resultados objetivados neste trabalho.

### 4.1 Caracterização de Matérias-Primas

10kg de amostras representativas de cada um dos seguintes materiais foram obtidos em uma usina siderúrgica integrada de Minas Gerais: sinter feed, carepa de laminação, pó de aciaria da lavagem a seco, lama fina de aciaria, lama de alto-forno, pó de coletor de alto-forno, coque *breeze*, calcário, dolomita e cal. O material recebido em laboratório foi homogeneizado e quarteado segundo a ABNT NBR 10007:04 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004), gerando as amostras para as demais etapas do presente estudo. Em seguida, os materiais foram caracterizados quanto à sua granulometria e composição química, segundo os métodos detalhados nas próximas seções.

#### 4.1.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. Primeiramente, secaram-se 2,5kg de cada amostra em estufa a 60°C por 24h segundo a metodologia proposta por TELLES (2010). Em seguida, realizou-se a análise granulométrica conforme a metodologia detalhada por PEREIRA (2004), associada à norma EN 1402-3:2003 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2003). Essa consiste em tomar 0,5kg de cada amostra seca, montar um conjunto de peneiras de aberturas definidas (9,52mm, 6,35mm, 3,36mm, 1,00mm, 0,710mm, 0,500mm, 0,300mm, 0,212mm, 0,150mm, 0,106mm e 0,075mm) e submeter os 0,5kg de amostra a agitação por 15 minutos em um agitador de peneiras. O agitador utilizado foi da marca STEEL equipado com motor WEG W22 de 3kW ligado em 220V com rotação de 835RPM e frequência de 60Hz. Pesou-se o material retido em cada peneira e no fundo em balanças modelo BEL Engineering Mark 1000 e Marte Mark AS1000C. A montagem experimental utilizada para análise granulométrica é ilustrada na foto da figura 4.1.1.



Figura 4.1.1 – Montagem experimental para análise granulométrica

#### **4.1.2 Análise Química e Insumos Utilizados no Estudo**

2,5kg de cada amostra foram secos em estufa a 60 °C por 24h segundo a metodologia proposta por TELLES (2010). Os materiais foram pesados antes e depois da secagem a fim de se determinar sua umidade. As análises químicas das matérias-primas foram realizadas conforme as metodologias apresentadas no Anexo I. Dosaram-se ferro total, óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ ), óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), zinco ( $\text{ZnO}$ ) e elementos como Mn, Cd, Cr, Pb, carbono e enxofre.

Para os testes de sinterização, foram utilizados, além dos resíduos siderúrgicos mencionados, sínter feed, calcário, dolomita e cal obtidos na mesma usina siderúrgica de origem dos resíduos. A composição química do sínter feed, calcário, dolomita e cal obtidos é apresentada nas tabelas 4.1.1 e 4.1.2. Os métodos de análise foram os do Anexo I. A umidade foi determinada durante a secagem descrita na seção 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Composição química do sinter feed utilizado no estudo

Parâmetro	Sinter feed	Parâmetro	Sinter feed
Fe <sub>T</sub>	63,59	Na <sub>2</sub> O	0,027
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,09	K <sub>2</sub> O	0,001
FeO	1,65	S	0,02
SiO <sub>2</sub>	7,56	ZnO	0,004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,170	Cd	< 0,01
Mn	0,155	Cr	0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,146	Pb	0,00
CaO	0,034	C	0,00
MgO	0,069	Umidade	10,874
TiO <sub>2</sub>	0,001		

Tabela 4.1.2 – Composição química do calcário, dolomita e cal utilizados no estudo

Parâmetro	Calcário	Dolomita	Cal
CaO	-	-	76,63
CaOH	0,00	0,00	14,46
CaCO <sub>3</sub>	97,88	54,66	6,69
MgO	0,18	0,00	0,36
MgCO <sub>3</sub>	0,41	40,56	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,94	0,64
SiO <sub>2</sub>	1,09	3,66	0,96
Na <sub>2</sub> O	< 0,10	< 0,01	< 0,01
K <sub>2</sub> O	0,06	0,14	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,02	0,02
Umidade	0,19	0,97	0,00

#### 4.2 Preparo de Misturas, Briquetagem e Ensaio de Alta Temperatura

A fim de que fosse avaliado o potencial de reciclagem dos resíduos apresentados na seção 4.1, ensaios de laboratório foram realizados com quatro tipos de mistura, descritos a seguir:

1. Sinter sem resíduos (apenas sinter feed e fundentes)



2. Sínter com 4,5% de resíduos na mistura (proporção obtida reciclando-se 100% da geração de resíduos da usina de origem dos materiais, conforme descrito no Anexo I)
3. Sínter com 25% de resíduos na mistura
4. Sínter com 50% de resíduos na mistura

O objetivo do preparo dessas quatro misturas foi avaliar que alterações o aumento progressivo do uso de resíduos poderia trazer às propriedades do sínter produzido, tendo-se em vista os possíveis impactos mencionados nas seções 3.3 e 3.5, bem como o comportamento de elementos minoritários como o zinco e álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). O caso 1, sem nenhum resíduo, foi tomado como um experimento controle. Ressalta-se que, nos tempos atuais, conforme indicado na seção 3.1, é pouco provável que haja alguma usina que produza sínter sem o uso de resíduos. O caso 2 foi calculado para verificar qual seria o impacto de processar a totalidade dos resíduos gerados na usina de origem dos materiais pela rota de sinterização. O balanço de massas (explicado mais à frente) indica que essa prática teórica levaria a um máximo de 4,5% de resíduos na mistura a sinterizar. Enfim, os casos 3 e 4, de 25 e 50% de resíduos, respectivamente, foram preparados buscando-se evidenciar o comportamento de elementos deletérios como zinco e álcalis, cujos teores normalmente giram, em ordem de grandeza, abaixo dos 10% em massa.

Para o cálculo das misturas, um balanço de massas foi realizado visando-se a uma basicidade binária do sínter de 1,77 (valor de referência da usina de origem dos materiais do estudo) e proporções crescentes de resíduos. O balanço é descrito em detalhes no Anexo II, porém é ilustrado pela figura 4.2.1. A geração de resíduos indicada por TAKANO, *et al.* (2000) foi utilizada para que os resíduos das diversas unidades de processamento de uma usina siderúrgica fossem contabilizados. Os valores são apresentados na tabela 4.2.1. É interessante observar que, conforme indicado anteriormente, processar 100% dessa geração de resíduos pela rota de sinterização não representa mais que 4,5% da mistura a sinterizar. Outros parâmetros de entrada incluíram a composição do gusa e do aço produzidos, a proporção de sínter na carga do alto-forno (para cálculo do consumo de sínter por tonelada de gusa e da proporção de resíduos na mistura a sinterizar), e a composição das demais matérias-primas ferrosas do reator para cálculo da basicidade quaternária da escória. Essa foi determinante para que se estimasse a quantidade de dolomita das misturas a sinterizar.

Um valor de referência de 4% em massa de cal também foi assumido, seguindo a referência de TAKANO (2011).

Tabela 4.2.1 – Geração de resíduos no processo siderúrgico conforme TAKANO, *et al.* (2000)

Resíduo	Geração	Unidade
Pó de coletor de alto-forno	7	kg/tgusa
Lama de alto-forno	9,5	kg/tgusa
Pó de aciaria (lavagem a seco)	6	kg/taço
Lama fina de aciaria	17	kg/taço
Carepa de laminação	20	kg/taço

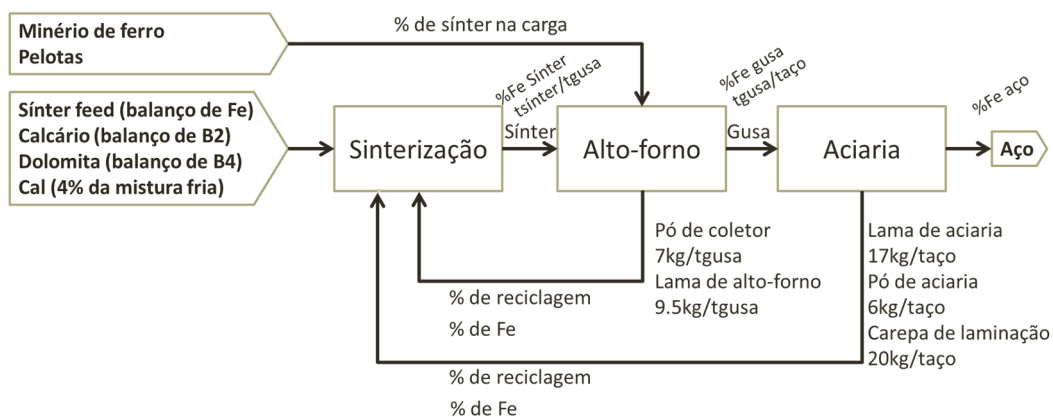


Figura 4.2.1 – Esquema do balanço de massas realizado para obtenção das misturas de análise

A proporção de matérias-primas resultante do balanço de massas é conforme apresentado na tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2 – Composição em percentual mássico das misturas a sinterizar para os casos de estudo

Parâmetro	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Pó de coletor de alto-forno	0,00	0,55	3,07	6,15
Lama de alto-forno	0,00	0,75	4,17	8,34
Pó de aciaria (lavagem a seco)	0,00	0,44	2,48	4,96
Lama fina de aciaria	0,00	1,26	7,02	14,04
Carepa	0,00	1,48	8,26	16,52
Sínter feed	81,86	78,28	61,99	42,12
Cal	3,41	3,45	3,62	3,84
Calcário	10,79	9,98	6,12	1,44
Dolomita	3,94	3,82	3,27	2,60
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00
Percentual de resíduos	0,00	4,47	25,00	50,00
Percentual de sínter na carga do AF	70,26	71,11	100,00	100,00

Para cada uma das misturas calculadas pelo balanço de massas, foram preparados briquetes para execução de ensaios de alta temperatura. As composições apresentadas na tabela 4.2.2 foram pesadas para um total de 120g em balança analítica e transferidas a um béquer de 1000mL. O conteúdo do béquer foi então transferido a um misturador de tambor aletado horizontal e submetido a 6 minutos de mistura a 26RPM, seguindo a referência de LWAMBA e GARBERS-CRAIG (2008). A mistura era, então, transferida de volta ao béquer de 1000mL. Com o auxílio da balança analítica, uma massa de água suficiente para uma umidade resultante final de 8% em massa, seguindo a referência de HSIEH e WHITEMAN (1989), era pesada. A água, então, era aspergida gradualmente sobre a mistura no béquer e agitada manualmente até que toda a água fosse transferida. A mistura úmida resultante era, então, homogeneizada através de dois quarteamentos em bancada de modo a separar uma massa próxima a 80g. Seguindo a indicação de WARE e MANUEL (2016), a massa assim homogeneizada foi submetida, então, a prensagem na forma de briquetes de 4,0g de massa e 11,5mm de diâmetro em uma prensa hidráulica (BOVENAU 15TON). A pressão utilizada foi de 15kgf/cm<sup>2</sup> o que, na prensa hidráulica utilizada, se aproxima do valor de WARE e MANUEL (2016), de 10MPa. A pressão foi mantida por 1 minuto antes de que se removesse o briquete da matriz. Os briquetes produzidos eram, então, secos por 3h a 110 °C em estufa, seguindo a metodologia de HSIEH e WHITEMAN (1989). Um total de 18 amostras por teste foram

produzidas, de modo a fornecer 72g para os ensaios de alta temperatura. A prensa e os briquetes são ilustrados nas fotos da figura 4.2.2. Cada teste processava um total de 34g, correspondente a 9 briquetes.

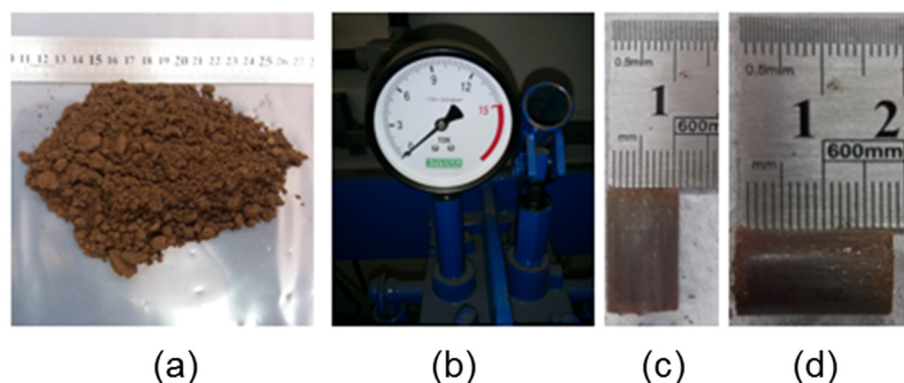


Figura 4.2.2 – Mistura fria antes da prensagem (a), prensa hidráulica utilizada (b), briquetes produzidos (c) e (d)

A fim de investigar o comportamento das misturas de sinterização em temperaturas elevadas e condições próximas às industriais, bem como o impacto do uso de resíduos sobre a composição química e fases minerais do sínter produzido, a metodologia de HSIEH e WHITEMAN (1989) foi utilizada. Um forno resistivo horizontal (modelo Lindberg 54459, temperatura máxima de 1500 °C, potência de 12,6W, tensão de 240V a 50/60Hz) com um tubo de aço inox AISI 310 em seu interior foi utilizado para a execução dos ensaios. Para a medição de temperatura, um termopar tipo S com termoelementos isolados por capilar cerâmico foi utilizado, com uma luva de AISI 310, inserido em uma guia de aço (AISI 310) contendo um suporte para o posicionamento dos briquetes. A montagem experimental é ilustrada na figura 4.2.3.

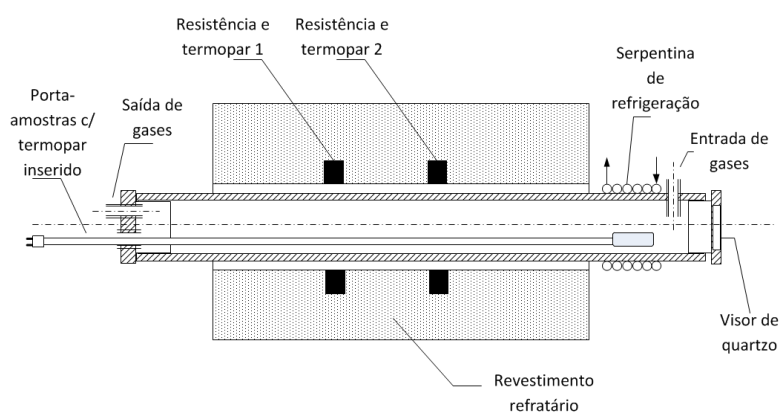


Figura 4.2.3 – Montagem experimental dos testes de temperaturas elevadas

Nesses ensaios, inicialmente, as amostras eram posicionadas na seção de resfriamento do forno, cujo fluxo de água na serpentina era ativado. Nitrogênio era soprado com vazão de 2,5L/min durante dois minutos de modo a inertizar o tubo de testes. O forno era, então, pré-aquecido até o nível de 1300°C, monitorado pelos termopares das resistências. A resistência 1 do forno era configurada para uma temperatura de controle de 1300°C e a 2 era configurada para 1250°C. Uma vez estabilizada a temperatura, eram soprados, por 8min, 2,5L/min de uma mistura gasosa com 1% CO, 24% CO<sub>2</sub> e 75%N<sub>2</sub>, de modo a ambientar o sistema. A vazão foi dimensionada de modo a manter o mesmo número de Reynolds do teste de HSIEH e WHITEMAN (1989), cujo forno possuía 25,4mm de diâmetro, enquanto o forno representado na figura 4.2.3 tinha diâmetro de 2 1/2". As amostras eram, então, deslocadas para a zona quente do forno por um total de 5min: 3min de residência à temperatura de 1300°C e 2min na região do forno a 1140°C sob atmosfera composta de 100% de ar atmosférico na vazão total de 2,5L/min. A mudança de atmosfera era realizada 20s antes do fim do patamar de 1300°C. Após os 2min a 1140°C, as amostras eram retornadas à serpentina de refrigeração e, uma vez que a temperatura caísse abaixo de 350°C, eram retiradas do forno.

O perfil térmico e de atmosfera de testes é esquematizado no gráfico da figura 4.2.4.

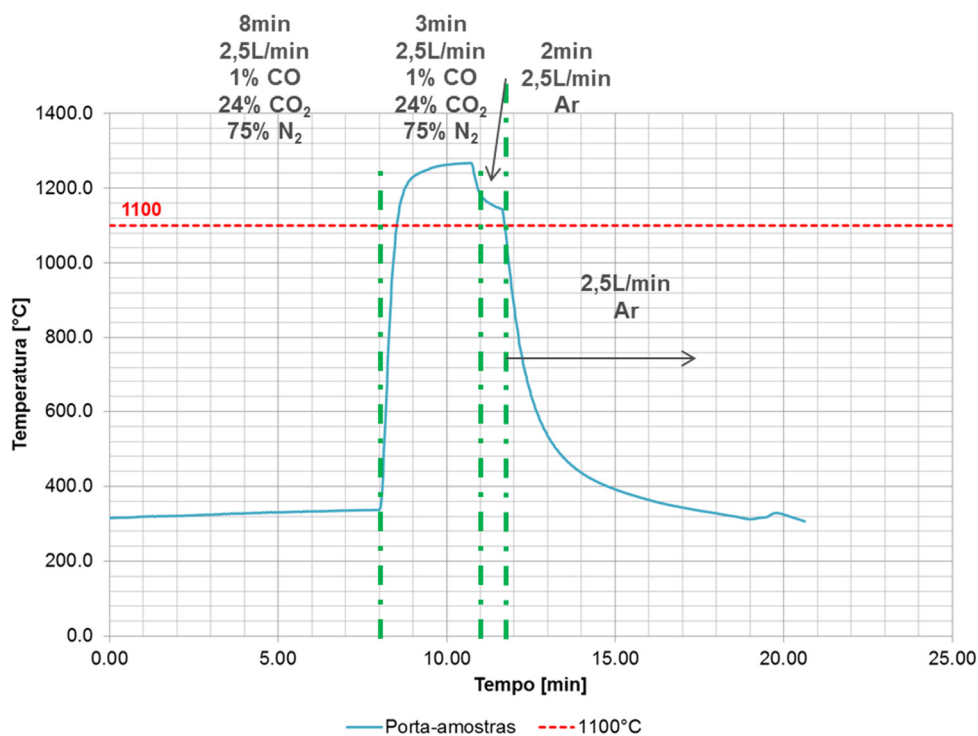


Figura 4.2.4 – Perfil térmico dos ensaios de alta temperatura

As amostras foram pesadas antes e após os ensaios a fim de aferir sua variação percentual de massa e os produtos resultantes foram caracterizados por análise química (mesmas análises descritas na seção 4.1.2), e por Difração de Raios X (DRX) a fim de que se pudessem avaliar a composição química e as fases minerais presentes, respectivamente.

### 4.3 Modelo de Minimização da Energia Livre de Gibbs

Os trabalhos de LWIN (2000) e SILVA e HECK (2008) foram utilizados neste estudo, de modo que se pudesse programar uma planilha de cálculo que analisasse o possível equilíbrio termodinâmico do processo de sinterização. Conforme previamente discutido, a idéia é que, por mais que um processo não atinja o equilíbrio, esse estado configura uma composição limite para o meio, o que já pode fornecer informações de interesse como conteúdos máximos e mínimos de componentes específicos. A presente seção detalha como foi programada essa planilha de cálculo.

#### 4.3.1 Obtenção da Função Objetivo de Minimização

A energia livre de Gibbs ( $G$ ) a uma dada temperatura ( $T$ ) é uma função termodinâmica de estado (depende apenas dos estados inicial e final do meio) definida pela equação 4.3.1.

$$G = H - TS \quad (4.3.1)$$

Os dados termodinâmicos de CARVALHO, ASSIS, *et al.* (2008) fornecem relações da forma 4.3.2 para a entalpia ( $H$ ) de diversas substâncias. Tendo-se em vista a definição de entropia ( $S$ ) da equação 4.3.3, tem-se a forma 4.3.4 para o seu cálculo.

$$H - H_{298,15} = AT + B \times 10^{-3}T^2 + C \times 10^{-5}T^{-1} + D \quad (4.3.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (4.3.3)$$

$$S - S_{298,15} = A \ln \frac{T}{298,15} + 2B \times 10^{-3}(T - 298,15) + \frac{C}{2} \times 10^5 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298,15^2} \right) \quad (4.3.4)$$

Os dados termodinâmicos para uso com as equações 4.3.2 a 4.3.4 foram obtidos nas referências apresentadas no Anexo III. Para um sistema com fases condensadas,

sólidas, líquidas, gasosas, a energia livre de Gibbs total do sistema é descrita pela equação 4.3.5 (LWIN, 2000). Nela, os sobrescritos  $g$ ,  $l$  e  $s$  se referem aos estados gasoso, líquido e sólido, respectivamente.

$$\begin{aligned} n \frac{G}{RT} = & \frac{1}{RT} \sum n_i^g G_i^{0g} + \sum n_i^g \ln \left( \frac{\hat{\phi}_i y_i^g}{f_i^0} \right) + \sum n_i^g \ln P + \frac{1}{RT} \sum n_i^l G_i^{0l} \\ & + \sum n_i^l \ln \left( \frac{\gamma_i x_i^l}{f_i^0} \right) + \frac{1}{RT} \sum n_i^s G_i^{0s} + \sum n_i^s \ln \left( \frac{\gamma_i x_i^s}{f_i^0} \right) \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

O estado padrão para gases é tomado como o gás ideal e puro a 1bar (100kPa), para o qual  $f_i^0 = 1$ . Para sólidos e líquidos, toma-se como estado padrão as espécies puras, com  $f_i^0 = 1$ . Como, no processo de sinterização, se trabalham com pressões baixas e temperaturas elevadas, é razoável modelar os gases como ideais, circunstância sob a qual o seu coeficiente de fugacidade é  $\hat{\phi}_i = 1$  (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007). Para os sólidos, será assumido que, embora estejam misturados, cada um deles se comporte como sólido puro. Portanto, seu coeficiente de atividade será tomado como unitário e  $\gamma_i = 1$ . O mesmo será assumido para líquidos. Enfim, no processo de sinterização, as pressões são próximas à atmosférica, havendo leve pressão negativa devido à sucção promovida pelo exaustor principal da máquina de sinterização. Dessa forma,  $P \cong 1\text{bar}$  e, com essas simplificações, a equação 4.3.5 assume a forma da 4.3.6.

$$n \frac{G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum n_i^g [G_i^{0g} + \ln(y_i^g)] + \frac{1}{RT} \sum n_i^l G_i^{0l} + \frac{1}{RT} \sum n_i^s G_i^{0s} \quad (4.3.6)$$

Tomando-se a quantidade de matéria total de cada espécie  $i$  em cada um dos estados físicos possíveis no sistema, tem-se a equação 4.3.7.

$$n_i = n_i^g + n_i^l + n_i^s \quad (4.3.7)$$

Aplicando a equação 4.3.7 à 4.3.6, tem-se a forma simplificada da energia livre de Gibbs total do sistema, representada pela equação 4.3.8.

$$n \frac{G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N n_i G_i^0 + \sum_{i=1}^N n_i^g \ln(y_i^g) = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N n_i G_i^0 + \sum_{i=1}^N n_i^g \ln \left( \frac{n_i^g}{\sum n_i^g} \right) \quad (4.3.8)$$

O sistema em estudo deve, nos processos de conversão, respeitar a conservação da massa, o que se traduz em um balanço de quantidade de matéria para cada um dos  $K$  elementos químicos presentes nas  $N$  espécies  $i$  do sistema, representado na equação 4.3.9, onde  $a_{iK}$  é a quantidade de matéria do elemento  $K$  por mol do componente  $i$ .

$$\left( \sum_{i=1}^N n_i a_{iK} \right)_{inicial} = \left( \sum_{i=1}^N n_i a_{iK} \right)_{final} = A_K \quad (4.3.9)$$

O procedimento de cálculo de equilíbrio multicomponentes do sistema, portanto, consiste em minimizar a energia livre de Gibbs do sistema, descrita pela equação 4.3.8, respeitando os  $K$  balanços de quantidade de matéria descritos pela equação 4.3.9 e variando-se as quantidades de matéria finais  $n_i$  de cada componente possível do sistema no equilíbrio. Tem-se um sistema não-linear de equações, que exige resolução numérica. LWIN (2000) indica que métodos diretos como o *Sequential Quadratic Programming* (SQP) e o *Generalized Reduced Gradient* (GRG) são preferíveis para tal resolução. Em especial, o Microsoft Excel® possui o algoritmo GRG implementado em sua ferramenta Solver para a resolução de problemas envolvendo condições não-lineares. LWIN (2000) e SILVA e HECK (2008) indicam que, do modo como o algoritmo está implementado no Excel, por vezes as restrições de números não-negativos para as variáveis são desrespeitadas. Para contornar essa limitação, LWIN (2000) propõe trabalhar com o valor máximo entre a estimativa inicial fornecida pelo usuário, forçosamente positiva, e o valor tomado pelo algoritmo de otimização. Para o presente trabalho, optou-se por programar a planilha de modo que se desprezassem os valores negativos, igualando-os a zero. Na prática, isso faz com que o algoritmo GRG não-linear não vasculhe o espaço resposta onde as variáveis assumem valores negativos, o que é justo a falha do algoritmo do Excel, que ignora a restrição de variáveis positivas.

### 4.3.2 Interface do Modelo

Conforme as equações da seção 4.3.1 indicam, as variáveis de entrada do cálculo são as quantidades de cada espécie presente no sistema. A fim de fornecer esses valores, a planilha do Microsoft Excel® foi programada de modo que a composição química das misturas obtidas pelos métodos da seção 4.2 fosse fornecida, para 1000kg/t de mistura a sinterizar. A composição e massa da fase gasosa em contato com a mistura também era uma variável de entrada, bem como a temperatura de análise. As variáveis de saída eram as espécies químicas presentes no equilíbrio. As análises químicas usualmente



utilizadas em usinas siderúrgicas são mais simplificadas, focando, para o ferro, em ferro total, FeO e, no máximo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zinco normalmente é expresso seja como Zn ou ZnO. A fim de permitir comparações mais diretas entre os resultados do modelo e as análises químicas industriais, o modelo também reorganizava os resultados, respeitando as massas totais, desse modo. A interface de entrada é ilustrada na figura 4.3.1, enquanto os resultados completos são ilustrados na figura 4.3.2 para a fase sólida e na 4.3.3 para a fase gasosa, junto ao balanço de massas oferecido pelo modelo para verificação de coerência dos resultados. A análise simplificada da fase sólida é ilustrada na figura 4.3.4.

MODEL INPUTS	
<b>Physical constants</b>	
Universal gas constant	8314 J/kmol*K
STPC temperature	273.15 K
STPC pressure	100000 Pa
STPC gas volume	22.71 Nm <sup>3</sup> /kmol
<b>Sinter mix parameters</b>	
Amount of sinter mix	1000.000 kg/ t st mix db
Fe	0.57 %m/m db
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.50 %m/m db
FeO	2.61 %m/m db
SiO <sub>2</sub>	6.27 %m/m db
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.03 %m/m db
Mn	0.13 %m/m db
P	0.05 %m/m db
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12 %m/m db
CaO	4.05 %m/m db
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.49 %m/m db
CaCO <sub>3</sub>	11.95 %m/m db
MgO	0.13 %m/m db
MgCO <sub>3</sub>	1.58 %m/m db
TiO <sub>2</sub>	0.00 %m/m db
Na <sub>2</sub> O	0.03 %m/m db
K <sub>2</sub> O	0.01 %m/m db
S	0.02 %m/m db
Zn	0.01 %m/m db
ZnO	0.01 %m/m db
Cd	0.01 %m/m db
Cr	0.00 %m/m db
Pb	0.00 %m/m db
C	0.41 %m/m db
H <sub>2</sub> O	0.00 %m/m db
<i>If necessary, insert more lines here</i>	
Coherence check	100.00 %m/m db
Moisture	0.00 %m/m wb
<b>Reaction gas parameters</b>	
Amount of gas	542.60 Nm <sup>3</sup> / t st mix
CO	1.00 %v/v wb
CO <sub>2</sub>	24.00 %v/v wb
N <sub>2</sub>	75.00 %v/v wb
H <sub>2</sub>	0.00 %v/v wb
H <sub>2</sub> O	0.00 %v/v wb
O <sub>2</sub>	0.00 %v/v wb
<i>If necessary, insert more lines here</i>	
Coherence check	100.00 %v/v wb
<b>Analysis Temperature</b>	
Analysis Temperature	1300.00 °C

Figura 4.3.1 – Interface de variáveis de entrada do modelo termodinâmico

MODEL OUTPUT	
Composition of the solid product	
Species	%m/m
Fe- $\alpha$	0.00 %m/m wb
Fe- $\beta$	0.00 %m/m wb
Fe- $\gamma$	0.00 %m/m wb
Fe- $\Delta$	0.00 %m/m wb
Fe2O3	8.49 %m/m wb
FeO	0.00 %m/m wb
SiO2 - quartz - $\alpha$	0.00 %m/m wb
SiO2 - quartz - $\beta$	0.00 %m/m wb
Al2O3	0.55 %m/m wb
Mn- $\alpha$	0.00 %m/m wb
Mn- $\beta$	0.00 %m/m wb
Mn- $\gamma$	0.00 %m/m wb
Mn- $\Delta$	0.00 %m/m wb
MnO	0.18 %m/m wb
P - red	0.00 %m/m wb
P2O5 (P4O10)	0.00 %m/m wb
CaO	0.00 %m/m wb
Ca(OH)2	0.00 %m/m wb
CaCO3	0.00 %m/m wb
MgO	0.97 %m/m wb
MgCO3	0.00 %m/m wb
TiO2	0.00 %m/m wb
Na2O	0.00 %m/m wb
K2O	0.00 %m/m wb
S	0.00 %m/m wb
Zn	0.00 %m/m wb
ZnO	0.00 %m/m wb
ZnFe2O4	0.01 %m/m wb
Cd	0.00 %m/m wb
Cr	0.00 %m/m wb
Pb	0.00 %m/m wb
C	0.00 %m/m wb
Al2O3.SiO2 - andalusite	0.93 %m/m wb
2CaO.SiO2 - $\beta$	18.66 %m/m wb
2FeO.SiO2	0.00 %m/m wb
CaO.Fe2O3	0.00 %m/m wb
CaO.2Fe2O3	0.00 %m/m wb
Fe3O4	70.22 %m/m wb
<i>If necessary, insert more lines here</i>	
TOTAL	100.00 %m/m wb

Figura 4.3.2 – Resultados completos de composição da fase sólida

Composition of the gas phase				
CO	0.01 %v/v	0.06 Nm <sup>3</sup> /t st mix	28.010 kg/kmol	C
CO2	29.86 %v/v	174.66 Nm <sup>3</sup> /t st mix	44.010 kg/kmol	7
N2	69.56 %v/v	406.95 Nm <sup>3</sup> /t st mix	28.013 kg/kmol	17
H2	0.04 %v/v	0.26 Nm <sup>3</sup> /t st mix	2.000 kg/kmol	C
H2O	0.21 %v/v	1.25 Nm <sup>3</sup> /t st mix	17.999 kg/kmol	C
O2	0.15 %v/v	0.89 Nm <sup>3</sup> /t st mix	31.999 kg/kmol	C
P2O5 (P4O10)	0.07 %v/v	0.38 Nm <sup>3</sup> /t st mix	141.945 kg/kmol	C
Na(g)	0.04 %v/v	0.24 Nm <sup>3</sup> /t st mix	22.990 kg/kmol	C
K(g)	0.01 %v/v	0.07 Nm <sup>3</sup> /t st mix	39.098 kg/kmol	C
SO2	0.03 %v/v	0.15 Nm <sup>3</sup> /t st mix	64.065 kg/kmol	C
SO3	0.00 %v/v	0.00 Nm <sup>3</sup> /t st mix	80.064 kg/kmol	C
Zn	0.01 %v/v	0.06 Nm <sup>3</sup> /t st mix	65.390 kg/kmol	C
ZnO	0.00 %v/v	0.00 Nm <sup>3</sup> /t st mix	81.389 kg/kmol	C
Cd	0.00 %v/v	0.02 Nm <sup>3</sup> /t st mix	112.411 kg/kmol	C
Cr	0.00 %v/v	0.00 Nm <sup>3</sup> /t st mix	51.996 kg/kmol	C
Pb	0.00 %v/v	0.00 Nm <sup>3</sup> /t st mix	207.200 kg/kmol	C
<i>If necessary, insert more lines here</i>				
TOTAL	100.00 %v/v	585.00 Nm <sup>3</sup> /t st mix		25
<b>Mass balance</b>				
Inputs	Species	Elements	Diff	
Outputs	1761.05 kg/t st mix	1761.05 kg/t st mix	0.00 kg/t st mix	
Balance	1761.04 kg/t st mix	1761.05 kg/t st mix	-0.01 kg/t st mix	
	-0.01 kg/t st mix	0.00 % inbalance		
			Var	
Solids_IN	1000.00 kg/t st mix	Solids_Ou	914.75 kg/t st mix	85.25 kg/t st mix
Gas_IN	761.05 kg/t st mix	Gas_Out	846.29 kg/t st mix	85.24 kg/t st mix

Figura 4.3.3 – Resultados de composição da fase gasosa e balanço de massas

Simplified product analysis		
Fe	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
Fe2O3	8.49 %m/m wb	77.63 kg/ t st mix
Fe3O4	70.22 %m/m wb	642.36 kg/ t st mix
FeO	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
SiO2	6.85 %m/m wb	62.69 kg/ t st mix
Al2O3	1.13 %m/m wb	10.33 kg/ t st mix
MnO	0.18 %m/m wb	1.62 kg/ t st mix
P	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
P2O5	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
CaO	12.15 %m/m wb	111.15 kg/ t st mix
Ca(OH)2	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
CaCO3	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
MgO	0.97 %m/m wb	8.83 kg/ t st mix
MgCO3	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
TiO2	0.00 %m/m wb	0.04 kg/ t st mix
Na2O	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
K2O	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
S	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
Zn	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
ZnO	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
ZnFe2O4	0.01 %m/m wb	0.10 kg/ t st mix
Cd	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
Cr	0.00 %m/m wb	0.01 kg/ t st mix
Pb	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
C	0.00 %m/m wb	0.00 kg/ t st mix
<i>If necessary, insert more lines here</i>		914.76 kg/ t st mix
FeT	56.75 %m/m wb	519.11 kg/ t st mix
B2	1.77 -	
B3	1.91 -	
B4	1.64 -	
Moles of Fe2O3 from Fe3O4	2.77 kmol/ t st mix	
Moles of FeO from Fe3O4	2.77 kmol/ t st mix	
Moles of Fe2O3 from ZnFe2O4	0.00 kmol/ t st mix	

Figura 4.3.4 – Resultados simplificados de composição química da fase sólida

### 4.3.3 Restrições do Cálculo

Conforme mencionado na seção 4.3.1, uma série de suposições foi aplicada na obtenção da equação 4.3.8. Adicionalmente, algumas ferramentas foram programadas junto ao modelo de cálculo para aumentar a sua robustez. Em especial, é de extrema importância que se respeitem as faixas de temperatura para as quais as equações da forma 4.3.2 e 4.3.4 são válidas, ou o modelo de cálculo poderia calcular a presença de espécies no equilíbrio que não poderiam existir em uma dada temperatura. Para contornar tal problema, foi programada uma condicional no modelo de cálculo de modo a ignorar, para o balanço de massas e minimização da energia livre de Gibbs, espécies cujas equações estivessem fora da faixa de temperatura estudada.

Tendo isso em vista, o modelo programado é aplicável apenas a:

- Pressões próximas de 1,0bar;
- Gases cujo comportamento possa ser aproximado do ideal;
- Sólidos que possam ser assumidos de comportamento puro;
- Líquidos que possam ser assumidos de comportamento puro;

- Componentes cujos dados termodinâmicos e correlações para os estados físicos de estudo estejam disponíveis na temperatura de análise.

Para desenvolvimentos futuros, poderão ser implementados os coeficientes de atividade de espécies líquidas, os de fugacidade de componentes gasosos, bem como a dependência do equilíbrio da pressão de trabalho. Para efeitos de sinterização e para o escopo do presente trabalho, foi considerado que as restrições aplicadas são satisfatórias.

#### **4.3.4 Simulação do processo de sinterização**

Conforme apresentado na seção 3.2, o processo de sinterização não ocorre em condições homogêneas. A atmosfera reacional e o nível de temperatura, por exemplo, variam ao longo do processo. Por esse motivo, o estado de equilíbrio varia ao longo do processo e uma simulação termodinâmica não pode ocorrer em apenas uma etapa, dado que a atmosfera de aquecimento não é mais a mesma da fase de resfriamento, que é oxidante.

De modo a contemplar essa variação, foram feitos dois cálculos sequenciais para cada um dos quatro casos de estudo. O primeiro tomou as composições químicas das misturas calculadas pelos métodos descritos na seção 4.2 na atmosfera descrita para a fase de alta temperatura (descrita na seção 4.2) e uma temperatura de 1300°C. A composição de equilíbrio do produto sólido, obtida nessa etapa de cálculo, foi utilizada como composição de entrada para o cálculo da fase de resfriamento, realizado tomando-se uma temperatura de 1140°C e atmosfera de ar (21% O<sub>2</sub> e 79% N<sub>2</sub>), conforme o patamar de resfriamento descrito na seção 4.2.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se, nesta seção, os resultados obtidos na caracterização dos resíduos, nos ensaios de alta temperatura e com o modelo de minimização da energia livre de Gibbs.

### 5.1 Caracterização dos Resíduos Siderúrgicos

Os resultados que foram obtidos acerca da granulometria dos resíduos siderúrgicos analisados no estudo, bem como suas composições químicas, são detalhados nesta seção.

#### 5.1.1 Análise Granulométrica dos Resíduos

A distribuição granulométrica dos resíduos siderúrgicos e do sinter feed é apresentada na figura 5.1.1.

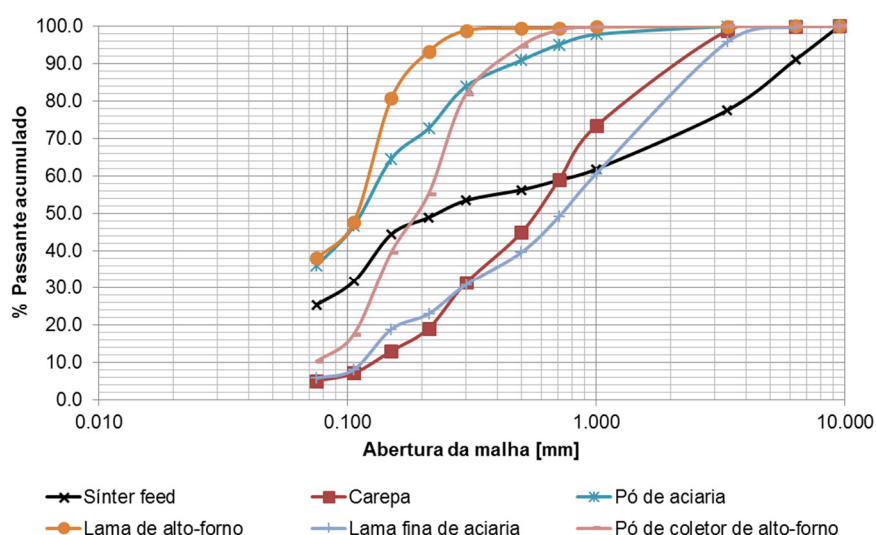


Figura 5.1.1 – Distribuição granulométrica dos materiais

Observou-se que a faixa de distribuição granulométrica dos resíduos é mais estreita e fina que a do sinter feed, com exceção da lama fina de aciaria. Esse resultado foi inesperado, pois esperava-se um material notadamente mais fino que o sinter feed. Entretanto, a lama pode ter formado aglomerados durante seu armazenamento na usina de origem, o que pode ter alterado o resultado de distribuição granulométrica. A tabela 3.2.1, previamente apresentada, descreve os tipos e tamanhos das partículas do sinter feed, tendo em vista que comportamento teriam no processo de aglomeração a frio. Analisando os resultados da figura 5.1.1 e essa classificação, os resíduos siderúrgicos analisados podem ser classificados conforme apresentado na tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1 – Classificação em percentual mássico dos resíduos siderúrgicos e do sinter feed por tipo de partículas

Tipo de partícula	Faixa granulométrica [mm]	Sínter feed	Lama de alto-forno	Carepa	Lama fina de aciaria	Pó de aciaria	Pó de coletor de alto-forno
Supergrossas	> 6,3	9	0	0	0	0	0
Nucleantes	1,0 – 6,3	29	0	27	39	2	0
Intermediárias	0,3 – 1,0	8	0	42	30	14	18
Aderentes	0,1 – 0,3	22	60	24	23	37	65
Superfinas	< 0,1	32	40	7	8	47	17

Os resultados indicam que o sinter feed, por si só, possui 32% de partículas superfinas, que causam a perda de permeabilidade do leito de sinterização e que teriam de ser micropelotizadas para o uso no processo. Essa proporção é maior do que aquela apresentada por resíduos como a carepa, a lama fina de aciaria e o pó de coletor de alto-forno, porém menor que do pó de aciaria, que possui 47% de partículas superfinas. No tocante às partículas aderentes, que formam a camada aderente ao redor do núcleo microaglomerado, observa-se que a maior parte da lama de alto-forno se encontra nessa faixa, o que também é fato para o pó de coletor de alto-forno. A proporção desse tipo de partícula na carepa e na lama fina de aciaria é comparável à do sinter feed, enquanto a do pó de aciaria é sensivelmente maior que aquela do sinter feed. No tocante às partículas intermediárias, que são essencialmente inertes no processo de aglomeração (não se comportam nem como nucleantes nem como aderentes), a carepa e a lama fina de aciaria apresentam uma grande proporção de partículas nessa faixa (42 e 30%, respectivamente). O sinter feed, em si, possui menos partículas intermediárias do que todos os outros materiais (exceto pela lama de alto-forno, cujas partículas são integralmente aderentes ou superfinas). Por fim, observa-se que o sinter feed possui 29% de partículas nucleantes, que têm a capacidade de aderir às partículas mais finas ao seu redor e constituem os núcleos dos aglomerados. O valor apresentado é semelhante ao da carepa (27%), mas menor que o da lama fina de aciaria (39%). Tendo em vista essas observações, o comportamento majoritário esperado de cada material em uma mistura seria como indicado na tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2 – Comportamento majoritário das partículas do sínter feed e dos resíduos siderúrgicos analisados

Material	Comportamento majoritário das partículas
Sínter feed	Superfinas > Nucleantes > Aderentes > Supergrossas > Intermediárias
Lama de alto-forno	Aderentes > Superfinas
Carepa	Intermediárias > Nucleantes > Aderentes > Superfinas
Lama fina de aciaria	Nucleantes > Intermediárias > Aderentes > Superfinas
Pó de aciaria	Superfinas > Aderentes > Intermediárias > Nucleantes
Pó de coletor de alto-forno	Aderentes > Intermediárias > Superfinas

Os resultados permitem inferir que os resíduos analisados, em comparação com o sínter feed, não levariam a uma piora da permeabilidade do leito de sinterização, dado que, exceto pela lama de alto-forno e pelo pó de aciaria, não possuem frações maiores de partículas superfinas do que o próprio sínter feed. Há de se levar em conta, também, a observação feita na seção 4.2, em que reciclando-se 100% da geração de resíduos de uma usina comum, só se atinge 4,5% de resíduos na mistura a sinterizar, sendo o resto essencialmente sínter feed, cal, calcário e dolomita. Dessa forma, o impacto dos resíduos na aglomeração a frio frente ao do próprio sínter feed pode não ser tão apreciável.

### 5.1.2 Análise Química

As composições químicas dos resíduos são apresentadas na tabela 5.1.3, junto ao sínter feed utilizado no trabalho, previamente apresentado na seção 4.1.2.

Tabela 5.1.3 – Composição química do sinter feed e dos resíduos siderúrgicos

Parâmetro	Sinter feed	Carepa	Pó de aciaria	Lama de alto-forno	Lama fina de aciaria	Pó de coletor de alto-forno
Fe <sub>T</sub>	63,59	73,84	53,85	43,66	71,65	34,56
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	46,09	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,09	38,79	73,22	60,42	0,00	44,82
FeO	1,65	60,09	3,40	1,81	32,88	4,13
SiO <sub>2</sub>	7,56	0,60	7,13	6,38	1,10	7,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,170	0,078	1,372	3,107	0,107	2,365
Mn	0,155	0,159	0,168	0,076	0,158	0,054
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,146	0,052	0,115	0,125	0,208	0,117
CaO	0,034	0,107	5,932	0,599	15,294	5,632
MgO	0,069	0,016	0,617	0,347	3,019	0,522
TiO <sub>2</sub>	0,001	0,000	0,000	0,305	0,000	0,164
Na <sub>2</sub> O	0,027	0,033	0,016	0,037	0,061	0,035
K <sub>2</sub> O	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
S	0,02	0,02	0,03	0,22	0,05	0,41
ZnO	0,004	0,000	0,021	0,213	0,430	0,321
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,14	< 0,01
Cr	0,002	0,010	0,003	0,005	0,014	0,009
Pb	0,00	< 0,01	< 0,01	< 0,04	< 0,01	< 0,09
C	0,00	0,00	7,89	26,09	0,00	33,21
Umidade	10,874	2,606	9,641	16,949	29,941	9,074

Observa-se que resíduos como a carepa e a lama fina de aciaria são mais ricos em ferro do que o próprio sinter feed. No caso da lama fina de aciaria, o ferro está na forma metálica, enquanto, nos outros resíduos e no sinter-feed, figura majoritariamente na forma de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Uma exceção é a carepa, cujo ferro está majoritariamente na forma de wustita (FeO).

Observa-se que, em termos de componentes escorificantes, a sílica (SiO<sub>2</sub>) dos resíduos é comparável ou menor que a do próprio sinter feed. O pó de aciaria e o pó de coletor do alto-forno são comparáveis ao sinter feed (7,13 e 7,80 versus 7,56%, respectivamente), enquanto a carepa, a lama de alto-forno e a lama fina de aciaria



possuem teores menores quando comparados ao sinter feed. A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) do pó de aciaria, da lama de alto-forno e do pó de coletor do alto-forno é mais elevada que a do sinter feed, enquanto a da carepa e da lama fina de aciaria é menor. A alumina tende a aumentar a temperatura *liquidus* de escórias quaternárias como a do alto-forno, formadas por  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Desse modo, um aumento do teor de alumina nas matérias-primas tem de ser balanceado por  $\text{CaO}$  (via calcário) e  $\text{MgO}$  (via calcário dolomítico ou dolomita) para ajuste da *liquidus* ou incorrerá em aumento do consumo de combustível no alto-forno para garantir fluidez adequada à escória formada. O pó e a lama fina de aciaria contêm teores mais elevados de  $\text{CaO}$  do que o sinter feed. Isso é decorrente do fato de que, na aciaria, cal é utilizada para ajustar a basicidade da escória na produção do aço. Dessa forma, era esperado que se encontrasse mais  $\text{CaO}$  nos resíduos de aciaria do que nos de alto-forno e do que no sinter feed, que é um minério de ferro.

No tocante a elementos deletérios como álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e zinco (sob a forma de  $\text{ZnO}$ ), observa-se que os resíduos, com exceção da carepa, possuem teores bastante mais elevados de  $\text{ZnO}$  que o do sinter feed, enquanto o de álcalis é comparavelmente baixo. Novamente, isso decorre do fato de que o sinter feed é um minério de ferro, enquanto os resíduos são oriundos de processos metalúrgicos onde pode haver uso de sucatas galvanizadas que aportam zinco ao processo e volatilização desse componente para os pós e lamas de limpeza de gases. É o caso, por exemplo, da lama e do pó de alto-forno, bem como da lama fina de aciaria. Os teores de  $\text{ZnO}$  são de 50 a 100 vezes mais elevados que os do sinter feed, ainda que sejam abaixo de 1% em massa. Conforme explicado na seção 3.3.1, a presença de  $\text{ZnO}$  no sinter pode limitar o seu uso em alto-forno.

Os teores de cádmio, cromo e chumbo são comparáveis entre o sinter feed e os resíduos, com exceção do cromo presente na lama fina de aciaria, 7 vezes mais elevado. Novamente, a observação pode ser decorrente do próprio processo na aciaria, que trabalha com ligas e matérias-primas que podem conter o metal, que se volatiliza no processo e é coletado no sistema de limpeza de gás (REMUS, MONSONET, *et al.*, 2010).

Observa-se que a lama de alto-forno e o pó de coletor de alto-forno possuem conteúdos apreciáveis de carbono, o que pode representar economias de coque *breeze* na

sinterização. A observação diz respeito ao fato de que, no alto-forno, ocorre degradação mecânica das matérias-primas incluindo o coque. Os finos produzidos são coletados pelo sistema de limpeza de gás, gerando o pó de coletor e a lama, que contêm, portanto, o carbono assim perdido no processo. No caso do pó de aciaria, o carbono é atribuído ao uso de palha de arroz ou compostos carbonosos similares na superfície do banho de aço (usado como isolante térmico e para evitar a formação de cascões). Como o pó de aciaria é coletado a seco na boca do convertedor LD, é de se esperar que algum particulado proveniente da adição de carbono à panela seja coletado, explicando os quase 8% de carbono no resíduo. O aspecto macroscópico do pó, apresentado na figura 5.1.2, sustenta essa hipótese. Algumas das partículas maiores de material carbonoso são apontadas pelas setas vermelhas.

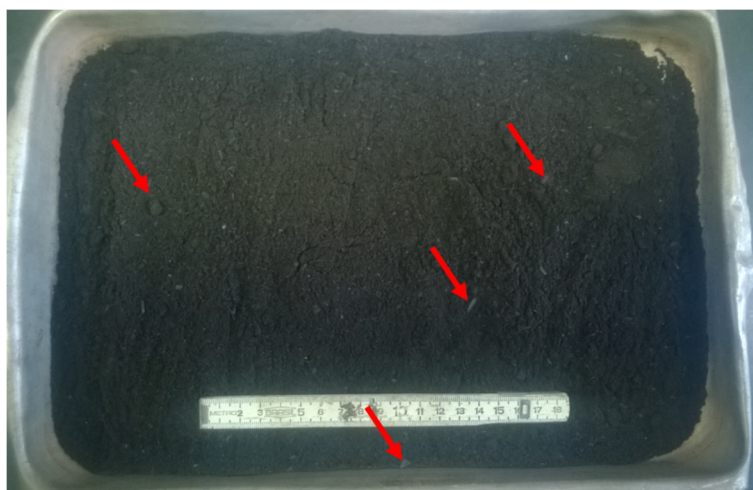


Figura 5.1.2 – Aspecto macroscópico do pó de aciaria

As análises indicam, portanto, que os resíduos contêm teores apreciáveis de componentes de interesse como ferro e carbono. Seu conteúdo de elementos deletérios e componentes escorificantes necessita ser analisado e balanceado em função das necessidades da composição do sinter frente aos requisitos de qualidade química do alto-forno. Entretanto, em termos de qualidade química geral, observam-se parâmetros comparáveis ou melhores do que o próprio sinter feed.

## 5.2 Ensaio de Alta Temperatura

As misturas calculadas e preparadas pelos métodos descritos na seção 4.2 foram submetidas às curvas de aquecimento previamente indicadas. Os briquetes antes e depois do aquecimento são exemplificados nas fotos da figura 5.2.1. Observou-se

aspecto homogêneo e poroso nas amostras produzidas. A porosidade pode estar relacionada à evolução de dióxido de carbono durante a calcinação do calcário e da dolomita das misturas. Não foi observada variação dimensional apreciável em relação ao briquete sem aquecimento. Observou-se, também, que os briquetes não eram friáveis e impossíveis de serem quebrados à mão, sendo necessário impacto para tal.

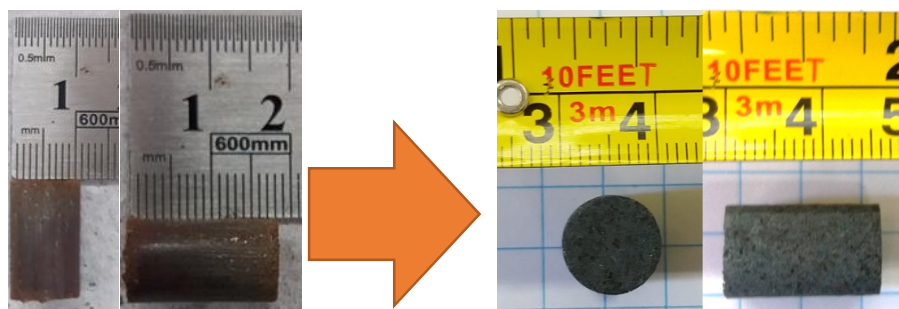


Figura 5.2.1 – Briquetes antes e depois dos ensaios de alta temperatura

As perdas de massa dos testes executados são indicadas na tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1 – Dados de perda de massa nos ensaios de alta temperatura

Identificação da queima	Peso antes do forno [g]	Peso após queima [g]	% de massa perdida
Caso 1 queima 1	33,683	29,745	11,691
Caso 1 queima 2	34,011	30,070	11,587
Caso 2 queima 1	33,845	29,497	12,847
Caso 2 queima 2	34,457	30,404	11,762
Caso 3 queima 1	34,213	29,452	13,916
Caso 3 queima 2	34,336	29,846	13,077
Caso 4 queima 1	33,965	29,374	13,517
Caso 4 queima 2	33,977	28,544	15,990

Conforme indicado na seção 3.2.2, a perda de massa se explica pela calcinação do calcário e da dolomita, a perda de umidade remanescente na mistura, a reação do carbono (quando ele estava presente nas misturas) e, também, a variação do estado de oxidação do ferro (pode haver ganho ou perda de oxigênio). Como as reações principais de calcinação são aproximadamente as mesmas para todos os ensaios, uma variabilidade excessiva da perda de massa percentual não era esperada. Os resultados indicam, portanto, que há coerência na execução dos diferentes aquecimentos.

### 5.2.1 Análise Química dos Produtos Obtidos

O balanço de massas descrito na seção 4.2, referente à composição das misturas elaboradas, resulta nas composições químicas calculadas apresentadas na tabela 5.2.2 para as misturas a sinterizar.

Tabela 5.2.2 – Composição química calculada das misturas a sinterizar

Parâmetro	Caso 1 0% de resíduos	Caso 2 4,5% de resíduos	Caso 3 25% de resíduos	Caso 4 50% de resíduos
Fe <sup>0</sup>	0,00	0,57	3,20	6,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,05	70,50	63,50	54,91
FeO	1,33	2,61	8,49	15,68
SiO <sub>2</sub>	6,40	6,27	5,66	4,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03	1,03	1,04	1,04
Mn	0,13	0,13	0,13	0,13
P	0,05	0,05	0,05	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,12	0,12	0,12
CaO	3,80	4,05	5,18	6,56
CaOH	0,49	0,49	0,52	0,55
CaCO <sub>3</sub>	12,79	11,95	7,94	3,07
MgO	0,09	0,13	0,32	0,56
MgCO <sub>3</sub>	1,63	1,58	1,34	1,06
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,02	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,01	0,01
S	0,02	0,02	0,04	0,06
Zn	0,00	0,01	0,04	0,08
ZnO	0,00	0,01	0,05	0,10
Cd	0,01	0,01	0,02	0,03
Cr	0,00	0,00	0,00	0,01
Pb	0,00	0,00	0,01	0,01
C	0,00	0,41	2,28	4,57

O aumento do percentual de resíduos nas misturas significa que a proporção de sinter feed na mistura é reduzida à medida em que a de resíduos aumenta. Com isso, os valores da tabela 5.2.2 apontam para progressiva redução da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), uma vez que os resíduos possuem conteúdos comparáveis ao sinter feed ou menores desse componente, conforme discutido na seção 5.1.2. Observa-se também progressiva redução do conteúdo de hematita à medida em que aumentam o conteúdo de wüstita e de ferro metálico. Conforme discutido na seção 5.1.2, esses efeitos são provocados pelo uso de resíduos de aciaria na mistura. O conteúdo de zinco aumenta progressivamente, enquanto o de álcalis não se altera. Isso se explica pois os resíduos possuem teores de álcalis próximos ao do sinter feed, porém maior conteúdo de zinco. O conteúdo de carbono também aumenta, devido à presença da lama e pó de coletor de alto-forno, bem como do pó de aciaria.

A tabela 5.2.3 apresenta as composições químicas obtidas dos produtos dos testes em temperaturas elevadas. Os resultados quantitativos de ferro foram resumidos em ferro total, uma vez que, conforme discutido na seção 3.2, o sinter pode conter magnetita como espécie ferrosa. Os métodos de análise química descritos na seção 4.1.2 permitem quantificar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ , mas não  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dessa forma, os resultados obtidos nas análises como  $\text{FeO}$  são inconclusivos no tocante à sua partição entre magnetita e wüstita. Essa análise é melhor realizada com base em difratogramas de raios-x, conforme apresentado mais à frente na seção 5.2.2.

Do ponto de vista do ferro total, observa-se que o aumento do percentual de resíduos levou a um aumento do conteúdo. Não houve, portanto, comprometimento do conteúdo de ferro do sinter, o que já era esperado, de acordo com as discussões apresentadas na seção 5.1.2. Em especial, o caso 2, com 4,5% de resíduos, representativo de 100% de reciclagem dos resíduos gerados em uma usina siderúrgica, apresentou essencialmente o mesmo conteúdo de ferro do sinter sem resíduos. Houve progressivo aumento do conteúdo de enxofre do sinter, ainda que se tratem de valores abaixo de 0,05% em massa. Essa observação não compromete a qualidade do sinter, uma vez que o maior aporte de enxofre no alto-forno não é o sinter, e sim o coque (BABICH, SENK, *et al.*, 2008).

Tabela 5.2.3 – Composição química percentual mássica dos produtos dos testes de temperaturas elevadas

Parâmetro	Caso 1 0% de resíduos	Caso 2 4,5% de resíduos	Caso 3 25% de resíduos	Caso 4 50% de resíduos
Fe <sub>T</sub>	57,28	57,39	59,64	63,14
S	0,01	0,02	0,03	0,04
Cd	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm
SiO <sub>2</sub>	6,97	6,58	6,17	5,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	1,01	0,96	1,06
CaO	10,6	10,2	9,29	7,97
MgO	0,94	0,93	1,01	1,15
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,06	0,08	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,1	0,1
K <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,05	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,119	0,115	0,113	0,118
MnO	0,15	0,19	0,35	0,56
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PbO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZnO	<0,01	0,02	0,05	0,07
B2	1,52	1,55	1,51	1,46
B3	1,66	1,69	1,67	1,67
B4	1,44	1,47	1,44	1,40

O conteúdo de álcalis (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) permaneceu inalterado até 25% de resíduos, quando o óxido de potássio subiu de 0,03% para 0,05%. Dessa forma, não há impacto apreciável dos resíduos sobre o teor de álcalis do sinter produzido, uma vez que as misturas com e sem resíduos não apresentam grandes diferenças. Observa-se, entretanto, que a concentração de álcalis é mais elevada que a calculada para a mistura antes do aquecimento. Toma-se como exemplo o caso 2, de 4,5% de resíduos. A concentração inicial de álcalis era de 0,04% em massa (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) e, ao final, é 0,13%. Considerando-se a perda de massa média de 12% para o caso 2 apresentada na tabela 5.2.1, isso significa que a massa de álcalis teria aumentado durante o aquecimento de 0,04kg para 100kg de mistura a sinterizar para 0,11kg para 100kg de mistura a sinterizar. Como não há componentes no forno ou ao longo do preparo das amostras

(descrito na seção 4.2) que pudessem agregar álcalis à mistura, atribui-se esse aumento a uma possível falta de acurácia nas medidas de álcalis das matérias-primas em si. Novamente, ressalta-se o levantado por LAU (2015) acerca da dificuldade do fechamento do balanço de massa para elementos traço.

No tocante ao óxido de zinco (ZnO), observa-se que o conteúdo no sinter produzido aumenta com o aumento da proporção de resíduos na mistura, ainda que se mantenha abaixo de 0,10% em massa, o que era esperado de acordo com o discutido na seção 5.1.2. O uso de lama de alto-forno e lama fina de aciaria em proporções crescentes aumenta o conteúdo de zinco na mistura e, conseqüentemente, no produto. O resultado é corroborado pela observação de BESTA, JANOVSÁ, *et al.* (2013), que indica que a remoção de zinco no processo de sinterização é desprezível. Dessa forma, um aumento de zinco na alimentação do processo incorrerá em um aumento de zinco no produto. Em termos de balanço de massas, foi observada a mesma incongruência mencionada para os álcalis: a concentração de ZnO aumentou entre a mistura antes do aquecimento e o produto final. Novamente tomando-se o caso 2, de 4,5% de resíduos, como exemplo, tem-se, inicialmente, 0,01% de ZnO e, ao final, 0,02%. Levando-se em conta a perda de massa de 12%, tem-se um aumento da massa de ZnO de 0,01kg para cada 100kg de mistura a sinterizar para 0,02kg para cada 100kg de mistura a sinterizar. No caso do zinco, a contaminação por componentes do forno foi desprezada pois o material especificado para os componentes que tiveram contato com a amostra era o AISI 310, aço inox que não possui, em sua composição, zinco. Dessa forma, atribui-se o aparente ganho de massa, novamente, a inconsistências nas medidas de ZnO das matérias-primas.

Outros elementos traço como cádmio, cromo e chumbo se mantiveram constantes entre os testes, demonstrando que o uso de resíduos não provocou alteração da qualidade do sinter produzido no tocante a esse parâmetro. O fósforo também permaneceu inalterado, o que não comprometeria, portanto, esse parâmetro de qualidade no gusa produzido com o sinter contendo maiores teores de resíduos. O conteúdo de manganês aumentou com o aumento da proporção de resíduos na mistura. Esse aumento tem efeitos benéficos sobre a qualidade do gusa quando se deseja, no aço final, maiores conteúdos de manganês, mas também pode ter impactos na química da escória do alto-forno se o óxido de manganês não for eficientemente reduzido no alto-forno. A presença de óxido de manganês na escória aumenta o seu potencial de oxigênio, o que, acima

de determinados limites, impacta negativamente a dessulfuração do ferro-gusa no reator (BABICH, SENK, *et al.*, 2008). O controle desse teor na escória do alto-forno passa pelo controle da eficiência de redução no reator, obtido com controle rigoroso do nível térmico, distribuição do escoamento gasoso por meio do controle da distribuição de carga e outros fatores.

Em termos de componentes escorificantes (CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), observou-se que as basicidades ficaram essencialmente inalteradas pelo uso de resíduos, tendendo a progressivamente se reduzir no caso das basicidades binárias e quaternárias (B2 e B4, respectivamente) exceto pelo sínter do caso 4, de 50% de resíduos, que ficou sensivelmente mais ácido que os demais. A basicidade ternária ficou constante para todos os casos. O resultado decorre do conteúdo de CaO do sínter progressivamente menor à medida em que se aumentou a proporção de resíduos, ao passo em que o conteúdo de MgO ficou progressivamente maior. Essa observação explica a queda do valor de B2 e B4 para um valor constante de B3. O menor conteúdo de CaO é, por sua vez, explicado pelo menor uso de calcário à medida em que se aumenta a proporção de resíduos, conforme apresentado na tabela 4.2.2. Por sua vez, esse menor uso decorre do balanço de massas descrito na seção 4.2. Conforme apresentado na seção 5.1.2, os resíduos (especialmente os de aciaria) possuem maiores conteúdos de CaO do que o sínter feed. Esse maior aporte de CaO ao processo significa que, para uma basicidade binária e quaternária almeçadas constantes, menos calcário deve ser adicionado à mistura. Por essa razão, baixa-se o conteúdo de calcário na mistura de 10,79% do caso 1, sem resíduos, para 1,44% no caso 4, de 50% de resíduos. A proporção de dolomita, entretanto, não muda apreciavelmente. Essas observações sugerem que os resíduos não agreguem a quantidade de CaO esperada conforme suas análises químicas, ao passo em que a dolomita adiciona o MgO previsto. Esse efeito poderia decorrer de imprecisões na quantificação do conteúdo de CaO dos resíduos, que seria menor do que aqueles indicados, gerando a progressiva redução do valor de B2 e B4. Ainda que a diferença entre a B2 de 1,52 do caso 1, sem resíduos, e a B2 de 1,46 do caso 4, de 50% de resíduos, seja de apenas 0,06 (redução de 4%), a redução da B2 e da B4 podem levar a aumentos na viscosidade da escória do alto-forno, bem como na redução de sua capacidade de dessulfurar o gusa (BABICH, SENK, *et al.*, 2008).



### 5.2.2 Fases Minerais Obtidas

As fases minerais predominantes nos produtos dos casos 1 a 4 podem ser observadas nos difratogramas das figuras 5.2.2 a 5.2.5, respectivamente. Observa-se, para os casos 1 (sem resíduos) e 2 (4,5% de resíduos), a presença de magnetita, hematita e silicato dicálcico. Nota-se que há pouca ou nenhuma diferença química e de fases minerais ao utilizar-se 4,5% de resíduos na mistura a sinterizar.

Entretanto, para os casos 3 (25% de resíduos) e 4 (50% de resíduos), surge também wustita entre as fases produzidas. Uma possível razão para o surgimento dessa fase é o conteúdo de carbono mais elevado nas misturas desses casos, em comparação com a dos outros dois (0 a 0,4% versus 2,3 a 4,6%, respectivamente). Esse resultado corrobora o proposto na seção 3.2.2, acerca da influência do excesso de combustível sobre a formação de magnetita no lugar de hematita. A presença de maiores teores de carbono nos casos 3 e 4 para a mesma temperatura e atmosfera de aquecimento dos casos 1 e 2 representa um “excesso” de combustível para o processo. Esse excesso aumenta o calor sensível transferido acima de 1100°C o que, conforme indicado por LOO (2005) e mencionado na seção 3.2.2, influencia a formação de fases líquidas no sinter e, também, as reações de oxidação-redução no processo de sinterização. A presença de wustita nos produtos obtidos nos casos 3 e 4 indica não só a maior formação de óxidos mais reduzidos no processo (função da maior quantidade de calor e presença de carbono), como a sua reoxidação incompleta durante o resfriamento. É interessante observar também que, conforme indicado na tabela 5.2.2, as misturas 3 e 4 já partem de teores de wustita de 8 a 16%. A observação experimental da presença dessa fase mineral nos produtos desses casos indica que, possivelmente, parte da wustita é inerte aos processos físico-químicos que ocorrem na sinterização. Isso pode ser explicado pelo fato de a wustita ser uma fase compacta e pouco redutível (CASTRO, FIGUEIRA e TAVARES, 2004) o que reduz a taxa de transferência de massa por difusão, essencial para o mecanismo cinético sugerido na seção 3.2.3.

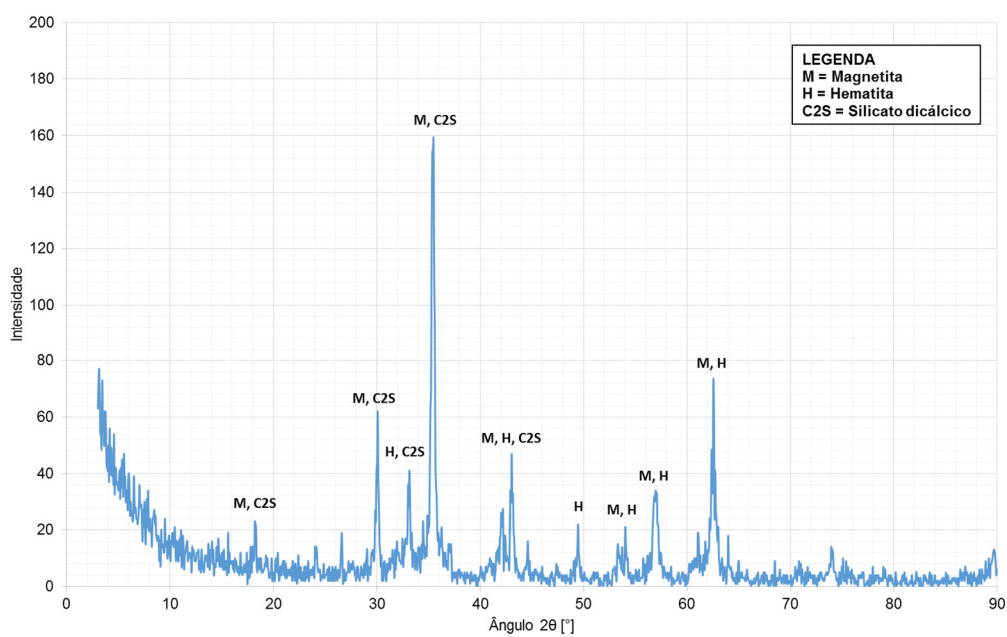


Figura 5.2.2 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 1 (sem resíduos)

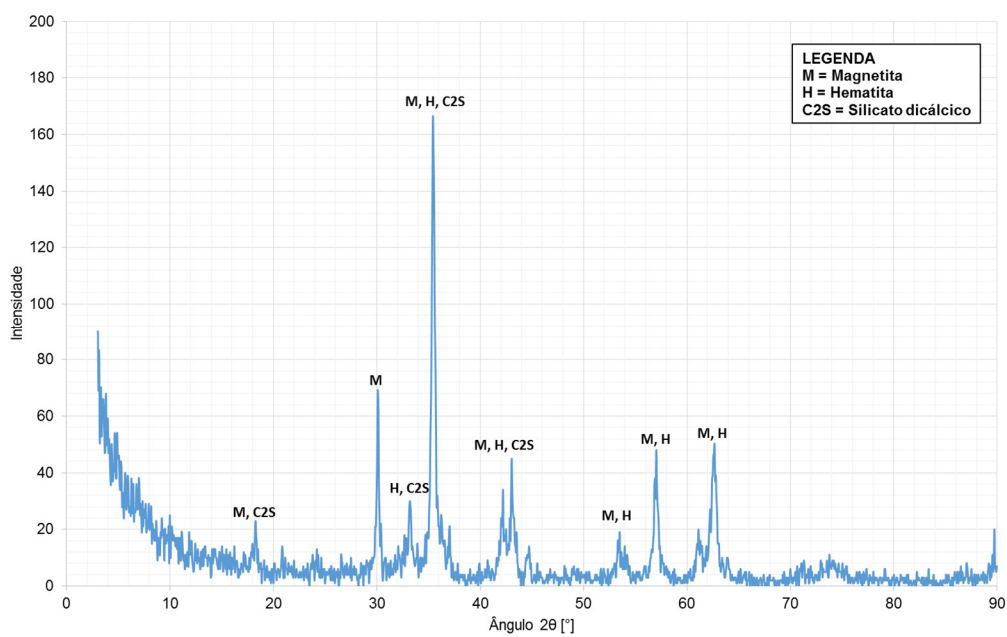


Figura 5.2.3 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 2 (4,5% de resíduos)

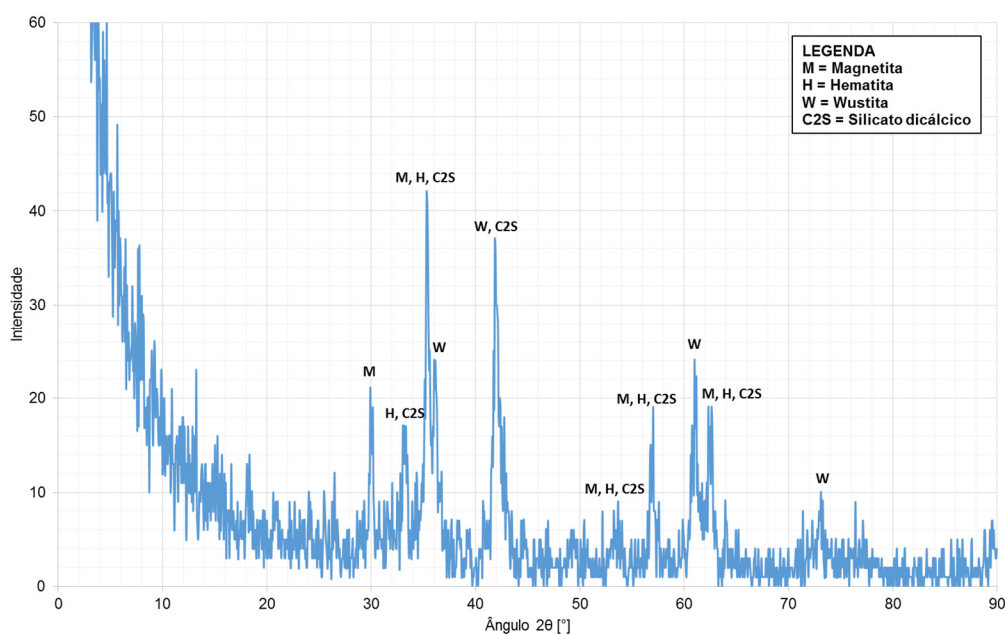


Figura 5.2.4 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 3 (25% de resíduos)

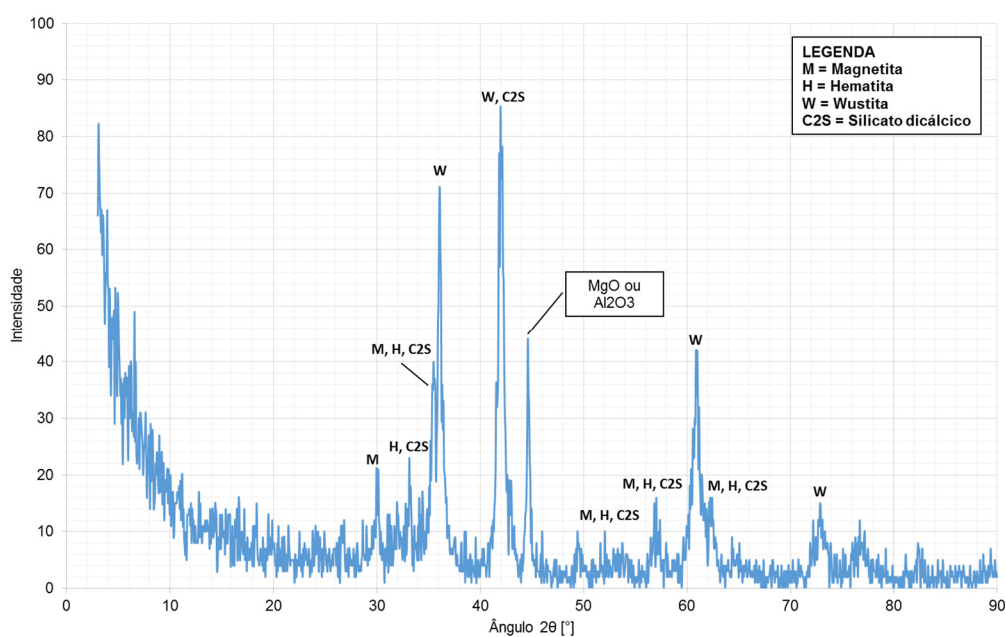


Figura 5.2.5 – Difratoograma de raios-x dos produtos do caso 4 (50% de resíduos)

Os resultados obtidos em termos de fases minerais concordam com as observações de DOMINGUES (2016), HSIEH e WHITEMAN (1989) e LOO (2005) que indicaram a hematita, magnetita e silicatos de cálcio como fases majoritárias encontradas no sínter, junto às sílico-ferritas de cálcio e alumínio (SFCA). DOMINGUES (2016), inclusive, encontrou a mesma presença de silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) em suas amostras.

### 5.3 Modelo de Minimização de Energia Livre de Gibbs

O aquecimento e resfriamento de cada uma das quatro misturas de estudo foi simulado no modelo de minimização de energia livre de Gibbs programado, conforme descrito na seção 4.3. A previsão termodinâmica de perda de massa obtida foi conforme apresentada na tabela 5.3.1. Observa-se que os resultados são inferiores às observações experimentais. Isso é explicado pelo fato de que foi assumido, para os cálculos no modelo, que a secagem dos briquetes por 3h a 110 °C, descrita na seção 4.2, teria sido suficiente para que a umidade residual fosse nula. O fato de que os resultados experimentais de perda de massa sejam superiores indica que essa suposição não necessariamente foi correta, podendo haver umidade remanescente nas misturas experimentais. Um exemplo seriam hidróxidos como os de cálcio, resultante da hidratação da cal utilizada na mistura. O manuseio dos briquetes durante os experimentos também pode acarretar em perda de massa. Os resultados indicam que o modelo não só é sensível à calcinação e desidratação mencionados na seção 5.2, como também que a reoxidação de espécies ferrosas durante a fase de resfriamento incorre em certo ganho de massa pela fase sólida, resultante da reação com o oxigênio do ar de resfriamento.

Tabela 5.3.1 – Dados calculados pelo modelo para a perda de massa nos ensaios de alta temperatura

Identificação da queima	Peso antes do aquecimento [kg/tmistura]	Peso após resfriamento [kg/tmistura]	% total de massa perdida	Perda estimada no aquecimento	Perda estimada no resfriamento
Caso 1 – 0% de resíduos	1000	926	7	-9	2
Caso 2 – 4,5% de resíduos	1000	937	6	-9	3
Caso 3 – 25% de resíduos	1000	954	5	-10	6
Caso 4 – 50% de resíduos	1000	956	4	-11	7

### 5.3.1 Análise Química Calculada pelo Modelo Termodinâmico

A composição química calculada pelo modelo termodinâmico para os produtos dos ensaios de alta temperatura descritos na seção 4.2 é apresentada na tabela 5.3.2, junto aos resultados experimentais, para efeito de comparação.

Tabela 5.3.2 – Composição química percentual mássica calculada dos produtos dos testes de temperaturas elevadas

Medida	Caso 01 0% de resíduos		Caso 02 4,5% de resíduos		Caso 03 25% de resíduos		Caso 04 50% de resíduos	
	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.
Fe <sub>T</sub>	57,28	55,07	57,39	55,38	59,64	56,82	63,14	59,62
S	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00
Cd	<1ppm	0,00	<1ppm	0,00	<1ppm	0,00	<1ppm	0,00
SiO <sub>2</sub>	6,97	6,86	6,58	6,69	6,17	5,93	5,47	5,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	1,11	1,01	1,10	0,96	1,09	1,06	1,09
CaO	10,6	12,14	10,2	11,86	9,29	10,50	7,97	9,09
MgO	0,94	0,93	0,93	0,94	1,01	1,01	1,15	1,11
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,00	0,06	0,00	0,08	0,02	0,08	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,00	0,1	0,00	0,1	0,00	0,1	0,00
K <sub>2</sub> O	0,03	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,119	0,00	0,115	0,00	0,113	0,00	0,118	0,00
MnO	0,15	0,22	0,19	0,22	0,35	0,22	0,56	0,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	0,00	<0,01	0,00	<0,01	0,00	<0,01	0,01
PbO	<0,01	0,00	<0,01	0,00	<0,01	0,00	<0,01	0,00
ZnO	<0,01	0,006	0,02	0,003	0,05	0,000	0,07	0,000

No tocante às previsões teóricas, observa-se concordância com os resultados experimentais para os componentes escorificantes. Observa-se que o CaO previsto teoricamente é mais elevado que o experimental, corroborando a hipótese discutida na seção 5.2.1, de que a análise de CaO dos resíduos poderia estar incongruente. Elementos traço como cádmio, cromo e chumbo apresentam boa concordância, indicando que, na sinterização, tendem a transportar-se para os efluentes gasosos, uma vez que não figuram na composição dos produtos sólidos. Essa observação é coerente com os resultados de LAU (2015), previamente mencionados na seção 3.4.2.

Os resultados teóricos de enxofre apontariam para a total retirada do enxofre no processo, o que não se observa na prática. Isso pode ser explicado pelo fato de que o enxofre na sinterização (desprezando-se o coque *breeze*) ingressa principalmente por sulfetos e sulfatos presentes no minério de ferro e nos resíduos. O modelo termodinâmico não foi programado de modo a contemplar a presença de sulfetos ou sulfatos na fase sólida, apenas o enxofre elementar. Dessa forma, o cálculo necessariamente considera enxofre elementar no sinter ou óxidos de enxofre no gás. Esses últimos são, na fase de aquecimento, mais estáveis que o enxofre sólido, de modo que o modelo prevê a transferência integral do enxofre para a fase gasosa, observação que não concorda com a prática, onde parte do enxofre se oxida e é liberada para a fase gasosa, porém parte também permanece no sinter. De fato, BABICH, SENK, *et al.* (2008) indicam que 90 a 98% do enxofre na forma de sulfetos e 70 a 80% do enxofre na forma de sulfatos são removidos para a fase gasosa no processo de sinterização, e não 100%.

No caso do óxido de manganês, a previsão teórica é de que os conteúdos permanecessem essencialmente constantes para os diversos casos testados. Entretanto, a prática indica, conforme previamente apresentado na seção 5.2.1, aumento progressivo dos óxidos de manganês. Ao observar-se a composição estimada das misturas a sinterizar da tabela 5.2.2, verifica-se que o conteúdo de manganês é invariável entre as misturas. Por esse motivo, o modelo termodinâmico não prevê alterações apreciáveis nos resultados de manganês entre diferentes ensaios. A observação experimental de aumento do óxido de manganês com o aumento do conteúdo de resíduos na mistura aponta, portanto, para um possível maior conteúdo de manganês nos resíduos e no sinter feed do que o aferido com as análises químicas apresentadas na seção 5.1.2.

No tocante aos componentes que poderiam, termodinamicamente, passar por oxidação ou redução como o ferro, zinco e álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), observam-se desvios entre a predição teórica e os resultados experimentais. Essa constatação é melhor compreendida quando se tomam os resultados de simulação das etapas de aquecimento e resfriamento, apresentados na tabela 5.3.3. O modelo já contempla os estados de oxidação do ferro e de outras espécies como o zinco.

Tabela 5.3.3 – Predições termodinâmicas da composição mássica percentual dos produtos sólidos para as fases de aquecimento e resfriamento

Parâmetro	Caso 1		Caso 2		Caso 3		Caso 4	
	Aquec.	Resf.	Aquec.	Resf.	Aquec.	Resf.	Aquec.	Resf.
Fe <sup>0</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,80	52,69	8,49	79,17	0,00	81,23	0,00	27,31
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	74,42	25,85	70,22	0,00	40,44	0,00	0,00	56,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	39,74	0,00	82,17	0,00
SiO <sub>2</sub>	7,04	6,92	6,85	6,69	6,28	5,93	5,50	5,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,14	1,12	1,13	1,10	1,15	1,09	1,16	1,09
MnO	0,18	0,23	0,18	0,22	0,18	0,22	0,19	0,23
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	12,46	12,25	12,15	11,86	11,11	10,50	9,74	9,09
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaCO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,95	0,93	0,97	0,94	1,07	1,01	1,19	1,11
MgCO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Conforme se observa, o modelo é sensível à redução de espécies contendo ferro na etapa de aquecimento e sua posterior reoxidação no resfriamento, conforme previsto pela termodinâmica de sinterização apresentada na seção 3.2.2. Na fase de aquecimento, observa-se que o modelo prevê a partição do ferro majoritariamente para magnetita nos casos 1 (sem resíduos) e 2 (4,5% de resíduos) e magnetita e wustita nos

casos 3 (25% de resíduos) e 4 (50% de resíduos), sendo que essas espécies são parcialmente reoxidadas de wustita e magnetita a hematita na previsão da etapa de resfriamento. O ganho ou perda de oxigênio fazem com que a massa total dos produtos sólidos não seja constante, conforme demonstrado na tabela 5.3.1. Para uma massa de ferro constante e uma massa total variável, o percentual de ferro total poderá, também, variar. Nesse sentido, se compreende o porquê de os resultados de ferro total teóricos serem sistematicamente inferiores aos observados experimentalmente: a predição termodinâmica para 1140°C e atmosfera oxidante será de oxidação, ou seja, ganho de oxigênio pela fase sólida. Para uma massa constante de ferro, isso resulta em queda do percentual de ferro total. As tabelas 5.2.1 e 5.3.1 deixam claro que as perdas de massa experimental e teórica não foram iguais, sendo maiores para os ensaios de laboratório. Além da questão da umidade, previamente discutida, há também diferença entre os resultados práticos e a predição do modelo para a redução e reoxidação de espécies ferrosas, conforme será melhor detalhado na seção 5.3.2. Adicionalmente, ressalta-se que, conforme sugerido na seção 3.2.3, o processo de sinterização ocorre em condições distantes do equilíbrio. Dessa forma, aspectos cinéticos podem, na prática, influenciar a formação de hematita e magnetita e contribuir para as discrepâncias observadas.

No tocante aos álcalis, o modelo trabalha com os óxidos na fase sólida, sódio e potássio elementares na fase gasosa. Dessa forma, contempla-se a possível redução dos óxidos de sódio e potássio aos metais alcalinos elementares, que se transfeririam à fase gasosa, conforme proposto por BESTA, JANOVSÁ e HAVERLAND (2012). Entretanto, os resultados experimentais indicam que a transferência dos álcalis à fase gasosa não é total. Esse resultado indica que, possivelmente, os álcalis não estão necessariamente apenas em sua forma de óxidos na fase sólida, podendo ser, também, carbonatos ou cloretos. Nesse sentido, o processo de transferência para a fase gasosa poderia não ser o mesmo previsto termodinamicamente e os metais alcalinos poderiam se estabilizar na fase sólida sob a forma de outras espécies que não os óxidos. É possível, também, que haja influência de restrições cinéticas sobre o processo, tais quais: contato ineficiente entre fase gasosa e sólido, elevada resistência à difusão nas fases sólidas, formação de estruturas compactas, etc.

No caso das espécies de zinco, é interessante observar que o teor previsto de zinco é de 0,01% em massa para os casos 1 (sem resíduos) e 2 (4,5% de resíduos), constante entre aquecimento e resfriamento, e nulo para os casos 3 (25% de resíduos) e 4 (50%



de resíduos. O resultado contraria a expectativa prática (um maior teor de resíduos deveria aumentar o conteúdo de zinco) e os resultados experimentais apresentados na seção 5.2.1. Ressalta-se, novamente, que BESTA, JANOVSÁ, *et al.* (2013) indicam que a remoção de zinco no processo de sinterização é desprezível. Entretanto, conforme indicado pelas composições químicas das misturas de reação, apresentadas previamente na tabela 5.2.2, o teor de carbono das misturas aumenta progressivamente do caso 1 (sem resíduos) ao 5 (50% de resíduos), devido ao uso de lama de alto-forno e pó de coletor de alto-forno. Em termos termodinâmicos, a presença do carbono indicará a tendência de redução dos óxidos de zinco até o zinco elementar, que se volatilizaria para a fase gasosa, o que explica, portanto, as previsões teóricas. No caso experimental, a não-observância desse resultado aponta para a influência de fatores cinéticos sobre o processo, semelhante ao sugerido para os álcalis. Espécies químicas mais complexas envolvendo o ZnO que não a zincita (ZnO) e a franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ), que não foram modeladas por ausência de dados termodinâmicos na literatura, podem também estabilizar o zinco na fase sólida, contribuindo para as diferenças observadas.

### **5.3.2 Fases Mineraias Calculadas pelo Modelo Termodinâmico**

Em termos do modelo matemático, as previsões de fases mineraias majoritárias para os casos 1 a 4 são apresentadas nos gráficos das figuras 5.3.1 a 5.3.4, respectivamente. Observa-se coerência entre as predições do modelo e os resultados experimentais para a redução de hematita a magnetita (casos 1 e 2) e até a wustita (casos 3 e 4) durante a etapa de aquecimento. A previsão termodinâmica para o resfriamento, entretanto, é de reoxidação a hematita nos casos 2 (4,5% de resíduos) e 3 (25% de resíduos) e a hematita e magnetita nos casos 1 (sem resíduos) e 4 (50% de resíduos). Conforme os difratogramas indicam, os produtos finais contêm uma mistura desses óxidos, em vez de, por exemplo, apenas hematita. Novamente, a explicação para a discrepância pode ser devida a fatores cinéticos: os 2 minutos de patamar a 1140°C conduzidos nos experimentos, seguidos de rápido resfriamento até níveis abaixo de 600°C podem não ser suficientes para promover reoxidação total dos óxidos formados nas fases de aquecimento. O resfriamento rápido e sua influência sobre a reoxidação de magnetita a hematita é indicado não só por HSIEH e WHITEMAN (1989), mas também por OLIVEIRA e BAGATINI (2017). A transferência de massa entre fases líquidas e sólidas, essencial para a formação de silicatos e sílico-ferritas de cálcio e alumínio, a formação de espécies compactas de elevada resistência à difusão (como a magnetita e a wustita) são fatores relacionados à cinética que podem impedir que se atinja o resultado de

equilíbrio previsto. Por sua vez, a diferença de partição dos óxidos entre os quatro casos analisados pode também ser explicada pelo crescente teor de carbono da mistura, bem como o fato de que os casos 3 e 4 também já partem de uma mistura a sinterizar que contém uma fração apreciável de wustita (8 a 16%, conforme previamente indicado na tabela 5.2.2). Dessa forma, termodinamicamente, se alteram os campos de estabilidade do ferro nas distintas atmosferas e temperaturas de trabalho.

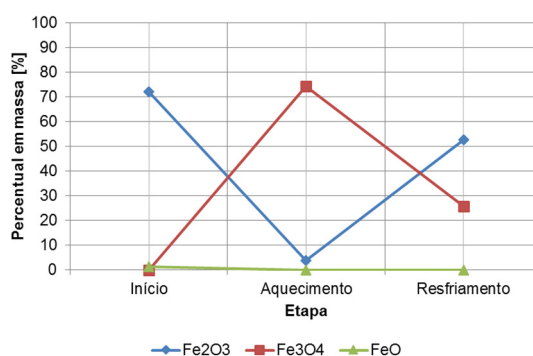


Figura 5.3.1 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 1 (sem resíduos)

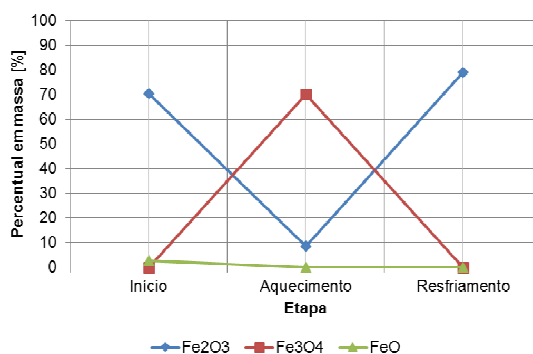


Figura 5.3.2 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 2 (4,5% de resíduos)

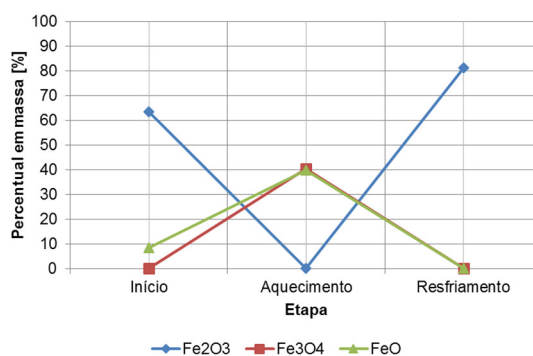


Figura 5.3.3 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 3 (25% de resíduos)

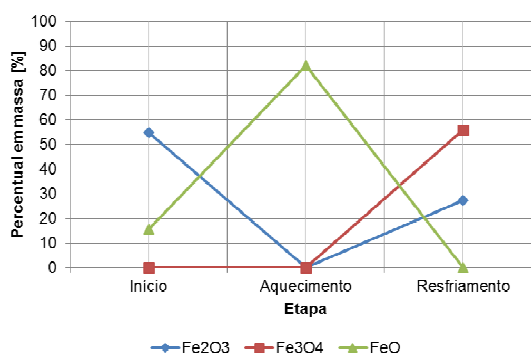


Figura 5.3.4 – Previsão de partição do ferro durante as etapas de processo do caso 4 (50% de resíduos)

As tabelas 5.3.4 a 5.3.7 complementam os gráficos das figuras 5.3.1 a 5.3.4 e detalham os quantitativos calculados pelo modelo para as fases minerais dos casos 1 a 4, respectivamente, para as diversas etapas do processo de sinterização. Os resultados são coerentes com as observações experimentais não só na partição do ferro, já discutida, como também na predição da formação de silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Essa predição concorda, também, com os resultados experimentais apresentados por DOMINGUES (2016), HSIEH e WHITEMAN (1989) e LOO (2005).

Tabela 5.3.4 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 1

Parâmetro	Início	Aquecimento	Resfriamento
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	72,05	3,80	52,69
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,00	74,42	25,85
FeO	1,33	0,00	0,00
$\text{SiO}_2$ - quartzo - $\beta$	6,40	0,15	0,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,03	0,78	0,51
MnO	0,16	0,18	0,23
MgO	0,09	0,95	0,93
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0,00	0,01	0,01
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ - andalusita	0,00	0,56	0,96
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - $\beta$	0,00	19,13	18,81

Tabela 5.3.5 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 2

Parâmetro	Início	Aquecimento	Resfriamento
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,50	8,49	79,17
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,00	70,22	0,00
FeO	2,61	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub> - quartzo - β	6,27	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03	0,55	0,53
MnO	0,16	0,18	0,22
MgO	0,13	0,97	0,94
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,00	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> - andalusita	0,00	0,93	0,90
2CaO.SiO <sub>2</sub> - β	0,00	18,66	18,21

Tabela 5.3.6 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 3

Parâmetro	Início	Aquecimento	Resfriamento
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,50	0,00	81,23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,00	40,44	0,00
FeO	8,49	39,74	0,00
SiO <sub>2</sub> - quartzo - β	5,66	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04	0,60	0,57
MnO	0,16	0,18	0,22
MgO	0,32	1,07	1,01
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> - andalusita	0,00	0,87	0,82
2CaO.SiO <sub>2</sub> - β	0,00	17,07	16,12

Tabela 5.3.7 – Fases minerais majoritárias previstas pelo modelo termodinâmico para o caso 4

Parâmetro	Início	Aquecimento	Resfriamento
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,91	0,00	27,31
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,00	0,00	56,00
FeO	15,68	82,17	0,00
SiO <sub>2</sub> - quartzo - β	4,91	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04	0,68	0,64
MnO	0,17	0,19	0,23
MgO	0,56	1,19	1,11
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> - andalusita	0,00	0,77	0,72
2CaO.SiO <sub>2</sub> - β	0,00	14,95	13,96

#### 5.4 Considerações Gerais

Conforme apresentado na seção 3.5, o uso de resíduos na sinterização representa desafios do ponto de vista de produtividade da máquina de sinterização, devido à sua distribuição granulométrica mais fina, e do ponto de vista de qualidade química do sínter, devido a seu conteúdo de elementos deletérios e aos requisitos de qualidade do alto-forno. Entretanto, o balanço de massas da seção 4.2 (detalhado no Anexo I) indica que a reciclagem de 100% da geração de resíduos de uma usina pela rota de sinterização levaria a apenas 4,5% de resíduos na mistura a sinterizar. A obtenção das misturas dos casos 3 (25% de resíduos) e 4 (50% de resíduos) exigiria o uso de resíduos externos à usina ou ao seu processo. No tocante à distribuição granulométrica, os resultados apresentados na seção 5.1.1 não indicaram sinais claros de que os resíduos, comparados ao sínter feed, viessem a prejudicar a permeabilidade da mistura (o que prejudicaria a produtividade da máquina de sinterização). A tabela 5.4.1 apresenta qual a classificação das partículas das misturas dos casos 1 a 4, levando-se em conta a classificação das partículas dos resíduos, apresentada previamente na tabela 5.1.1, e as proporções mássicas dos materiais nas misturas, apresentada previamente na tabela 4.2.2.

Tabela 5.4.1 - Classificação em percentual mássico por tipo de partículas das misturas a sinterizar contendo diferentes proporções de resíduos

Parâmetro	Faixa granulométrica [mm]	Caso 1 0% de resíduos	Caso 2 4,5% de resíduos	Caso 3 25% de resíduos	Caso 4 50% de resíduos
Supergrossas	> 6,3	7	7	6	4
Nucleantes	1,0 – 6,3	24	24	23	22
Intermediárias	0,3 – 1,0	7	7	11	16
Aderentes	0,1 – 0,3	18	19	23	27
Superfinas	< 0,1	26	26	24	22
Total (sem cal, calcário e dolomita)		82	83	87	92

O resultado indica que, tomando-se o sinter feed e os resíduos, não há impacto negativo da adição de resíduos sobre a distribuição de partículas para microaglomeração. Dessa forma, em termos de distribuição granulométrica, não há evidências de que o uso de até 50% de resíduos na mistura a sinterizar viesse a comprometer a microaglomeração e, portanto, a permeabilidade da mistura, parâmetro importante para a produtividade da máquina de sinterização. Em particular, o caso 2, correspondente à reciclagem de 100% da geração típica de resíduos de usinas siderúrgicas, é praticamente igual à de um sinter sem resíduos.

No tocante à qualidade do sinter produzido, os resultados experimentais apresentados na seção 5.2 indicaram que não há diferenças sensíveis na qualidade química ou nas fases minerais entre o sinter produzido sem resíduos ou com 4,5% de resíduos. Observa-se, dentre as proporções testadas, aumento do conteúdo de zinco apenas a partir de 25% de resíduos, havendo também aparecimento de wustita, menos redutível que a hematita. O ferro total dos produtos é comparável ou maior do que o sinter produzido sem resíduos. Tomando-se em conta o conteúdo de zinco dos produtos, seu ferro total e os parâmetros de alto-forno usados no balanço de massas da seção 4.2, é possível se estimar os resultados da tabela 5.4.2 para o carregamento de elementos deletérios no uso em alto-forno das diversas qualidades de sinter obtidas.

Tabela 5.4.2 – Carregamento de elementos deletérios resultante no alto-forno de estudo

Parâmetro	Unidade	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Proporção de resíduos na mistura a sinterizar	%	0,00	4,47	25,00	50,00
Proporção de sínter na carga do alto-forno	%	70,26	71,11	100,00	100,00
Consumo específico de sínter	kg/tgusa	1153,50	1165,22	1576,79	1489,39
Alimentação de ZnO	kg/tgusa	0,12	0,23	0,79	1,04
Alimentação de Zn	kg/tgusa	0,09	0,19	0,63	0,84
Alimentação de álcalis (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	kg/tgusa	1,50	1,51	2,37	2,23
Limite europeu de alimentação de zinco	kg/tgusa	0,05 – 0,25			
Limite dos EUA de alimentação de zinco	kg/tgusa	0,5 – 1,0			
Limite europeu de alimentação de álcalis	kg/tgusa	1,5 – 5,0			

Conforme se observa, os padrões operacionais citados na seção 3.3.1 para a Europa e EUA (coerentes também com a prática brasileira) ainda são respeitados, especialmente quando se considera o caso de 100% de reciclagem de resíduos.

Os resultados experimentais obtidos foram coerentes não só com a literatura publicada na área de sinterização, como também (com ressalvas) com as previsões termodinâmicas do modelo de minimização de energia livre de Gibbs programado com os métodos da seção 4.3. A coerência do modelo na predição de fases minerais no sínter produto apontou para seu possível uso na avaliação de diferentes composições de misturas a sinterizar no tocante à qualidade química prevista do sínter produzido e de sua qualidade relacionada às fases minerais. Os ensaios de alta temperatura realizados indicaram uso de 25 e 50% de resíduos levou a um maior conteúdo de wustita no sínter produzido, o que foi corroborado pelo modelo termodinâmico. Em termos industriais, conforme indicado por LOO (2005) e LOPES (2012), o sínter desses casos

poderia ter menor redutibilidade e maior resistência mecânica em comparação aos dos casos 1 e 2.

Essas considerações, portanto, apontam que há, na siderurgia, espaço para o aumento da reciclagem de resíduos siderúrgicos pela rota de sinterização. A prática leva à economia de matérias-primas como o sinter feed e o coque *breeze*, ao mesmo passo em que contribui para a eliminação de passivos ambientais e para a obtenção de métodos produtivos mais sustentáveis para a indústria do aço, essencial em um cenário mundial de legislações ambientais mais restritivas e alterações da qualidade dos minérios de ferro disponíveis no mercado.



## 6 CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou o potencial de utilização de resíduos siderúrgicos na produção de sinter metalúrgico para alto-forno, através de uma abordagem teórica e experimental. Amostras de resíduos siderúrgicos e matérias-primas comumente utilizadas em usinas siderúrgicas integradas foram caracterizadas. A composição química e das fases minerais do sinter produzido com e sem esses resíduos foi investigada por meio de experimentos em temperaturas elevadas e os resultados experimentais foram comparados com um modelo termodinâmico de equilíbrio multicomponente para a predição da composição química e fases minerais do sinter, o que permitiu a identificação do comportamento de transformação dos componentes-chave do sinter para uso em alto-forno durante o processo de sinterização.

Demonstrou-se que a geração típica de resíduos siderúrgicos levaria a apenas 4,5% de resíduos na mistura a sinterizar, caso 100% da geração na usina fosse direcionada à reciclagem pela rota de sinterização. A caracterização realizada indicou que os resíduos siderúrgicos possuem distribuição granulométrica que, comparada à do sinter feed, não apresenta sinais claros de comprometimento da microaglomeração e, portanto, da permeabilidade do leito da máquina de sinterização, parâmetro de influência importante sobre a sua produtividade. A distribuição de tipos de partículas se mostrou minimamente alterada para misturas contendo de 0 a 50% de resíduos. Foi verificado, também, que os resíduos contêm, em sua composição química, teores apreciáveis de ferro e carbono, de bom aproveitamento no processo de sinterização. O ferro total de resíduos de aciaria é, inclusive, superior ao do sinter feed. Embora possuam maiores conteúdos de zinco e o ferro presente em resíduos de aciaria se apresente parcialmente na forma de wustita (FeO), menos redutível e mais compacta que a hematita presente no sinter feed, os resíduos também apresentam propriedades químicas comparáveis ou melhores do que aquelas do sinter feed. Dentre elas, destaca-se seu teor igual ou menor de sílica (SiO<sub>2</sub>). Elementos como cromo, cádmio, chumbo, álcalis (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) se apresentam nas mesmas proporções encontradas no sinter feed.

Os ensaios em temperaturas elevadas indicaram que o sinter produzido considerando-se a reciclagem de 100% da geração de resíduos da usina (caso 2) tem exatamente as mesmas propriedades químicas e fases minerais do sinter produzido sem nenhum resíduo (caso 1). Observaram-se aumento do conteúdo de zinco no sinter produzido e mudança das fases minerais nos produtos, com maior teor de wustita (menos redutível)

nos casos 3 e 4 de 25 e 50% de resíduos, respectivamente, proporções inatingíveis com 100% da geração de resíduos considerada no estudo. As fases minerais majoritárias obtidas nas amostras foram a hematita, a magnetita e o silicato dicálcico para os casos 1 (0% de resíduos) e 2 (4,5% de resíduos) e hematita, magnetita, wustita e silicato dicálcico para os casos 3 (25% de resíduos) e 4 (50% de resíduos). As fases minerais obtidas e as observações químicas foram coerentes com a literatura disponível acerca do processo de sinterização.

As predições de composição química e fases minerais obtidas com o modelo termodinâmico de equilíbrio multicomponente foram coerentes com os resultados experimentais. Na análise química, observou-se coerência no tocante a elementos como cádmio, cromo e chumbo, volatilizados durante o processo de sinterização. A partição do ferro e de elementos como o zinco e álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), sujeitos a fenômenos de oxidação e redução na sinterização, apresentou diferenças atribuídas às importantes limitações cinéticas dos experimentos, que ocorrem em condições distantes do equilíbrio. Ainda assim, o modelo previu as fases minerais obtidas nos produtos: hematita, magnetita e silicato dicálcico para os casos 1 e 2, hematita, magnetita, wustita e silicato dicálcio para os casos 3 e 4. O modelo foi coerente em suas previsões durante as etapas de aquecimento e resfriamento da mistura a sinterizar, que ocorrem em atmosferas de propriedades distintas. O modelo se mostrou, portanto, útil na predição das propriedades químicas e minerais de misturas distintas de sinterização, podendo auxiliar na análise do impacto de variações de proporções e qualidades de matérias-primas no processo de sinterização.

Os resultados experimentais e teóricos não apontaram para impactos do uso de resíduos seja na química do sínter produzido, seja na distribuição granulométrica das misturas a sinterizar, e tampouco no carregamento estimado de elementos deletérios como zinco, álcalis, metais pesados (cromo, cádmio, chumbo) e enxofre no alto-forno. Assim sendo, conclui-se que há espaço, na siderurgia, para o maior aproveitamento de resíduos siderúrgicos na sinterização.

## 7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados da pesquisa apontam para a necessidade de que se detalhem melhor os verdadeiros impactos do uso de resíduos nas misturas de sinterização das usinas brasileiras. Um quadro simulando 100% de reciclagem dos resíduos pela rota de sinterização não apontou para o comprometimento da qualidade química ou de fases minerais do sinter produzido. Foram necessárias proporções de 25 a 50% de resíduos na mistura para que se verificassem impactos em termos de elementos deletérios e fases minerais compactas. Entretanto, a geração de resíduos da maioria das usinas não é suficiente para ultrapassar 5% de resíduos nas misturas. O aumento da reciclagem de resíduos no processo de sinterização contribuirá para o aumento da prática de economia circular na siderurgia e reduzirá o descarte de materiais reaproveitáveis (e potencialmente danosos ao meio-ambiente) em aterros. Dessa forma, as companhias siderúrgicas poderão caminhar no sentido de métodos de produção sustentáveis, indispensáveis para a perenidade e competitividade da siderurgia com uso de alto-forno.

A pesquisa também apresentou, em caráter científico, um modelo termodinâmico de equilíbrio multicomponente que permite a análise de tendências de composição química e fases minerais ao alterar-se a composição de misturas a sinterizar. O modelo, programado na plataforma Microsoft Excel ® é de fácil utilização e não necessita de computadores ou licenças especiais de softwares comerciais que não o Microsoft Office® para ser utilizado. Adicionalmente, realizaram-se experimentos em escala laboratorial para simular o processo de sinterização que apresentaram resultados consistentes. A metodologia utilizada se vale de 36g de amostras por teste ao passo em que um teste do tipo *pot grate* requer até 700kg por teste. Os custos e a complexidade operacional da metodologia utilizada no presente estudo, portanto, são muito menores.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de aprofundar a análise do comportamento de elementos deletérios no processo de sinterização, sugere-se que os experimentos descritos no presente trabalho sejam repetidos com materiais mais ricos em zinco, como resíduos provenientes de aciarias que trabalhem com sucatas galvanizadas ou até mesmo pó de aciaria elétrica (PAE).

Conforme descrito na seção 3.2 deste estudo, a fluidodinâmica tem uma influência central no processo de sinterização, podendo, também, afetar a qualidade dos produtos obtidos. Os ensaios em temperaturas elevadas conduzidos no presente estudo, entretanto, não contemplam os efeitos fluidodinâmicos do processo. À luz dessa observação, sugere-se a análise a frio e a quente não só da permeabilidade de leitos contendo frações variáveis de resíduos, mas também a simulação do processo incluindo a fluidodinâmica, em um ensaio tipo *pot grate*. Apenas assim se poderá introduzir a variável de aglomeração a frio das misturas, bem como avaliar a qualidade metalúrgica dos produtos (resistência a frio, redutibilidade, degradação sob redução, etc.).

Adicionalmente, do ponto de vista do modelo termodinâmico, sugere-se analisar a possibilidade de resolver o problema de minimização da função objetivo por redes neurais, a fim de otimizar a obtenção de mínimos globais, frente ao uso de algoritmos de otimização padrão como os disponíveis no Microsoft Excel®. A inclusão de espécies adicionais de metais alcalinos como os cloretos, carbonatos e sulfatos de sódio e potássio também é recomendada a fim de refinar os resultados de partição de elementos deletérios.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. L. B.; MELO, G. C. B. **Alternativas de Usos e Aplicações dos Resíduos Sólidos das Indústrias Independentes de Produção de Ferro-Gusa do Estado de Minas Gerais**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa: [s.n.]. 2001.
- ARAÚJO, J. A. **Resíduos Sólidos na Indústria Siderúrgica: Usina Semi-Integrada - Um Estudo de Caso**. Universidade Metodista de Piracicaba. Santa Bárbara D'Oeste, p. 150. 2005.
- ARAÚJO, J. A.; SCHALCH, V. Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. **Journal of Materials Research and Technology**, Julho 2014. 274 - 279.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: amostragem de resíduos sólidos, Rio de Janeiro, 2004.
- BABICH, A. et al. **Ironmaking**. Aachen: RWTH Aachen, 2008.
- BARIN, I.; KNACKE, O. **Thermodynamic properties of inorganic substances supplement**. [S.I.]: Verlag Stahleisen, v. 340, 1977.
- BARIN, I.; PLATZKI, G. **Thermochemical data of pure substances**. Weinheim: VCH, 1989.
- BEFESA. Activities - EAF Dust. **Site da BEFESA**, 2016. Disponível em: <[http://www.befesa-steel.com/web/en/nuestras\\_actividades/detalle/Polvo-EAF-00001/](http://www.befesa-steel.com/web/en/nuestras_actividades/detalle/Polvo-EAF-00001/)>. Acesso em: 11 Fevereiro 2016.
- BESTA, P. et al. The cycle and effect of zinc in the blast-furnace process. **Metalurgija**, v. 52, n. 2, p. 197 - 200, 2013.
- BESTA, P.; JANOVSÁ, K.; HAVERLAND, J. **Negative elements in blast furnace process**. Metal 2012. Brno: [s.n.]. 2012.
- BIZHANOV, A. et al. Blast Furnace Operation with 100% Extruded Briquettes Charge. **ISIJ International**, Tokyo, 55, 2015. 175 - 182.
- CARVALHO, J. L. R. et al. **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Engenharia Metalúrgica, 2008.
- CARVALHO, R. L. N. **As novas fronteiras da exploração mineral: os desafios na comercialização de minérios antes tratados como estéreis**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 119. 2012.

CASTRO, L. F. A.; FIGUEIRA, R. M.; TAVARES, R. P. **Princípios Básicos e Processos de Fabricação do Gusa ao Aço Líquido**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

CHASE JR, M. W. NIST - JANAF thermochemical tables. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Woodbury, NY, n. 9, 1998.

CLOUT, J. M. F.; MANUEL, J. R. Fundamental investigations of differences in bonding mechanisms in iron ore sinter formed from magnetite concentrates and hematite ores. **Powder Technology**, n. 130, 2003. 393 - 399.

DAWSON, P. R. Recent Developments in Iron Ore Sintering - Part 2: Research studies on sintering and sinter quality. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 20, n. 2, p. 137-143, 1993.

DIAS, F. O. et al. **Reciclagem de Lama de Aciaria Através de Aglomeração para Utilização em Altos-Fornos**. 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 12º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Vila Velha: [s.n.]. 2011. p. 697 - 705.

DK RECYCLING UND ROHEISEN. The DK process. **Site da DK Recycling und Roheisen**, 2014. Disponível em: <<http://www.dk-duisburg.de/en/prozess/prozess.html>>. Acesso em: 30 Setembro 2014.

DOMINGUES, A. L. A. **Estudo comparativo da formação da microestrutura em aglomerados produzidos com minério hematítico, goethítico e magnetítico**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 133. 2016.

ESEZOBOR, D. E.; BALOGUN, S. A. Zinc accumulation during recycling of iron oxide wastes in the blast furnace. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 33, n. 5, p. 419-425, 2006. ISSN DOI 10.1179/174328106X114020.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN1402-3: Unshaped refractory products - Part 3: Characterization as received**. Bruxelas, p. 14. 2003.

FIZ KARLSRUHE LEIBNIZ-INSTITUT FÜR INFORMATIONENINFRASTRUKTUR. Inorganic Crystal Structure Database - ICSD. **Website da FIZ Karlsruhe**, 2016. Disponível em: <<https://www.fiz-karlsruhe.de/leistungen/kristallographie/icsd.html>>. Acesso em: 24 Novembro 2016.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

GEERDES, M.; VLIET, C. V. D.; TOXOPEUS, H. **Redução de Minério de Ferro em Alto-Forno**. Ijmuiden: [s.n.], 2004.

- HIGUCHI, K. et al. **Quality Improvement of Sintered Ore in Relation to Blast Furnace Operation**. Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation. [S.I.], p. 41. 2006.
- HONORATO, E. P. **Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 114. 2005.
- HSIEH, L. H.; WHITEMAN, J. A. Sintering Conditions for Simulating the Formation of Mineral Phases in Industrial Ore Sinter. **ISIJ International**, v. 29, n. 1, p. 24 - 32, 1989.
- ISHIKAWA, Y. et al. Recent progress in the sintering technology: high reducibility and improvement of fuel consumption. **Ironmaking Conference Proceedings, AIME**, v. 41, p. 80 - 89, 1982.
- KURUNOV, I. F. et al. **Metallurgical sludge recycling concept**. METEC & 2nd ESTAD. Düsseldorf: [s.n.]. 2015.
- LANDOLT, B.; BÖRNSTEIN, R. **Thermodynamic properties of inorganic materials**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
- LANDOLT, B.; BÖRNSTEIN, R. **Thermodynamic properties of inorganic materials**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
- LANDOLT, B.; BÖRNSTEIN, R. **Thermodynamic properties of inorganic materials**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
- LAU, L. L. **Balanco ambiental de elementos-traço na sinterização**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 134. 2015.
- LILES, D. C.; DE VILLIERS, J. P. R.; KAHLENBERG, V. Refinement of iron ore sinter phases: a silico-ferrite of calcium and aluminium (SFCA) and an Al-free SFC, and the effect on phase quantification by X-ray diffraction. **Mineralogy and Petrology**, v. 110, p. 141-147, 2016.
- LOO, C. E. A perspective of goethitic ore sintering fundamentals. **ISIJ International**, v. 45, n. 4, p. 436-448, 2005.
- LOPES, M. V. **Caracterização de Sinter de Minério de Ferro para Uso em Altos-Fornos a Carvão Vegetal**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, p. 80. 2012.
- LU, L. **Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability**. [S.I.]: Elsevier, 2015.
- LWAMBA, E.; GARBERS-CRAIG, A. M. Control of the grain size distribution of the raw material mixture in the production of iron sinter. **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 108, p. 293 - 300, Maio 2008.

- LWIN, Y. Chemical equilibrium by Gibbs energy minimization on spreadsheets. **International Journal of Engineering Education**, v. 16, n. 4, p. 335-339, 2000.
- MASCHINENFABRIK GUSTAV EIRICH GMBH & CO KG. Mixing Technology. **Site da EIRICH**, 2014. Disponível em: <<http://www.eirich.com/en/mixing-technology>>. Acesso em: 07 Fevereiro 2017.
- MOGGRIDGE, M. NLMK to develop 700kt Lipetsk briquette facility. **Site da Steel Times International**, 2015. Disponível em: <<http://www.steeltimesint.com/news/view/nlmk-to-develop-700kt-lipetsk-briquette-facility>>. Acesso em: 11 Fevereiro 2016.
- MULLER, J. et al. **Development of an iron ore sinter process model to predict sinter strand operating parameters using the finite difference method**. Pyrometallurgical Modelling - Principles and Practices. Kempton Park: Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2014. p. 61-78.
- OLIVEIRA, V. F.; BAGATINI, M. C. **Avaliação teórica e experimental do uso de resíduos siderúrgicos na sinterização - parte I**. 5º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minérios [ABM WEEK 2017]. São Paulo: [s.n.]. 2017. p. 252 - 263.
- PEREIRA, H. C. **Avaliação em escala piloto do comportamento dos produtos pellet feed, pellet screenings e micro pellet em substituição ao sinter feed em uma mistura de sinterização**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 131. 2004.
- PEREIRA, S. A. C. **O Mercado de Minério de Ferro**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 37. 2012.
- RAMOS, S. et al. **Transformando Subproductos en Nuevas Materias Primas - Avances en Argentina Respecto de La Reutilización de Subproductos Siderúrgicos**. 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 12º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Vila Velha: [s.n.]. 2011. p. 741 - 750.
- REMUS, R. et al. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production**. European Commission. Luxemburgo, p. 597. 2010. (ISBN 978-92-79-26475-7).
- RIBOUD, P. V.; STEILER, J. M. Données thermochimiques nécessaires à l'établissement des bilans thermiques en sidérurgie. **Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques**, v. 2, n. M1726, p. 1 - 22, 1980.
- SAHU, K. K.; AGRAWAL, A. **Lead Zinc Extraction Processes**. Extraction of Nonferrous Metals and their Recycling - A Training Programme. Jamshedpur: NML. 2008. p. 50 - 70.



SESHADRI, V. et al. **Transport phenomena: fundamentals and applications** in Metallurgical and Materials Engineering. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2011.

SILVA, A. L.; HECK, N. C. **A Procedure to Compute Equilibrium Concentrations in Multicomponent Systems by Gibbs Energy Minimization on Spreadsheets**. CONAMET/SAM. Santiago de Chile: [s.n.]. 2008.

SKAF, T. B. **Sinterização e Comportamento Dinâmico do Aluminato de Magnésio Aditivado com LiF e CaO**. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, p. 102. 2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTD Editora, 2007.

STEELORBIS. Sumitomo Metals overhauls blast furnaces in Kashima. **Site da SteelOrbis**, 2005. Disponível em: <<https://www.steelorbis.com/printArticle.do?pub=en&sec=steelhaber&fileName=151590>>. Acesso em: 11 Fevereiro 2016.

TAKANO, C. Aglomeração. In: MOURÃO, M. B., et al. **Introdução à Siderurgia**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2011. Cap. 2.7.4, p. 38 - 50.

TAKANO, C. et al. **A Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos**. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo: [s.n.]. 2000.

TELLES, V. B. **Reciclagem da Poeira de Aciaria Elétrica na Sinterização de Minério de Ferro Visando à Eliminação de Zinco**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 104. 2010.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of applied crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Steel Industry Technology Roadmap. **Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Website**, 2001. Disponível em: <<http://energy.gov/eere/amo/downloads/steel-industry-technology-roadmap>>. Acesso em: 28 Janeiro 2016.

UJISAWA, Y. et al. Subjects for achievement of blast furnace operation with low reducing agent rate. **ISIJ International**, v. 45, n. 10, p. 1379-1385, 2005.

VENKATARAMA, R. et al. Mathematical modelling and simulation of the iron ore sintering process. **Tata Search**, 1998. 25-30.

VIEIRA, C. B. et al. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 56, n. 2, p. 97-102, 2003.

WARE, N.; MANUEL, J. Fundamental nucleus assimilation behaviour of haematite and goethite containing ores in iron ore sintering. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, 2016. 149 - 155.

WORLD STEEL ASSOCIATION. About Steel. **Site da World Steel Association**, 2017. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/media-centre/about-steel.html>>. Acesso em: 3 Outubro 2017.

ZHOU, H. et al. Numerical Modeling of the Iron Ore Sintering Process. **ISIJ International**, v. 52, n. 9, p. 1550-1558, 2012.

## ANEXO I

Este anexo lista, na tabela Al.1, as metodologias utilizadas para realização das análises químicas do estudo conduzido.

Tabela Al.1 – Metodologias de análise química utilizadas

Metodologia	Aplicação
ABNT NBR ISO 2598-1/2008	Determinação do teor de silício por métodos gravimétricos
ABNT NBR ISO 2597-2/2013	Determinação do teor de ferro total por titulação após redução por cloreto de titânio (III)
ABNT NBR ISO 10203/2011	Determinação de cálcio – método de espectrometria de absorção atômica com chama
ABNT NBR ISO 10204/2011	Determinação de magnésio – método de espectrometria de absorção atômica com chama
ABNT NBR ISO 13312/2012	Determinação de potássio – método de espectrometria de absorção atômica com chama
ABNT NBR ISO 13313/2011	Determinação de sódio – Método de espectrometria de absorção atômica com chama
ABNT NBR ISO 4688-1/2006	Determinação do teor de alumínio – Método de espectrometria de absorção atômica com chama

Metodologia	Aplicação
ABNT NBR ISO 9682-1/2011	Determinação do teor de manganês – Método de espectrometria de absorção atômica com chama
ABNT NBR ISO 4691/2011	Determinação de titânio – Método de espectrometria pelo diantipirilmetano
ABNT NBR ISO 4687-1/2006	Determinação do teor de fósforo – Método de espectrometria pelo azul de molibdênio
ABNT NBR 6473	Cal virgem e Cal Hidratada – Análise Química e Fluorescência de Raio X
IPT – Métodos de análises químicas para minério de ferro	Zinco – Espectrometria de absorção atômica
IPT – Métodos de análises químicas para minério de ferro	Cromo – Espectrometria de absorção atômica
Procedimento interno do laboratório de análise para fluorescência de raio X	Determinação de chumbo e cádmio
ASTM D 3174	Quantificação de cinzas em amostras carbonosas

Metodologia	Aplicação
ASTM D 3175	Quantificação de materiais voláteis em amostras carbonosas
FO LBF 21 (procedimento interno do laboratório de análise)	Análises imediatas de combustíveis sólidos
ABNT NBR ISO 3082	Procedimentos de amostragem e preparação de amostras
ABNT NBR 8292	Preparação de amostras de materiais carbonosos

## ANEXO II

Este anexo detalha o balanço de massas realizado para cálculo das misturas a sinterizar analisadas neste estudo. A fim de que se obtivessem as misturas em questão, um balanço de massas integrado de uma usina siderúrgica foi calculado. A geração de resíduos no processo siderúrgico foi tomada da referência de TAKANO, *et al.* (2000) e é apresentada na tabela All.1.

Tabela All.1 – Geração de resíduos no processo siderúrgico conforme TAKANO, *et al.* (2000)

Resíduo	Geração	Unidade
Pó de coletor de alto-forno	7	kg/tgusa
Lama de alto-forno	9,5	kg/tgusa
Pó de aciaria (lavagem a seco)	6	kg/taço
Lama fina de aciaria	17	kg/taço
Carepa de laminação	20	kg/taço

A fim de que se pudessem fazer os balanços em termos de toneladas de gusa produzido, o que facilita o cálculo do consumo de sínter e, portanto, da fração que os resíduos representam na mistura a sinterizar, foram assumidas as composições de gusa e aço da tabela All.2 e All.3, respectivamente. Os valores são costumeiros de usinas brasileiras.

Tabela All.2 – Composição química assumida do ferro-gusa

Componente	Conteúdo
	% em massa
Si	0,20
C	4,78
Mn	0,61
P	0,10
S	0,25
Ti	0,02
Fe	94,04

Tabela All.3 – Composição química assumida do aço

Componente	Conteúdo
	% em massa
C	0,028
Fe	99,97

Dessa forma, o consumo de gusa por tonelada de aço seria de 1,06tgusa/taço, permitindo converter a geração de resíduos de aciaria e laminação para toneladas de gusa. De posse desses valores, estabeleceu-se o alvo de 56,95% de ferro total para o sinter, conforme a usina de origem dos resíduos do estudo. Adicionalmente, o alto-forno de referência da usina trabalha com cerca de 70% de sinter na carga. Como indicado na tabela All.2, o gusa possui 94,04% de ferro, o que significa que cada tonelada de gusa contém 940,4kg de ferro. Para cada tonelada de gusa produzida, essa massa de ferro tem de ser carregada pelo topo do alto-forno, sendo 70% desse aporte realizado pelo sinter. Com base nesses valores, o consumo específico de sinter é calculado pela equação All.1.

$$940,4 \frac{\text{kgFe}}{\text{tgusa}} * 0,70 * \frac{100}{56,96} \frac{\text{kgSinter}}{\text{kgFe}} = 1167,3 \frac{\text{kgSinter}}{\text{tgusa}} \quad (\text{All.1})$$

O próximo passo do balanço diz respeito à quantidade de resíduos na mistura. Essa quantidade depende não só da geração de resíduos, mas também da fração de reciclagem. Para a mistura do caso 1 esse valor é nulo, uma vez que a mistura é isenta de resíduos e, para a mistura do caso 2, representa a totalidade da geração de resíduos da tabela All.1. Para as misturas 3 e 4, entretanto, a geração de resíduos indicada na tabela All.1 não é suficiente para aportar 25 a 50% de resíduos na mistura, conforme será demonstrado posteriormente. Dessa forma, a geração de resíduos foi multiplicada por um fator comum de modo que se pudessem atingir essas frações mais elevadas. Adicionalmente, como se tratam de casos mais extremos, assumiu-se 100% de sinter na carga do alto-forno. Dessa forma, se os resíduos aportam zinco à mistura, simular-se-ia um sinter que, em uso no forno, levaria a uma carga anormalmente elevada do componente deletério. Tomando-se o consumo específico de sinter da equação All.1, os valores de geração em kg/tgusa são facilmente convertidos para kg/tsinter e os valores resultantes são representados na tabela All.4. Para 100% de sinter na carga e

o mesmo conteúdo alvo de ferro, o consumo específico de sinter dos casos 3 e 4 é de 1651,3kg/tgusa.

Tabela AII.4 – Consumo de resíduos nas misturas a sinterizar

Resíduo	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
	0% resíduos kg/tsinter	4,5% resíduos kg/tsinter	25% resíduos kg/tsinter	50% resíduos kg/tsinter
Pó de coletor de alto-forno	0,0	6,0	32,0	60,9
Lama de alto-forno	0,0	8,1	43,4	82,6
Pó de aciaria (lavagem a seco)	0,0	4,8	25,8	49,1
Lama fina de aciaria	0,0	13,6	73,0	139,1
Carepa de laminação	0,0	16,0	86,0	163,7

Tomando-se em conta as composições químicas da tabela AII.3, é possível se calcular o aporte de ferro oferecido pelos resíduos. Como o sinter deve ter 569,5kg de ferro para cada tonelada de sinter, o balanço deve ser fornecido pelo sinter feed. Dessa forma, se calcula a massa requerida de sinter feed na mistura.

O sinter feed e os resíduos aportam óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , que alteram as propriedades da escória gerada no alto-forno. Dessa forma, a basicidade binária e quaternária do sinter, definidas pelas equações AII.2 e AII.3, respectivamente, foram tomadas como referência e devem ser ajustadas. As relações se baseiam na composição mássica do sinter.

$$B2 = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (\text{AII.2})$$

$$B4 = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (\text{AII.3})$$



A basicidade binária do sinter depende, portanto, da quantidade de  $\text{SiO}_2$  aportada pelos materiais ferrosos e deve, para um valor específico almejado de B2, ser balanceada com o uso de fluxantes. A usina de origem dos resíduos trabalha com valores da ordem de 1,77 para esse parâmetro, o que foi usado como referência para o balanço de massa. No processo de sinterização, conforme apresentado na seção 3.2, a cal é usada como aglomerante. A proporção de cal e umidade na mistura a sinterizar varia amplamente entre diferentes usinas e depende da distribuição granulométrica das matérias-primas utilizadas. O valor de referência de 4% de cal em massa da mistura, apontado como típico por TAKANO (2011), foi utilizado. Esse valor permite a obtenção do consumo específico de cal na mistura. Como a cal aporta  $\text{CaO}$  à mistura, o  $\text{CaO}$  faltante para atingir o valor desejado de B2 é fornecido, no balanço, pelo calcário. Dessa forma, se calcula o consumo específico de calcário na mistura.

O cálculo do consumo específico de dolomita é semelhante. Todas as matérias-primas previamente calculadas para a mistura (ferrosos, cal, calcário) aportam óxidos como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à mistura, o que altera a B4, conforme indicado na equação AII.3. Dessa forma, faz-se o balanço do  $\text{MgO}$  faltante para que se atinja um valor específico de B4 adicionando-se dolomita à mistura, o que permite o cálculo do consumo específico de dolomita na mistura. Para a usina de origem dos resíduos, um valor de 1,64 para a B4 foi observado e, portanto, tomado como referência para os cálculos.

Com base nesses consumos, tem-se a mistura seca a sinterizar. As misturas calculadas para os casos 1 a 4 são apresentadas na tabela AII.5. Conforme se observa, a reciclagem de 100% de resíduos na sinterização não permite ultrapassar 5% na mistura a sinterizar, conforme previamente mencionado.

Tabela All.5 – Composição em percentual mássico das misturas a sinterizar para os casos de estudo

Parâmetro	Caso 1 0% resíduos	Caso 2 4,5% resíduos	Caso 3 25% resíduos	Caso 4 50% resíduos
Pó de coletor de alto-forno	0,00	0,55	3,07	6,15
Lama de alto-forno	0,00	0,75	4,17	8,34
Pó de aciaria (lavagem a seco)	0,00	0,44	2,48	4,96
Lama fina de aciaria	0,00	1,26	7,02	14,04
Carepa	0,00	1,48	8,26	16,52
Sínter feed	81,86	78,28	61,99	42,12
Cal	3,41	3,45	3,62	3,84
Calcário	10,79	9,98	6,12	1,44
Dolomita	3,94	3,82	3,27	2,60
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00
Percentual de resíduos	0,00	4,47	25,00	50,00
Percentual de sínter na carga do AF	70,26	71,11	100,00	100,00
B2 do sínter (%CaO/%SiO <sub>2</sub> )	1,77			
%Fe alvo do sínter	56,95			

### ANEXO III

Este anexo detalha as referências utilizadas para obtenção dos dados termodinâmicos das espécies consideradas no modelo termodinâmico. As referências são listadas na tabela AIII.1.

Tabela AIII.1 – Referências utilizadas para obtenção dos dados termodinâmicos

Espécies	Estado físico	Referência	Temperatura de validade [K]
Fe- $\alpha$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1033
Fe- $\beta$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	1033 – 1183
Fe- $\gamma$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	1183 – 1673
Fe- $\Delta$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	1673 – 1812
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	BARIN e PLATZKI (1989), LANDOLT e BÖRNSTEIN (2000)	298 – 1700
FeO	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1650
SiO <sub>2</sub> - quartzo - $\alpha$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 848
SiO <sub>2</sub> - quartzo - $\beta$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	848 – 2000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	BARIN e KNACKE (1977), CHASE JR (1998),	298 – 1800
Mn- $\alpha$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1000
Mn- $\beta$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	1000 – 1374
Mn- $\gamma$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	1374 – 1410

Espécies	Estado físico	Referência	Temperatura de validade [K]
Mn-Δ	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	1410 – 1600
MnO	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1800
P – vermelho	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 800
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 631
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	631 – 1600
CaO	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2000
Ca(OH) <sub>2</sub>	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 700
CaCO <sub>3</sub>	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1200
MgO	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2100
MgCO <sub>3</sub>	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 750
TiO <sub>2</sub>	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1800
Na <sub>2</sub> O	s	BARIN e PLATZKI (1989), LANDOLT e BÖRNSTEIN (2001)	298 – 1700
Na	g	BARIN e PLATZKI (1989), LANDOLT e BÖRNSTEIN (1999)	298 – 1700
K <sub>2</sub> O	s	CHASE JR (1998), LANDOLT e BÖRNSTEIN (2001)	298 – 1700

Espécies	Estado físico	Referência	Temperatura de validade [K]
K	g	LANDOLT e BÖRNSTEIN (1999)	298 – 1700
S	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 369
SO <sub>2</sub>	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2000
SO <sub>3</sub>	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1500
Zn	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 693
Zn	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 5000
ZnO	s	BARIN e PLATZKI (1989)	298 – 2000
ZnO	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2000
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	s	BARIN e KNACKE (1977)	298 – 1863
Cd	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 594
Cd	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 5000
Cr	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2176
Cr	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 3000
Pb	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 601
Pb	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2000
C	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> - andalusita	s	RIBOUD & STEILER, 1980	773 – 1600
2CaO.SiO <sub>2</sub> - β	s	RIBOUD & STEILER, 1980	773 – 1973

Espécies	Estado físico	Referência	Temperatura de validade [K]
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	s	RIBOUD & STEILER, 1980	773 – 1473
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1510
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	s	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 1750
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	s	BARIN e PLATZKI (1989)	298 – 1700
CO	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2500
CO <sub>2</sub>	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2500
N <sub>2</sub>	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 3000
H <sub>2</sub>	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 3000
H <sub>2</sub> O	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 2750
O <sub>2</sub>	g	CARVALHO, ASSIS, <i>et al.</i> (2008)	298 – 3000