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

Dissertação de Mestrado

Substituição Parcial de Finos de Antracito por Carvões Vegetais de Eucalipto na Pelota Crua de Minério de Ferro em Forno de Grelha Móvel

> Autor: Gustavo Eduardo Praes Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

> > Fevereiro/2018

Gustavo Eduardo Praes

Substituição Parcial de Finos de Antracito por Carvões Vegetais de Eucalipto na Pelota Crua de Minério de Ferro em Forno de Grelha Móvel

> Dissertação de Mestrado 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 para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Área de Concentração: Metalurgia Extrativa Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

> Coorientador: Leandro Rocha Lemos

Belo Horizonte Universidade Federal de Minas Gerais Escola de Engenharia 2018

P897s	Praes, Gustavo Eduardo. Substituição parcial de finos de Antracito por carvões vegetais de eucalipto na pelota crua de minério de ferro em forno de grelha móvel [manuscrito] / Gustavo Eduardo Praes.– 2018. xi, 93 f., enc.: il.
	Orientador: Roberto Parreiras Tavares. Coorientador: Leandro Rocha Lemos.
	Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
	Bibliografia: f. 87-93.
	 Engenharia metalúrgica - Teses. Metalurgia extrativa - Teses. Antracito - Teses. Carvão vegetal - Teses. Dióxido de carbono - Teses. Tavares, Roberto Parreiras. Lemos, Leandro Rocha. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.
	CDU: 669(043)

A Deus, à minha amada esposa Araceli, pelo apoio incondicional, às minhas filhas, Alícia e Larissa, aos meus pais e à minha sogra e ao meu sogro.

Agradecimentos:

Agradeço a todos que tornaram este trabalho possível.

Agradeço à Samarco Mineração por todo apoio institucional e financeiro que foi fornecido.

Aos Professores Dr. Leandro Rocha Lemos e Roberto Parreiras Tavares pelo inestimável apoio, ensino e orientações.

Ao M. Sc. Engenheiro José Dimas de Arruda pelas valiosíssimas sugestões.

Aos Engenheiros e amigos: Dr. Denilson Araújo, M. Sc. Maurício Cota Fonseca, M. Sc. Gil Vilela Ribeiro Neto e M. Sc. Eduardo Sarcinelli.

A Univerisdade Federal de Minas Gerais pelo suporte.

A toda equipe da Samarco Mineração que me apoiou neste trabalho em especial aos profissionais: Gleidsson Martins dos Santos, Alexandre Mello dos Santos, Anderson Pedruzzi, Renato Zucoloto, Alvimar de Souza Correa, Welber Oliveira Fortunato, Silviano Ramos Jardim e Heidy de Oliveira Simões.

Ao Professor Dr. Marcelo Cardoso por todos os ensinamentos e amizade.

À minha esposa Araceli, minha mãe Myrthes, minha sogra Carmélia Poton Souza, ao meu sogro José Souza, ao Alex, Gaby, Dudu, a Eni, Marco Praes, Luiz Praes e Célio Augusto que ajudaram e muito de alguma forma, cada um a sua maneira.

Em especial ao meu falecido pai, Célio Cimini Praes, falecido em primeiro de maio de 2017, um das melhores pessoas que conheci até hoje, por seu apoio incondicional à educação das pessoas.

Sumário

1.	Intr	oduç	ão	1
2.	Obj	etivo	s	3
3.	Rev	visão I	Bibliográfica	4
3.1. Min			ério de Ferro	4
	3.2.	O P	rocesso de Pelotização	6
	3.2.	1.	Fluxograma do processo de pelotização	7
	3.2.	2.	Forno de grelha móvel	. 10
	3.2.	.3.	Aditivos e o efeito da temperatura quando e se combinados	. 17
	3.3.	Car	vão Mineral	. 22
	3.3.	1.	Cinética de reação	. 22
	3.3.	2.	Uso do Carvão Mineral na Pelotização de Minério de Ferro:	. 24
	3.3.	.3.	Temperatura de queima e dosagem de carvão combinados	. 28
	3.4.	Bio	massa	. 31
3.4.1. composid		1. nposie	Classificação do potencial energético dos combustíveis orgânicos quanto à ção química (relação atômica)	33
	3.4	2.	Temperatura de ignição e reatividade dos carvões	. 34
	3.5.	Piró	lise	. 35
3.5.1.		1.	Pirólise de eucalipto no setor siderúrgico Brasileiro	. 38
	3.6.	Uso 39	de carvão vegetal e biomassas nas áreas de pelotização, sinterização e siderurg	gia
4.	Ma	teriai	s e Métodos	. 47
	4.1.	Prep	paração das matérias-primas e combustíveis	. 49
	4.1.	1.	Pirólise e repirólise do carvão vegetal	. 52
	4.1.	2.	Moagens de carvão mineral, vegetal e vegetal repirolisado	. 53
	4.1.	.3.	Análise termogravimétrica e determinação do teor de voláteis	. 54
	4.2.	Elał	poração da mistura e produção de pelotas cruas em disco piloto	. 55
	4.3.	Que	ima de pelotas no forno piloto <i>pot grate</i>	. 58
	4.3.	1.	Panela	. 59
	4.3.	.2.	Sistema de controle	. 61
	4.4.	Ens	aios Físicos	. 62
	4.4.	1.	Tamboramento	. 62

	4.4.2.	Resistência à compressão a frio	63
5.	Resultade	os e Discussão	64
5	.1. Mat	érias-primas e Suas Aplicações na Mistura de Insumos e no Pelotamento	64
	5.1.1.	Pellet feed, Bentonita e Calcário	64
	5.1.2.	Carvões	66
	5.1.3.	Análise Termogravimétrica dos Carvões e os Seus Desempenhos no Pot Grate	273
5	.2. Prop	priedades Físicas e Químicas Obtidas nas Pelotas	76
	5.2.1.	Análises Químicas	77
	5.2.2.	Resistência à Compressão	79
	5.2.3.	Tamboramento e Abrasão	83
6.	Conclusõ	es	85
7.	Sugestõe	s de Trabalhos Futuros	87
8.	Referênc	ias Bibliográficas	87

Índice de Figuras:

Figura 3.1 - Processo de geotratamento do minério de ferro	5
Figura 3.2 - Processo de geosiderurgia do minério de ferro	6
Figura 3.3 – a) Micrografia de partículas geradas no moinho de bolas e b) Micrografia de	
partículas geradas na prensa de rolos	8
Figura 3.4 - Fluxograma de processo de Pelotização	. 10
Figura 3.5 – Seção transversal de um carro grelha	. 11
Figura 3.6 - Sistema típico de forno de grelha móvel	. 12
Figura 3.7 - Perfil de temperatura típico de um forno de grelha móvel para pelotização de	
minério de ferro	. 12
Figura 3.8 - Fluxo de gases no forno de pelotização	. 16
Figura 3.9 - Resultados de testes que evidenciam a influência do aumento do CaO e da	
temperatura no crescimento dos grãos de hematita (difusividade)	. 18
Figura 3.10 - Influência do percentual da dosagem de hidróxido de cálcio na pelota crua e seu	ı
impacto na resistência à compressão da pelota queimada	. 19
Figura 3.11 – Forno de grelha móvel, com a localização das posições de 1 a 7 dos	
monitoramentos de temperatura de queima	. 20
Figura 3.12 - Tratamento térmico em temperaturas constantes em teste de basicidade variávo	el
	. 21
Figura 3.13 - Evolução da resistência à compressão em função de influência basicidade	. 22
Figura 3.14 – Curva termogravimétrica de combustão para uma taxa de aquecimento de	
20K/min	. 23
Figura 3.15 - Resistência a compressão apresentada para diferentes dosagens de carvão mine	eral
antracito	. 26
Figura 3.16 – Microscopia de pelota queimada para três diferentes granulometrias de carvão	_
aumento 500X	. 27
Figura 3.17 – Microscopia de pelota queimada para três diferentes granulometrias de carvão	-
aumento 100x	. 27
Figura 3.18 - Forno de grelha móvel, com a localização das posições de 1 a 7 dos	
monitoramentos de temperatura de queima	. 28
Figura 3.19 – Perfis de temperatura para pré-queima e queima estabelecidos para teste de	
otimização de temperatura de queima de minério hematítico	. 29
Figura 3.20 – Percentual de hematita comparado ao de carbono na pelota verde	. 30
Figura 3.21 - Percentual de magnetita comparado ao de carbono na pelota verde	. 30
Figura 3.22 - Classificação de combustíveis sólidos pelas razões hidrogênio/carbono e	
oxigênio/carbono	. 33
Figura 3.23 - Desenvolvimento da pirólise em uma partícula de biomassa	. 36
Figura 3.24 - Esquema simplificado de uma planta de pirólise para produção de carvão	
pirolisado e bio-óleo	. 37
Figura 3.25 – Sistema de gaseificação para planta forno de pelotização rotativo	. 40
Figura 3.26 – Injeção de gás de síntese em forno de pelotização rotativo	. 41
Figura 3.27 – Microestruturas das pelotas para os três testes com diferentes composições do	S
combustíveis	. 43

Figura 3.28 – Comparação da produtividade e tempo de sinterização. Legenda CV, carvão	
vegetal e TM é o tamanho médio	45
Figura 4.1 – Metodologia simplificada dos testes de queima.	49
Figura 4.2 Combustíveis utilizados em cada teste de queima	51
Figura 4.3 - Dimensões da navícula	52
Figura 4.4 - a) Navícula sendo fechada e b) Pronta para ser inserida na mufla	53
Figura 4.5 - Moinho piloto utilizados nas moagens dos carvões	54
Figura 4.6 - Misturador Eirich modelo R-08W	57
Figura 4.7 - Disco piloto de pelotamento	58
Figura 4.8 - Vista geral do <i>pot grate</i>	59
Figura 4.9 - Panela vazia e tubos internos para posicionamento dos termopares de controle 6	50
Figura 4.10 - a) Panela sendo preparada para receber carga de pelota crua; b) Panela carregada	
de pelotas após a queima e fim do teste	50
Figura 4.11 - Pot grate piloto com todos os instrumentos e equipamentos principais, trata-se de	C
mesmo pot grate utilizado nos testes deste estudo	51
Figura 4.12 - Tambores rotativos utilizados para realização do ensaio de tamboramento	52
Figura 4.13 - Prato de distribuição e alimentação da prensa	53

Figura 5.1 - Distribuição granulométrica dos carvões utilizados nas sete misturas 69
Figura 5.2 - Comparação das granulometrias dos dois estudos de substituição de finos de carvão
mineral antracito por carvão vegetal, carvão vegetal repirolisado e o carvão de curtume de
couro
Figura 5.3 - Curva termogravimétrica percentual dos CM1, CV1 e CVRP1, utilizados nos testes
de 1 a 5
Figura 5.4 - Curva termogravimétrica percentual dos CM2, CV2 e CVRP2 utilizados nos testes
6 e 7
Figura 5.5 – Perfil de temperatura alcançado nos durante os sete testes de queima77
Figura 5.6 - Resistência à compressão média das amostras de pelotas queimadas dos sete testes
de queima
Figura 5. 7 - Comparativo dos percentuais de pelotas queimadas com resistência à compressão
inferior a 200kgf dos carvões vegetais deste estudo e o estudo com biomassa proveniente de
curtume de couro (CLR)
Figura 5.8 - Resultados médios de abrasão para amostras de pelotas queimadas dos sete testes
de queima

Índice de Tabelas:

Tabela III.1 - Principais Minérios de ferro e suas classes	4
Tabela III.2 - Influência basicidade.	21
Tabela III.3 – Análise química do carvão mineral utilizado no teste	25
Tabela III.4 - Os dois principais grupos de biomassa.	32
Tabela III.5 - Temperatura de ignição de alguns combustíveis	34
Tabela III.6 – Características das pelotas queimadas no teste com carvão de biomassa de	
curtume de couro (carvão de alto cromo)	44

Tabela V.1 - Parâmetros químicos do pellet feed utilizado nas misturas	64
Tabela V.2 - Propriedades químicas e físicas da bentonita e do calcário	65
Tabela V.3 – Dosagens dos insumos utilizadas nas misturas para a produção de pelotas	verdes
(base seca).	65
Tabela V.4 – Análise imediata, poder calorífico e teor de enxofre	66
Tabela V.5 - Carga térmica aplicada em cada teste e as respectivas variações	68
Tabela V.6 – Área superficial específica dos carvões utilizados nas misturas	70
Tabela V.7 - Participação percentual da contribuição energética nas misturas para a real	ização
dos testes de queima	72
Tabela V.8 – Temperatura máxima média atingida no leito durante os testes de queima.	
Tabela V.9 - Análises químicas das amostras coletadas de pelotas queimadas para os tes	tes de 1
a 7	78

Resumo

As indústrias de pelotização e sinterização de minério de ferro caracterizam-se por utilizar basicamente como combustíveis de processos: carvão mineral, coque, óleo combustível (derivado de petróleo) e gás natural. Apesar das crescentes pressões das sociedades em geral para a redução das emissões de gases de efeito estufa, derivados da queima de combustíveis fósseis, ainda não há restrição legal ao uso de combustíveis fósseis na indústria de minério de ferro brasileira (Conama, 2007).

O presente trabalho foi apoiado pela Samarco Mineração, pelotizadora de minério de ferro brasileira interessada em desenvolver tecnologias alternativas, ambientalmente menos poluentes, isto é, que apresentem uma emissão de CO_2 neutra e mais sustentável, para a substituição parcial de finos de carvão mineral antracito. Esta empresa utiliza nas usinas de pelotização como combustível de processo apenas carvão mineral (finos de antracito), coque, gás natural e óleo.

Neste trabalho realizaram-se testes de queima de pelotas de minério de ferro. O primeiro teste foi o padrão contendo somente carvão mineral (finos de antracito com teor de voláteis de 10,17%) e os testes seguintes com mistura binária de carvão mineral (finos de antracito com teor de voláteis, variando de 10,17% a 12,30%, dependendo do teste) e carvão vegetal (carvão de eucalipto com teor de voláteis variando de 9,37% a 25,98%, dependendo do teste), em forno piloto de pelotização tipo grelha móvel. Os testes tiveram como premissa substituir a porcentagem em massa equivalente do carbono fixo do carvão mineral, parcialmente, por quantidade equivalente de carbono fixo do carvão vegetal, especificado para cada teste em função do teor de voláteis. Dessa forma, mantendo o teor de carbono fixo da pelota crua em 1,0% em massa, considerando a base seca da mistura (minério de ferro, bentonita, calcário e carvão).

Foram comparadas as pelotas padrões (produzidas exclusivamente com os finos de carvão mineral antracito) com as pelotas produzidas com a mistura de finos de carvão mineral antracito e o carvão vegetal de eucalipto. A comparação restringiu-se às propriedades físicas das pelotas consideradas mais relevantes pela Samarco Mineração

S.A., isto é: resistência à compressão, tamboramento (retido em 6,3mm) e a abrasão (passante em 0,5mm).

Os resultados obtidos mostram que quando comparados ao padrão do teste, produzido apenas com finos de carvão mineral antracito, houve sucesso em substituir pelos menos 10,0% do carvão mineral (teor de voláteis de 10,17%) por carvão vegetal de eucalipto repirolizado (teor de voláteis de 11,14%), e de forma similar 7,5% do mesmo carvão, sendo substituído por carvão vegetal de eucalipto (teor de voláteis de 25,98%). Será necessária a realização dos ensaios metalúrgicos (inchamento, degradação térmica a baixa temperatura, redutibilidade e Propriedades da Redução sob a Carga) para confirmar a possível substituição parcial de finos de carvão mineral por carvão vegetal de eucalipto.

Palavras-chave: Finos de carvão mineral antracito, carvão vegetal de eucalipto, voláteis, CO₂, forno de grelha móvel.

Abstract

The pelletizing and sintering industries of iron ore utilize as main process fuels: coal, coke, fuel oil (from petroleum) and natural gas. Despite the growing pressure from societies in general to reduce greenhouse gas emissions from fossil fuel combustion, there is still no legal restriction concerning the usage of fossil fuels in the Brazilian iron ore industry (Conama, 2007).

This work was sponsored by Samarco Mineração, a Brazilian iron ore pelletizing producer, interested in developing alternatively, environmentally, and less polluting Technologies for its combustion process. Those would have a neutral and more sustainable CO_2 emission, for partial substitution of anthracite fines in bulk. The company has utilised only coal (anthracite fines in bulk), coke, natural gas and oil in its pelletizing plants as process fuel.

Tests were carried out to burn iron ore green pellets. The first test was the standard, utilizing only anthracite fines in bulk (10.17% of volatile content) and the following tests were realized with a dual mixture of anthracite fines in bulk (volatile content ranging from 10.17% to 12.3% %, according to each test) and charcoal (eucalyptus coal with volatile content varying from 9.37% to 25.98%, according to each test), in a laboratory scale travelling grate indurating machine. The tests had the target to replace a percentage by mass equivalent of the fixed carbon of the anthracite fines in bulk, partially, by the equivalent amount of fixed carbon of the charcoal for each test as a function of volatile content. Thus, keeping the fixed carbon content of the green pellets by 1.0% by mass, on the dry basis of the mixture (iron ore, bentonite, limestone and charcoal).

The burned pellets, with the dual mixture of fuels, were compared to the standard pellets (produced only with anthracite fines in bulk). The comparasion between pellets was restricted to the physical properties of pellets, those properties considered more important for Samarco Mineração S.A. are: crushing strength, tumble index (retained at 6.3mm) and abrasion (pass through at 0.5mm).

The results obtained show that when compared to the standard test, produced only with anthracite fines in bulk, there was success in replacing at least 10.0% of anthracite fines in bulk (volatile content of 10.17%), in percentage of fixed carbon, per charcoal from eucalyptus from charcoal repyrolysed (11.14% volatile content) and in a similar way 7.5% of the same anthracite fines in bulk, being replaced by eucalyptus from charcoal (volatile content of 25,98%). Metallurgical tests are necessary and should be carried (Swelling test, low-temperature disintegration test, reducibility and pressure drop) to confirm a partial substitution of anthracites in fines bulk per eucalyptus charcoal.

Key words: Anthracite fines in bulk, eucalyptus charcoal, volatile content, CO₂, travelling grate indurating machine.

1. Introdução

A siderurgia apresenta implicações negativas em termos de emissões de poluentes. No que tange ao consumo energético da indústria siderúrgica, é reportado um valor de, aproximadamente, 24 EJ/ano. Este valor representa 5% do consumo energético primário do planeta, correspondendo a aproximadamente 3 a 4% das emissões de CO₂ globais (Cahyono et al., 2015).

Comparando-se a emissão de CO_2 do processo de pelotização de minério de ferro com a emissão de CO_2 na cadeia de produção de aço, há uma diferença considerável. Por exemplo, na Samarco Mineração, a emissão da pelotização é de aproximadamente 0,092 kg CO_2 /kg de pelotas e finos (Samarco, 2014) comparado a 1,75 kg CO_2 /kg de aço na Usina de IJmuiden na Holanda (Tata, 2016).

Conforme relatório e estudo desenvolvido pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2013) a pelotização de minério de ferro foi responsável por 59% das emissões de CO₂ do setor mineral brasileiro durante o ano de 2013, excluindo a indústria do cimento e cal.

Em 2010, o Global CCS Institute reportou, para o setor siderúrgico mundial, uma emissão de CO_2 de 2500 Mt., para uma produção de 1,5 bilhões de toneladas de aço.

Devido à poluição gerada pela emissão de CO_2 durante o processo de pelotização de minério de ferro, desenvolveram-se pesquisas tecnológicas no Brasil para o uso de carvão vegetal ou biomassa na pelotização de minério de ferro. Os possíveis ganhos com o uso de carvão vegetal são:

- Redução das emissões de CO₂ por tonelada de pelotas produzidas;
- Aumento da concorrência em relação ao carvão mineral antracito na indústria de pelotização de minério de ferro, em função do desenvolvimento

técnico de um combustível alternativo a esse, que ainda não tem aplicação nesta indústria;

- O carvão vegetal pode representar um ganho em termos de licença social (SBC, 2013) para a mineração de ferro, em especial a pelotização, em função de possível distribuição de renda, geração de empregos, substituição de importações de carvão mineral por produção local e desenvolvimento tecnológico. Em Minas Gerais, para a produção de 8.732.920m³ de carvão vegetal destinados à siderurgia, foram gerados 60.840 empregos (SINDIFER, 2014). Além disso, há oportunidade de um aumento de renda do produtor rural, em função do elevado retorno financeiro do plantio de eucalipto para produção de carvão vegetal, quando comparado às demais alternativas agrícolas (Ipê Projetos, 2014 e Praes et al., 2015).
- O plantio, em grande escala de eucalipto através de fomento agrícola, recupera áreas degradadas, traz o benefício ambiental das florestas e diminui a pressão por derrubada de matas nativas e abertura de novas áreas para atividades agrícolas (Silva, 2005).

Em busca destes beneficios, este estudo tem como foco abordar exclusivamente a substituição parcial de carvão mineral (finos de antracito com teor de voláteis variando entre 10,17% e 12,30%) na pelota crua por diferentes carvões vegetais de eucalipto com diferentes teores de voláteis (variando entre 9,37% e 25,98%). Os resultados deste estudo foram, exclusivamente, uma avaliação das propriedades físicas (resistência à compressão, degradação mecânica, ensaios de tamboramento/abrasão) das pelotas após a queima pela mistura dos dois combustíveis: finos de carvão mineral antracito e carvão vegetal de eucalipto.

2. Objetivos

Objetivo Geral

O estudo teve como objetivo avaliar a substituição parcial dos finos de carvão mineral antracito (teor de voláteis variando entre 10,17% e 12,30%) por carvão vegetal (teor de voláteis variando entre 9,37% e 25,98%), no processo de pelotização de minério de ferro em forno de grelha móvel em laboratório piloto.

Objetivos Específicos

 Estimar um limite máximo de carvão vegetal que possa ser adicionado à pelota crua em substituição aos finos de carvão mineral antracito;

• Determinar o Poder Calorífico Inferior (PCI), curva termogravimétrica, teor de voláteis, e granulometria para o uso de carvão vegetal no processo de pelotização de minério de ferro.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Minério de Ferro

O ferro é o quinto elemento químico mais abundante da crosta terrestre. A percentagem presente é de aproximadamente 5% (Pomerol et al., 2013) e ocorre como constituinte majoritário ou minoritário em todas as classes minerais (Chemale et al., 2013). Pela sua abundância, o minério de ferro com valor econômico está distribuído por todo o planeta, sendo encontrado e produzido em escala comercial nos cinco continentes.

Existem classes minerais restritas que apresentam maiores teores de ferro e por isto apresentam maior viabilidade econômica. A Tabela III.1 mostra essas classes.

Classe	Nome mineralógico	Composição química do mineral puro	Teor de Fe (%)
	Magnetita	Fe ₃ O ₄	72,40
Óxidos	Hematita	Fe ₂ O ₃	69,90
OAROS		HFeO ₂ – Goethita	62,80
		FeO(OH) – Lepidocrocita	62,85
Carbonatos	Siderita	FeCO ₃	48,20
Sulfetos	Pirita	FeS ₂	46,50
Sunteros	Pirrotita	FeS	63,60
	Fayalita	$\operatorname{Fe}^{2+}_{2}(\operatorname{SiO}_{4})$	54,81
~ 11	Laihunite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}(SiO_{4})_{2}$	47,64
Silicatos	Greenalita	$Fe^{2+}_{2,3}Fe^{3+}_{0,5}Si_{2,2}O_5(OH)_{3,3}$	44,14
	Grunerita	$Fe^{2+}_{7}(Si_8O_{22})(OH)_2$	39,03
	Fe-antofilita	$Fe^{2+}_{7}(Si_8O_{22})(OH)_2$	39,03

Tabela III.1 - Principais Minérios de ferro e suas classes (Chemale et al., 2013).

A enorme gama de minerais de ferro, suas composições, as gêneses e as características dos minérios, são a base para a definição de qual será a geometalurgia do minério de ferro. Geometalurgia é uma ferramenta multidisciplinar que integra informações geológicas, de mineração, metalúrgicas, ambientais e econômicas, com o objetivo de tornar a operação mineral a mais produtiva possível (Rocha et al., 2015).

Com o objetivo de se facilitar o uso da geometalurgia, essa metodologia é dividida em geotratamento e geosiderurgia. O geotratamento está relacionado diretamente ao processo de mineração: depósito, extração, tratamento e transporte. A geosiderurgia esta relacionada aos processos de: aglomeração (pelotização e sinterização), redução (altoforno, reator de redução direta, forno elétrico) e refino (conversor com oxigênio – *basic oxygen steelmaking*, dessulfuração, desfosforação, desoxidação, desgaseificação e descarburação) (Rocha et al., 2015).

No processo de geotratamento mineral, apresentado na figura 3.1, os equipamentos e processos são projetados para explorar as diferentes características das rochas. Algumas destas características estudadas e diretamente correlacionadas ao geotratamento mineral são: minerais que constituem a rocha, tamanho dos cristais, arranjo estrutural, textura e forma, grau de liberação, porosidade, distribuição granulométrica, índices de moabilidade, processos de concentração e, dependendo da mineralogia, é possível prever o comportamento físico-químico da superfície mineral (impactos em flotação, espessamento e tratamento da água, quando aplicável).





O entendimento geometalúrgico de uma mina permite a conexão com as características metalúrgicas das pelotas e do sinter a serem produzidas. Minerais porosos, tais como martitas e goethitas, favorecem processos de redução dos produtos (pelotas). Por outro lado a qualidade do acabamento de pelotas (superfícies lisas e menos geradoras de finos no transporte) medidas pelo tamboramento, é fortemente afetada pela maior ou menor quantidade destas martitas e goethitas. Minérios ricos destes minerais exigem maior carga térmica no processo de pelotização, fazendo com que as pelotas produzidas sofram estresse térmico mais acentuado que aquelas ricas em hematita especular. Esses são apenas alguns dos impactos do depósito mineral na siderurgia, isto é, do processo da geosiderurgia apresentado na Figura 3.2 (Rocha et al., 2015).



Figura 3.2 - Processo de geosiderurgia do minério de ferro (Caporali et al. 1998, apud Rocha et al. 2015).

3.2. O Processo de Pelotização

As pelotas são esferas rígidas produzidas a partir de minerais de ferro concentrados, de diferentes composições mineralógicas e químicas, sendo suas propriedades mais importantes (Meyer, 1980):

 Distribuição de tamanho uniforme em uma faixa granulométrica principal de 8 – 18 mm;

- Porosidade de 25 30%;
- Elevado teor de ferro (maior que 63,0%);
- Resistência mecânica alta e uniforme;

• Baixa tendência de degradação por abrasão e com o mínimo de desintegração da pelota ou perda de resistência durante o transporte;

• Boa resistência mecânica mesmo sobre estresse térmico e atmosfera redutora.

Em relação ao processo, a produção de pelotas depende de três estágios (Meyer, 1980):

- Preparação das matérias-primas;
- Fabricação das pelotas verdes;
- Endurecimento das pelotas verdes.

3.2.1. Fluxograma do processo de pelotização

Os dois processos mais relevantes para a aglomeração de minérios de ferro são: a sinterização e a pelotização. O que determina se o minério de ferro é tratado por um processo ou pelo outro é a granulometria da alimentação. Na pelotização, utiliza-se um minério com granulometria entre 0,150mm e 0,037mm enquanto na sinterização uma granulometria entre 6,35mm a 0,150mm.

As principais etapas do processo de pelotização são apresentadas a seguir:

- Torre gravimétrica e espessamento: quando o minério é transportado via mineroduto e chega como polpa à usina de pelotização. O concentrado de minério é recebido na torre gravimétrica e espessado para aumentar o teor de sólidos na descarga (*underflow*) do espessador. Caso o minério chegue por via ferroviária ele pode ser encaminhado diretamente à moagem, prensagem de rolos ou ainda ser enviado para o pátio de armazenamento anterior a mistura, pois chega despolpado.
- Filtragem: separação de sólidos contidos provenientes da descarga do espessamento. Os sólidos em suspensão são separados através de um meio

filtrante – poroso – que retém os sólidos e permite a percolação da fase líquida (Ribeiro, 2016);

Prensagem de rolos: etapa opcional, considerada uma opção tecnológica moderna na pelotização de minério de ferro. O *pellet feed* produzido na concentração mineral, quando se utiliza a moagem de bolas, gera material com geometria e granulometria conforme Figura 3.3a, enquanto se utilizada a prensagem de rolos, gera um material conforme a Figura 3.3b. Na moagem de bolas, os grãos do minério apresentam bordas afiadas, enquanto que na prensagem de rolos o material apresenta uma forma mais regular. Por isso, a prensagem de rolos favorece a formação de pelotas cruas mais resistentes, com melhor acabamento superficial e menor porosidade, em relação ao processo realizado por moinho de bolas. Outras vantagens da prensa de rolos em relação ao moinho de bolas são: redução do consumo energético na concentração mineral, redução da umidade do *pellet feed* proveniente da filtragem e aumento da densidade aparente das pelotas cruas e queimadas (Fonseca, 2004).



Figura 3.3 – a) Micrografia de partículas geradas no moinho de bolas e b) Micrografia de partículas geradas na prensa de rolos (Fosenca, 2004).

Preparação de matérias primas e mistura: realização da moagem de carvão e calcário, recebimento e armazenamento de aglomerante orgânico ou inorgânico. Estes materiais são dosados em conjunto com o *pellet feed*, proveniente da prensagem de rolos ou da filtragem (no caso da moagem de bolas, esta é a úmido, por isso é necessário filtrar o material antes da

mistura). Após a homogeneização adequada, o produto da mistura é disponibilizado para a etapa de pelotamento;

- Pelotamento: aglomeração do minério de ferro junto aos aditivos. A mistura
 é alimentada nos discos pelotizadores onde se formam as pelotas cruas
 (verdes). É uma das etapas mais importantes do processo de pelotização e a
 mais influenciada pela granulometria e formato do minério produzido na
 prensagem de rolos ou na moagem de bolas. As pelotas são produzidas com
 a granulometria adequada e resistência mecânica suficiente para suportar o
 transporte entre a área de pelotamento e o forno de endurecimento de pelotas
 (Fonseca, 2004);
- Forno de endurecimento: é onde as reações acontecem em função das elevadas temperaturas. Um sistema de transporte semelhante a uma esteira metálica transporta a carga de pelotas cruas através das regiões do forno com suas diferentes temperaturas. É retirada toda a umidade da pelota crua e em sequência desenvolvem-se as reações exotérmicas e endotérmicas características desse processo, com o objetivo de produzir pelotas com resistência adequada para transporte e suportar o processamento metalúrgico até as usinas siderúrgicas que serão destinadas e processadas. Essas pelotas quando prontas devem sofrer a mínima degradação possível, isto é manter a qualidade (propriedades físicas e metalúrgicas) adquiridas no forno após o embarque.

Essas etapas estão representadas resumidamente na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Fluxograma de processo de Pelotização (adaptado da Outotec, 2007).

3.2.2. Forno de grelha móvel

Com o objetivo de conferir alta resistência mecânica e propriedades metalúrgicas (inchamento, degradação térmica a baixa temperatura, redutibilidade e delta P – perda de carga através do leito) adequadas às pelotas cruas, estas são submetidas a um processo de tratamento térmico em fornos de grelha móvel (com recirculação dos gases quentes), com o objetivo de sinterizá-las em temperaturas máximas de 1350°C (Meyer, 1980). Este processo ocorre em etapas sequenciais, que são a secagem, pré-queima, queima, pós queima e resfriamento.

Os equipamentos periféricos do sistema do forno de grelha móvel dispõem de um sistema de classificação granulométrico de rolos que transfere as pelotas cruas para o início da grelha móvel e estas são transportadas para as regiões do forno, que serão detalhados posteriormente.

Os carros grelhas móvel (sistema composto dos *pallet cars*), Figura 3.5, pertencentes ao forno de grelha móvel, formam uma esteira metálica com o fundo revestido de barras de grelha móvel e com paredes laterais de aço refratário. Sobre este fundo e nas laterais são adicionadas uma camada de forramento (a espessura depende da capacidade do forno) de pelotas queimadas que tem função de proteção da estrutura de aço dos carros grelhas. As pelotas cruas são, então, colocadas em cima da camada de fundo, formando uma camada de alimentação com espessura que pode ocupar todo o volume do sistema transportador (Yamaguchi et al., 2010).



Figura 3.5 – Seção transversal de um carro grelha (Yamaguchi et al., 2010).

A Figura 3.6 mostra um forno de grelha móvel e a Figura 3.7 mostra um perfil típico de temperatura de um forno de grelha móvel.



Figura 3.6 - Sistema típico de forno de grelha móvel (Yamaguchi et al., 2010).



Figura 3.7 - Perfil de temperatura típico de um forno de grelha móvel para pelotização de minério de ferro (adaptado de Outotec, 2007).

Secagem

As pelotas cruas são alimentadas na secagem com umidade entre 10 e 12%, estando na temperatura ambiente. A etapa de secagem é dividida em duas partes: uma primeira região com fluxo de gás quente ascendente, seguido de uma segunda região onde o gás inverte o sentido para um fluxo descendente. Tanto na secagem ascendente quanto na descendente as pelotas são expostas a um fluxo gasoso entre 300 e 350°C.

Nesta etapa, as pelotas devem perder todo o conteúdo de água livre presente (que não está ligada quimicamente), a integridade física das pelotas precisa ser preservada para manter a qualidade do produto, resistindo às tensões oriundas da evaporação da água contida nos poros internamente, e resistir a toda carga de pressões dinâmicas e estáticas do processo (Meyer, 1980).

As equações 3.1 a 3.4 mostram as principais reações que ocorrem na fase de secagem (Wendling, 2006). As reações que terminam acima de 400°C, finalizam-se na fase da pré-queima.

140 - 500°C	$2FeO(OH) = Fe_2O_3 + H_2O$ (vapor)	(3.1)
-------------	-------------------------------------	-------

300 - 400°C	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$ (vapor)	(3.2)

200 - 300°C $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O (vapor)$ (3.3)

100°C H_2O (líquida) = H_2O (vapor) (3.4)

A desidroxilação da goethita (FeO(OH)), que tem início na secagem, ocorre em ampla faixa de temperaturas ($140 - 500^{\circ}$ C), dependendo da natureza do composto, sua cristalinidade, grau de substituição isomórfica e de impurezas químicas (Leonel, 2011).

Se o calor fornecido na secagem for acima do necessário e rapidamente ocorrer formação de vapor, haverá formação de trincas e/ou mesmo crepitação, com explosão da pelota (Meyer 1980).

Pré-queima

Na pré-queima, o leito de material é exposto ao fluxo descendente de gases entre 500 e 900°C. As temperaturas iniciais e finais do leito são de aproximadamente 350°C e 1200°C respectivamente. As reações que terminam acima de 1200°C, finalizam-se na fase de queima.

Durante o aquecimento progressivo, que é feito em condições de atmosfera oxidante, a magnetita (quando presente) oxida-se para hematita em uma conversão simultânea da magnetita cúbica de face centrada para a estrutura cristalina hexagonal da hematita. As principais reações desta etapa são (Wendling, 2006):

400 -	500°C	MgCO ₃	= MgO + CO ₂ (gás)	(3.5	5)
		1) 2		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

$300 - 400^{\circ}C$ $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O (vapor)$ (3)	3.6	5)
--	-----	---	---

800 - 1000°C $CaCO_3 = CaO + CO_2 (gás)$ (3.7)

 $300 - 1150^{\circ}\text{C}$ $2\text{Fe}_{3}\text{O}_{4} + 1/2\text{O}_{2} = 3\text{Fe}_{2}\text{O}_{3}$ (3.8)

Reações de escorificação (900 – 1400°C), com formação de ferritos, silicatos e fayalitas iniciam nesta etapa, conforme as seguintes reações (Wendling, 2006):

900 - 1400°C $CaO + Fe_2O_3 = CaO. Fe_2O_3$	(3.9))
---	-------	---

- 900 1400°C $MgO + Fe_2O_3 = MgO.Fe_2O_3$ (3.10)
- 900 1400°C $2CaO + SiO_2 = 2CaO.SiO_2$ (3.11)

900 - 1400°C
$$3SiO_2 + 2Fe_3O_4 + 2CO = 3(2FeO.SiO_2) + CO_2$$
 (3.12)

Queima (1200 a 1350°C)

Nesta etapa estão presentes os sistemas queimadores que utilizam óleo ou gás natural e os gases provenientes do resfriamento primário, que estão em temperatura próxima de 1000°C, para combustão. Os queimadores fazem com que a temperatura do leito de pelotas aumente de 1200°C para 1350°C.

Durante a etapa de queima, o cálcio reage com a hematita em uma formação simultânea de diferentes cálcio-ferritas que substancialmente aceleram o crescimento do cristal em temperaturas acima de 1250°C (Meyer, 1980).

A injeção de gás ou óleo e a adição de combustível sólido à pelota crua é função da qualidade do produto. A adição de combustível sólido é definida por teste em forno piloto ou dispositivo de teste de queima acoplado na grelha móvel.

A condição de queima ideal é aquela que favorece o crescimento de grãos de hematita: o minério de ferro esta na granulometria adequada, apresenta o maior teor de CaO possível e com maior tempo de permanência em temperaturas na ordem de 1300°C, apresentando assim maior eficiência na obtenção de pelotas produzidas com qualidade significativa, traduzindo em maior resistência a compressão a frio da pelota queimada (Fonseca, 2004).

O endurecimento de minerais hematíticos e o seu aumento de resistência à compressão na pelotização, ocorre através do efeito de crescimento de cristal de hematita e sua recristalização. Este crescimento é medido em temperaturas acima de 1200°C. Entre 1200 e 1300°C não ocorre qualquer ligação entre os grãos de minérios. Somente em temperaturas acima de 1300°C começam a ocorrer o aparecimento das primeiras pontes cristalinas. Através de um aquecimento constante ocorre recristalização, em temperatura máxima de 1350°C (Meyer, 1980).

Um crescimento maior dos cristais, que geraria maior resistência à compressão, obtida em temperaturas mais altas não ocorre. Em temperaturas acima de 1350°C, a hematita começa a se dissociar em magnetita e oxigênio, resultando em um enfraquecimento da resistência a compressão das pelotas (Meyer, 1980).

Resfriamento das pelotas

Após a etapa de queima, o leito de pelotas está em temperaturas da ordem de 1350°C. Torna-se necessário realizar o resfriamento por duas razões: a) recuperar a energia térmica contida nas pelotas e b) resfriar as pelotas sem danificar as novas estruturas cristalinas e escorificadas produzidas durante a queima.

O ar do resfriamento é soprado à temperatura ambiente, por um ventilador de baixo da cinta metálica, que compõe a grelha móvel, para cima, atravessando toda a camada de pelotas queimadas (fluxo de ar ascendente). Isto ocorre na região compreendida após a queima e anterior ao início da descarga das pelotas queimadas, também chamadas de resfriamento primário e secundário (ou ainda primeiro e segundo resfriamento).

O ar passa então pelo leito de pelotas retirando o calor das mesmas por convecção térmica, absorvendo parcela expressiva do calor. Posteriormente, o ar do primeiro resfriamento atinge temperaturas da ordem de 1000°C, e no segundo resfriamento o ar soprado incide sobre pelotas já parcialmente resfriadas e com menor temperatura, desta forma o ar de resfriamento que atravessa as pelotas atinge temperaturas menores, na ordem de 400°C. O fluxo de gases deste processo é mostrado na Figura 3.8.



Figura 3.8 - Fluxo de gases no forno de pelotização (Otaviano, 2003).

Assim, o resfriamento é dimensionado em função da temperatura que se busca nas pelotas queimadas, isto é, uma redução de temperatura do leito procedente da zona de queima para aproximadamente 100°C ou menos. Desta forma permitindo que as pelotas tenham uma temperatura adequada para o transporte através de correias transportadoras e empilhamento nos pátios de estocagem (Fonseca, 2004).

Logo após a passagem do ar do resfriamento primário pelo leito de pelotas, ele esta disponível e com energia térmica acumulada, para ser sugado para as câmaras de combustão e, posteriormente, percolar a camada de pelotas na pré-queima e queima no sentido descendente. O ar do resfriamento secundário é diretamente sugado por um exaustor que após a passagem pelo mesmo, sopra o ar com calor na secagem ascendente, de baixo para cima, conforme mostrado na figura 3.8.

3.2.3. Aditivos e o efeito da temperatura quando e se combinados

A bentonita, um aditivo de origem mineral, é o aglomerante mais utilizado no processo de pelotização de minério de ferro. Este insumo facilita o pelotamento do concentrado de minério de ferro, melhorando a resistência à compressão tanto da pelota seca quanto da pelota úmida. Permite um melhor controle de umidade e faz com que a carga de material resista aos choques térmicos da etapa de secagem (Wendling, 2006).

O calcário é um importante aditivo na pelotização, por ser uma fonte de óxido de cálcio (CaO). Este composto tem sua importância pelo fato de ser um dos influenciadores da resistência à compressão de pelotas de minério de ferro, em que esta aumenta com a dosagem de CaO. Este aumento tende a fazer com que os cristais de hematita cresçam mais rapidamente nas temperaturas de queima, quando comparados aos mesmos *pellet feeds* isentos de CaO, favorecendo o aumento da estrutura cristalina de ferro da pelota queimada (que gera maior resistência à compressão). O CaO reage com a hematita e com a sílica, formando fase escorificadas fundidas (a partir de 1250°C), isto é, ele reduz o ponto de fusão da mistura (Fe₂O₃, SiO₂ e CaO) (Fonseca, 2004).

A Figura 3.9 mostra que o aumento do teor de CaO e da temperatura na região de queima, aplicados na pelota de minério de ferro, resulta em maior crescimento dos grãos de hematita (forma estável do ferro a partir de 1150°C). Isto é relacionado com o aumento da difusão atômica (aumento da temperatura) e com o favorecimento da transferência de massa (com o aumento da concentração do soluto CaO em uma fase líquida). Neste sentido, a adição de CaO, conforme a Lei de Fick, equação 3.13, aumenta o fluxo molar na direção dos interstícios dos minerais, levando ao crescimento dos grãos de hematita. Uma maior temperatura favorecerá a mobilidade do CaO dentro da estrutura cristalina da hematita. Ainda em relação ao impacto do calcário no crescimento dos grãos e formação de pontes de material escorificado.



Figura 3.9 - Resultados de testes que evidenciam a influência do aumento do CaO e da temperatura no crescimento dos grãos de hematita (difusividade) (Fonseca, 2004).

A difusividade de Fick pode ser expressa como (Incropera, 2014):

$$J_{A,Z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \tag{3.13}$$

Onde:

• J_{A,Z} = fluxo molar do CaO na direção z;

- D_{AB} = Coeficiente de difusão para o CaO na pelota (é função da temperatura);
- $(dC_A / dz) =$ gradiente de concentração de CaO na direção z.

Meyer (1980) apresentou na Figura 3.10 que a variação da dosagem de hidróxido de cálcio (fornecedor de CaO) de 0 - 7% na pelota crua, proporciona ganhos em termos de aumento da resistência a compressão na pelota queimada. A figura mostra que quanto maior a adição, maior é a resistência final da pelota queimada.



Figura 3.10 - Influência do percentual da dosagem de hidróxido de cálcio na pelota crua e seu impacto na resistência à compressão da pelota queimada (Meyer, 1980).

Umadevi et al. (2011) mostraram que em testes de queima em forno de grelha móvel para as pelotas da JSW Steel, variando-se a basicidade binária (%CaO/%SiO₂) de 0,08 a 1,15 (bentonita em 0,7% na mistura) houve um ganho de resistência a compressão, de 176 kgf/pelota e 264 kgf/pelota, respectivamente; e o índice de tamboramento variou de 93,15% a 95,38%, respectivamente.

Foram realizadas quatro misturas com adição constante de lama do Processo Corex da JSW Steel (rota alternativa de produção de ferro gusa) e bentonita. Variou-se a adição de calcário nos seguintes valores 0%, 2,00%, 5,50% e 7,70% (basicidade variando de 0,08 a 1,15), sendo a adição de minério de ferro inversamente proporcional

à adição de calcário. Logo após, foram preparados quatro tipos de pelotas (quatro misturas) cruas, sendo disponibilizados 20 kg do material dentro de um cesto retangular de aço inox com 500 mm de comprimento. O dispositivo foi posicionado entre a camada de forramento e abaixo do leito de pelotas cruas para queima no forno de grelha móvel. Desta forma, este cesto percorreu o forno de grelha móvel por completo, recebendo assim o devido tratamento térmico.

A Figura 3.11 mostra o forno de Umadevi et al. (2011). Trata-se de um típico forno de grelha móvel conforme já apresentado neste estudo e os números de 1 a 7 são as posições que têm as temperaturas monitoradas, para a queima, durante o teste de variação de basicidade.



Figura 3.11 – Forno de grelha móvel, com a localização das posições de 1 a 7 dos monitoramentos de temperatura de queima (adaptado de Umadevi et al., 2011).

Cada uma das quatro misturas foi submetida à queima no forno de grelha móvel da JSW Steel, passando pelas sete posições demarcadas dentro do forno, já apresentadas na Figura 3.11. O perfil térmico é apresentado na Figura 3.12. A posição de número um corresponde a uma posição do início do monitoramento, estando localizada na préqueima, passando por todas as posições até a temperatura sete no final da região de queima.



Figura 3.12 – Tratamento térmico em temperaturas constantes em teste de basicidade variável (Umadevi et al., 2011).

A análise química das pelotas queimadas nos quatro testes é apresentada na Tabela III.2:

Descrição	Calcário, % em massa				
	0,00	2,00	5,50	7,80	
Fe, % massa	64,50	63,13	62,26	60,25	
FeO, % massa	0,27	0,45	0,42	0,46	
Al ₂ O ₃ , % massa	2,66	2,73	2,90	3,02	
SiO _{2,} % massa	3,50	3,96	4,10	4,50	
CaO, % massa	0,65	1,30	3,20	5,17	
MgO, % massa	0,38	0,42	0,45	0,52	
CaO/SiO ₂ (B ₂)	0,08	0,33	0,78	1,15	

Tabela III.2 - Influência basicidade (Umadevi et al., 2011).

A Figura 3.13 mostra a evolução da resistência a compressão, em relação ao aumento da basicidade (relação CaO/SiO₂). A partir da basicidade de 0,33, o ganho de

resistência foi nítido da 2° mistura em diante, evidenciando a importância de se conhecer o teor ótimo de adição de CaO dentro de uma pelota.



Figura 3.13 - Evolução da resistência à compressão em função de influência basicidade (Umadevi et al., 2011).

3.3. Carvão Mineral

3.3.1. Cinética de reação

A combustão da biomassa é mais rápida quando comparada ao carvão mineral. Os fundamentos no processo de cinética de combustão de carvão, biomassa e as suas misturas são importantes parâmetros para o projeto adequado de sistemas de combustão com alta eficiência (Wang et al., 2014).

Os fundamentos de cinética de combustão são: energia de ativação, dimensão das partículas, teor de umidade, teor de carbono fixo, cinzas, materiais voláteis, taxa de aquecimento, demais parâmetros estruturais (área superficial, comprimento do poro e porosidade do sólido) e a fração de reação do processo de combustão. A mais popular e simples técnica para estudar a cinética de combustão é o método da análise termogravimétrica (Wang et al., 2014).
Figura 3.14 mostra análise termogravimétrica А а da fração de conversão/combustão de dois diferentes combustíveis e/ou suas misturas a uma taxa de aquecimento de 20K/minuto, sendo HL carvão antracito e BI biomassa de madeira de pinheiro. Pode ser observado nesta curva que a adição biomassa (BI) ao carvão antracito (HL) leva à formação de duas regiões de combustão (regiões distintas de queima: primeira queima da biomassa em temperatura mais baixa e posteriormente queima do coque em temperatura mais alta), exceto para a curva BI 75% / HL 25%, a qual predomina os efeitos da queima da biomassa. Na mistura de biomassa com carvão antracito e na biomassa pura, a primeira decomposição corresponde à combustão dos voláteis da biomassa na faixa de temperatura entre 523 e 623K. Já a segunda combustão corresponde à queima do carbono contido principalmente no carvão e na biomassa ocorrendo na faixa entre 750 e 850°C.



Figura 3.14 – Curva termogravimétrica de combustão para uma taxa de aquecimento de 20K/min (Wang et al., 2014).

A fração de conversão é definida por (Wang et al., 2014):

$$\alpha = \frac{(M - m_t)}{(M - m_\infty)} \tag{3.14}$$

Onde:

- M = Massa inicial da amostra;
- $m_t = Massa da amostra no tempo t;$
- $m_{\infty} =$ Massa residual da amostra ao fim da reação.

Considerando apenas a carga térmica para o processo de pelotização, aproximadamente 40% da energia consumida é fornecida pelo carvão mineral, adicionado à pelota crua, daí a importância em se entender melhor a cinética de queima dos combustíveis da pelotização (Outotec, 2009).

A carga térmica em relação à energia disponibilizada por um combustível orgânico sólido na mistura é definida como carga térmica por unidade de massa da mistura seca (CTUMS) (Outotec, 2009):

$$CTUMS = \frac{m_c.PCI_c}{m_{ms}}$$
(3.15)

Onde:

- m_c = massa do combustível sólido utilizado;
- PCI_c = poder calorífico inferior do combustível utilizado;
- m_{ms} = massa da mistura seca que será utilizada no pelotamento do minério de ferro.

3.3.2. Uso do Carvão Mineral na Pelotização de Minério de Ferro:

O carvão mineral é um dos principais insumos da pelotização de minério de ferro, porém seu uso é recente. Wendling (2006) apresentou que a adição de carvão em pelotas teve inicio nos anos 1990, com a guerra do Golfo e a crise do petróleo, e encontrando várias vantagens para o uso do carvão mineral na pelota crua:

• Queima homogênea através do melhor aproveitamento da energia do combustível que fica distribuído por igual na pelota;

• Aumento na produtividade da grelha, também devido à maior facilidade da queima pela distribuição homogênea do combustível no interior da pelota;

 Melhora na qualidade física das pelotas em relação à compressão e abrasão;

• Melhora na qualidade metalúrgica das pelotas.

Fonseca et al. (2009) priorizaram o aumento da dosagem de carvão mineral dentro da pelota crua, como mostrado na Tabela III.3, partindo de uma amostra padrão até um incremento máximo de combustível em 37,5%, pelos seguintes motivos:

- Reduzir o consumo do óleo combustível derivado do petróleo por outro combustível mais barato;
- Realizar uma distribuição térmica mais homogênea possível no leito de pelotas.

Tabela III.3 – Análise química do carvão mineral utilizado no teste (Fonseca et al., 2009).

Carbono Fixo (C _f)	Cinzas (C)	M. Voláteis (MV)	Total C _f +C + MV	S*	РСІ	
70%	18,2%	11,8%	100	1,3%	6300 kcal/kg	
Cinzas	FeT	FeO	MgO	SiO ₂	CaO	Al_2O_3
	3,0%	4,3%	4,7%	37,1%	11,3%	23,9%

*O enxofre no ensaio de perda ao fogo é liberado na forma gasosa, em SO₂ e SO₃.

Este estudo mostra que as pelotas tem um limite máximo permitido de carvão antracito conforme resultado da resistência a compressão apresentada na Figura 3.15. O carvão em excesso favorece o crescimento de grãos de minério, aumentando as tensões internas e favorecendo a formação de trincas, que podem contribuir para degradação do produto durante o manuseio e deslocamento (Fonseca et al., 2009).



Figura 3.15 - Resistência a compressão apresentada para diferentes dosagens de carvão mineral antracito (Fonseca et al., 2009).

Boechat et al. (2011) apresentaram a influência da granulometria do carvão na qualidade da pelota queimada. Partículas grosseiras de combustível não proporcionam uma mistura homogênea. Dessa forma, pode ocorrer uma queima local e intensa levando a formação de magnetita, que nesse caso, não acontece para partículas mais finas.

O aumento da granulometria do carvão faz com que ele se concentre no centro da pelota, aumentando o aporte térmico (localmente) e facilitando a formação de magnetita, fazendo com que a estrutura vítrea durante o resfriamento impeça a reoxidação. Isto pode ser verificado pelo aumento do teor de magnetita, conforme Figura 3.16, em que as pelotas foram preparadas para análise da seção polida e tiveram um aumento de 500 vezes em relação ao tamanho normal. Nesta, estão presentes os carvões médio e grosso, independente da distribuição granulométrica do calcário. Nesse caso foi testado o mesmo calcário, porém variou-se o tamanho do carvão para as três diferentes faixas de tamanho: carvão fino, carvão médio e carvão grosseiro, com os passantes em 44µm em 72,0%, 56,0% e 42,5% respectivamente (Boechat et al., 2011).



Figura 3.16 – Microscopia de pelota queimada para três diferentes granulometrias de carvão – aumento 500X (Boechat et al., 2011).

Para as mesmas pelotas, porém com um aumento menor para a seção polida, desta vez 100 vezes em relação ao tamanho normal, é possível verificar uma tendência de aumento do tamanho dos poros quando são utilizados carvões mais grosseiros conforme Figura 3.17 (Boechat et al., 2011).



Figura 3.17 – Microscopia de pelota queimada para três diferentes granulometrias de carvão – aumento 100x (Boechat et al., 2011).

Bailon et al. (2011) avaliaram a influência da granulometria do carvão mineral na resistência a compressão de pelotas de minério de ferro. Em seu estudo foram avaliadas pelotas queimadas que tiveram dosagem de 1,0% de carbono fixo na pelota verde, e foi utilizado um carvão mineral com as granulometrias do material passante em 44µm de 73% e 39%. A pelota produzida com carvão de menor granulometria apresentou uma resistência à compressão 20% maior do que a pelota produzida com o mesmo minério, porém com o carvão de granulometria maior.

3.3.3. Temperatura de queima e dosagem de carvão combinados

A JSW Steel buscou aperfeiçoar seu processo de queima da pelotização de minério de ferro, através de um teste de otimização da temperatura de queima de minério hematítico e dosagem de carbono. Neste teste a adição de carbono na pelota crua foi variada de 0,90% a 1,50% e a temperatura de queima de 1230°C a 1320°C (Umadevi et al., 2013).

Foram realizadas 8 diferentes misturas, variando-se o teor de carbono através da variação da adição de coque. Nas misturas foram utilizados finos de minério de ferro (dosagem variou inversamente proporcional à dosagem de coque), calcário e bentonita tiveram dosagem fixa e a adição de coque variou de 0,7%, 0,8%, 0,9%, 1,0%, 1,1%, 1,2%, 1,3% e 1,4% respectivamente. As misturas foram então testadas em 5 diferentes perfis de queima.

A Figura 3.18 mostra o forno de Umadevi et al. (2013).



Figura 3.18 - Forno de grelha móvel, com a localização das posições de 1 a 7 dos monitoramentos de temperatura de queima (adaptado de Umadevi et al., 2013)

Os cinco diferentes perfis de temperatura, em que a queima foi realizada, são apresentados na Figura 3.19.



Figura 3.19 – Perfis de temperatura para pré-queima e queima estabelecidos para teste de otimização de temperatura de queima de minério hematítico (Umadevi et al., 2013).

As oito diferentes misturas, testadas em cinco diferentes perfis de queima geraram um total de 40 testes. Após a mistura, foram preparados oito tipos de pelotas cruas em laboratório, sendo disponibilizados 20 kg de cada pelota dentro de um cesto retangular de aço inox com 500 mm de comprimento. Estas oito diferentes pelotas foram tratadas termicamente utilizando o mesmo cesto retangular de aço inox que o utilizado no teste de variação da basicidade de Umadevi et al. (2011).

O efeito da temperatura e do percentual de carbono na pelota verde não é claro sobre o percentual de hematita até a dosagem de 1,2% de carbono, porém a partir deste valor os efeitos da temperatura e do percentual de carbono tornam-se nítidos. Ou seja, acima de 1,2% de carbono na pelota verde, quanto maior a temperatura e o percentual de carbono, menor o teor de hematita. A Figura 3.20 mostra o efeito da redução da hematita em função do aumento da dosagem do carbono na pelota verde nas diferentes temperaturas de teste. O menor teor de hematita foi encontrado na temperatura de queima de 1330°C e 1,5% de carbono. (Umadevi et al., 2013).



Figura 3.20 – Percentual de hematita comparado ao de carbono na pelota verde (Umadevi et al., 2013).

Em relação às concentrações das fases de magnetita, elas aumentaram com o aumento da adição de carbono na pelota verde e com o aumento da temperatura, conforme a Figura 3.21. A concentração mais alta da fase de magnetita foi observada na temperatura de queima de 1330°C (Umadevi et al., 2013).



Figura 3.21 - Percentual de magnetita comparado ao de carbono na pelota verde (Umadevi et al., 2013).

Alguns dos principais resultados encontrados nesse estudo foram:

- Para perfis térmicos mais elevados, as pelotas queimadas mostraram menores teores de hematita e menos poros com mais altos teores de magnetita e de fases escorificadas;
- As fases mineralógicas como hematita e poros diminuíram e as fases de magnetita e escórias aumentaram com o aumento da adição de coque;
- O teor de FeO na pelota queimada aumentou com a maior adição de carbono nas temperaturas de 1220 a 1330°C devido a aumento na fase de magnetita;
- Com o aumento no teor de carbono das pelotas verde nas diferentes temperaturas de 1220, 1250, 1280, 1310, e 1330°C o índice de tamboramento e à resistência a compressão das pelotas queimadas aumentou até uma adição de carbono ótima de 1,3, 1,2, 1,0, 0,9 e 0,7%, respectivamente, e depois que diminuiu com o aumento da adição de carbono.

3.4. Biomassa

Biomassa refere-se a quaisquer materiais orgânicos que são derivados de plantas ou animais (Loppinet-Serani et al., 2008). UNFCCC (2005) define biomassa como sendo matérias orgânicas não fossilizadas e biodegradáveis originárias de plantas, animais e micro-organismos. Incluem igualmente produtos e subprodutos agrícolas, resíduos da agricultura, silvicultura e indústrias correlatas, bem como os produtos não fossilizados e biodegradáveis, frações orgânicas de resíduos industriais e municipais. A biomassa também inclui gases e líquidos recuperados da decomposição de materiais orgânicos não fossilizados e biodegradáveis.

Como recurso energético sustentável e renovável, a biomassa está constantemente sendo formada pela interação de CO₂, ar, água, solo e luz solar com plantas e animais (Basu, 2010). O dióxido de carbono é liberado da biomassa através da ação de micro-

organismos ou sua combustão. A Tabela III.4 mostra os dois principais grupos de biomassas existentes e suas subclassificações:

Os dois principais	s grupos de biomassa e su	uas subclassificações			
Pura ou virgem	Biomassa terrestre	Biomassa florestal			
(primária)		Gramíneas			
		Plantações energéticas (Cana de açúcar			
		soja, milho, arroz, madeira energética e etc.)			
		Plantações cultivares não energéticas (café,			
		folhas para salada, algodão e etc.)			
	Biomassa aquática	Algas			
		Plantas Aquáticas			
Resíduos	Resíduo municipal	Resíduo sólido municipal			
		Biosólidos, esgoto			
		Gás gerado no aterro sanitário			
	Resíduo sólido	Pecuária e adubos			
	agrícola	Resíduos de culturas agrícolas			
	Resíduos florestais	Cascas de arvores, raízes, folhas e resíduos			
		no chão			
	Resíduos industriais	Resíduos de demolição, serragem. Resíduos			
		de óleos e gorduras.			

Tabela III.4 - Os dois principais grupos de biomassa (Adaptado de Basu, 2010).

Combustíveis pertencentes a um determinado grupo têm um comportamento semelhante, independentemente do seu tipo ou origem. Quando uma nova biomassa é considerada para transformação termoquímica (torrificação, pirólise, gaseificação), verifica-se sua classificação que determina suas potencialidades (Basu, 2010).

3.4.1. Classificação do potencial energético dos combustíveis orgânicos quanto à composição química (relação atômica)

A classificação do potencial energético dos combustíveis orgânicos baseada na relação atômica ajuda a entender o potencial calorífico desses combustíveis. Por exemplo, o PCS (Poder calorífico superior) para uma determinada biomassa correlaciona-se bem com a razão oxigênio-carbono. Para uma biomassa com PCS de 38 MJ/kg e razão O/C (oxigênio/carbono) de 0,1, há uma redução do seu PCS para aproximadamente 15 MJ/kg fazendo com que a razão O/C aumente para 0,7. Quanto à relação hidrogênio-carbono (H/C) quando essa aumenta, o conteúdo energético potencial do combustível reduz (Basu, 2010). Estas relações são referentes ao percentual das análises químicas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

A Figura 3.22 mostra as razões atômicas (H/C) em relação à (O/C) em base isenta de cinzas seca para todos os combustíveis, desde o antracito rico em carbono até o material lenhoso deficiente em carbono. Este gráfico, conhecido como diagrama de Van Krevelen, mostra que a biomassa tem altas razões de H/C e O/C comparado aos combustíveis fósseis. Para uma grande variedade de biomassa, a relação H/C pode ser expressa como uma função linear da O/C (Jones et al., 2006).



Figura 3.22 - Classificação de combustíveis sólidos pelas razões hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono (adaptado de Jones et al., 2006).

As razões atômicas (O/C e H/C) de um combustível diminuem à medida que sua idade geológica aumenta, o que significa que o combustível aumenta o seu conteúdo energético. Antracito, por exemplo, um combustível fóssil, tem um poder calorífico elevado. Sua menor relação H/C gera mais calor, mas o seu maior teor de carbono fixo torna a sua emissão de CO_2 naturalmente mais alta.

O oxigênio presente na biomassa não contribui para o potencial calorífico e torna difícil a sua conversão em combustível líquido. O alto teor de oxigênio e hidrogênio da biomassa resulta em alta produção de voláteis e líquidos. O oxigênio consome uma parte do hidrogênio, produzindo água e, portanto, o alto teor de H/C não traduz em rendimento de gás com potencial energético (Basu, 2010).

3.4.2. Temperatura de ignição e reatividade dos carvões

A temperatura de ignição é geralmente menor para combustíveis com alto teor de voláteis (Basu, 2010). Partículas de biomassa têm maiores teores de voláteis que o carvão antracito, por isso sua temperatura de ignição é mais baixa, conforme mostrado na Tabela III.5.

Combustível	Temperatura de Ignição (°C)	Material volátil no combustível (livre de cinzas secas %)		
Eucalipto	285	64		
Carvão de alto teor de voláteis	670	34,7		
Carvão de médio teor de voláteis	795	20,7		
Antracito	930	7,3		

Tabela III.5 - Temperatura de ignição de alguns combustíveis (Adaptado de Basu,

2010).

No entanto, a temperatura de ignição não é uma propriedade única do combustível, que depende de outros fatores, como pressão parcial de oxigênio, tamanho de partícula, taxa de aquecimento e ambiente térmico de uma partícula.

Ao contrário do carvão mineral e de outros combustíveis fósseis, as biomassas de carvão são mais reativas (Antal, 2003). Isto pode estar ligado a variáveis como piroforicidade, quimissorção, ignição e combustão.

A reatividade de diferentes carvões minerais e dos carvões pirolisados depende de vários fatores, em especial (Higman et al., 2008):

- A porosidade do carvão, isto é, a sua estrutura interna, superfície e sítios ativos;
- A estrutura cristalina do carbono fixo;
- Os efeitos catalíticos dos componentes de cinzas no carvão.

3.5. Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica de biomassa em compostos que dependem da composição dos carboidratos lignocelulósicos de cada biomassa. Sendo assim, o produto da decomposição é função das biomassas individualmente (Cortez et al., 2008). Os principais polímeros naturais de biomassa são: celulose, hemicelulose e lignina. A decomposição da celulose produz metano, hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor da água, fenol, ácido acético e benzeno, como principais produtos. O processo ocorre na presença limitada ou ausência total do gás oxigênio (Basu, 2010).

Pirólise de biomassa ocorre tipicamente na faixa entre 400 e 700 °C, que são temperaturas inferiores à combustão, que ocorre entre 800 e 950°C (Neves et al., 2011).

A temperatura máxima da pirólise ocorrerá dependendo do processo e produto desejado como: produção de carvão vegetal (400°C), bio-óleo (600°C) e metano pirólise

(700°C). Os produtos obtidos dependem de fatores como a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento (Basu, 2010).

A pirólise ocorre em um processo de aquecimento constante até a temperatura final desejada. Inicialmente ocorre a secagem da partícula e posteriormente o aquecimento até o fim do processo. Durante a pirólise, as moléculas orgânicas da biomassa se dividem em moléculas mais simples: gás, líquido e carvão pirolisado.

A secagem ocorre nas temperaturas entre 100°C e 250°C, sendo liberado o vapor da água da biomassa, conforme Figura 3.23 (área azul). Em temperaturas superiores a 250°C são liberados outros compostos como: compostos orgânicos gasosos de alto peso molecular (chamados TAR, isto é, benzeno, compostos fenólicos, aromáticos em geral e ácido acético), gases leves (CH₄, H₂, CO₂, CO), vapor da água (não oriundo de secagem, mas das reações de reagentes químicos como as do monóxido e hidrogênio ou metano e oxigênio) e o carvão vegetal (Basu, 2010 e Higman, 2008), conforme mostrado na Figura 3.23.



Figura 3.23 - Desenvolvimento da pirólise em uma partícula de biomassa (adaptado de Neves et al., 2011).

O processo de pirólise pode ser representado por uma reação genérica tal como:

$$C_{n}H_{m}O_{p} \xrightarrow{Calor} \sum_{liquido} C_{x}H_{y}O_{z} + \sum_{gás} C_{a}H_{b}O_{c} + H_{2}O + C \text{ (Carvão Pirolisado)}$$
(3.16)

Na planta da Figura 3.24, a biomassa é introduzida numa câmara de pirólise contendo leito fluidizado, que aquece a biomassa até a temperatura de pirólise e iniciase a decomposição térmica. Os vapores liberados, condensável e não condensável, saem da câmara, enquanto o carvão sólido produzido permanece dentro desta. O gás é separado do carvão e resfriado a jusante do reator. O vapor de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos condensam como bio-óleo ou óleo de pirólise, e os gases não condensáveis sofrem exaustão na câmara. Estes podem ser queimados para aquecer a câmara de pirólise, ou liberado para outros fins. Similarmente, o carvão sólido pirolisado é recolhido como um produto comercial ou queimado numa câmara à parte para produzir calor para a pirólise. Como o gás não condensável está livre de oxigénio, parte pode ser recuperada para dentro da câmara de pirólise como gás quente ou agente de fluidização (Basu, 2010).



Figura 3.24 - Esquema simplificado de uma planta de pirólise para produção de carvão pirolisado e bio-óleo (adaptado de Basu, 2010).

O carvão vegetal é um combustível altamente reativo, considerado um carvão limpo. Carvão vegetal carbonizado pode conduzir eletricidade quase tão bem como um metal e pode apresentar uma alta área superficial. Esta extraordinária combinação de propriedades (condutividade elétrica, ponto de fusão, ponto de ebulição, dureza, condutividade térmica, dentre outras) faz com que o carvão vegetal seja um material que fornece carbono para variadas aplicações, desde o meio filtrante até a produção de silício puro para a indústria de semi-condutores (Antal, 2003).

3.5.1. Pirólise de eucalipto no setor siderúrgico Brasileiro

O Brasil se destaca por uma expressiva produção de carvão vegetal com destino à siderurgia.

O Brasil apresenta o maior parque de produção de carvão vegetal instalado no mundo, destinado à indústria siderúrgica local. Sendo a produção nacional distribuída da seguinte forma: 60% "Rabo quente", 20% em colmeias, 10% em retangulares e 10% em outros (Brito, 2010).

O forno de "rabo quente" é o modelo mais simples de todos, de alvenaria e o mais difundido entre os produtores de carvão vegetal. Sua construção é recomendada para áreas planas e por toda sua extensão são deixados orifícios para sua operação. Este forno apresenta rendimento gravimétrico variando entre 20 e 28%. É um equipamento com controle de operação subjetiva, pois é feito de forma visual em função das emissões e colorações de gases do forno (Oliveira, 2012).

O forno colmeia ou de superfície apresenta estrutura semelhante ao forno de "rabo quente", tendo como diferença, a presença de uma chaminé lateral, melhorando as condições térmicas e o fluxo de gases no interior do forno. A operação deste equipamento é mais simples que a do "rabo quente", pois os gases são expelidos somente pela chaminé, e o acompanhamento pelo processo de carbonização pode ser avaliado pela temperatura externa e inspeção visual das aberturas para entrada de oxigênio. Este tipo de forno apresenta rendimento gravimétrico de 28 a 34% (Oliveira, 2012).

As mais modernas operações de produção de carvão vegetal no Brasil operam com fornos retangulares seriados em que a interferência humana é mínima (Brito, 2010). Esses trabalham com madeira de reflorestamento, cortada em tamanho padrão, que depende do forno de pirólise no qual será consumida. Assim, permitindo uma operação padronizada e um preenchimento de todo o volume do forno. Esta operação é mecanizada, tanto para carregamento da madeira, quanto para descarga do carvão produzido, e o rendimento gravimétrico deste forno varia de 30 a 35% (Oliveira, 2012).

3.6. Uso de carvão vegetal e biomassas nas áreas de pelotização, sinterização e siderurgia

Zahl et al. (1979) foram pioneiros nos estudos sobre a possibilidade do uso de gás de síntese em fornos de pelotização. Na década de 1970, em função da indústria de pelotização dos Estados Unidos ter tido o fornecimento de gás interrompido e seus custos triplicados, os departamentos governamentais daquele país, Department of the Interior's Bureau of Mines and Department of Energy, patrocinaram estudos em conjunto de uso de gás de síntese em forno rotativo de pelotização. Na época foi estudada a gaseificação dos seguintes combustíveis fósseis: carvão betuminoso do Kentucky, carvão sub - betuminoso do Colorado - Wyoming e linhito de Dakota do Norte. Metade da planta piloto utilizada nos testes é apresentada na Figura 3.25, em que estão presentes os principais equipamentos como: gaseificador (alimentado a ar atmosférico), silo e dosador de carvão mineral, agentes químicos de reações de gaseificação (ar e vapor da água), vent e flare. No caso de uma parada do sistema, o vent (uma válvula de escape ou respiradouro de gases quando o sistema está desligado) é utilizado ou no caso de uma flutuação da produção de gases do gaseificador além do necessário para a planta de pelotização, o excesso é queimado em um flare (são sistemas de queima utilizados em caso de alívio de sistemas de pressão na indústria petroquímica e outras). Após a passagem pelo ciclone seco, o gás estava limpo para a pelotização.



Figura 3.25 – Sistema de gaseificação para planta forno de pelotização rotativo (adaptado de Zahl et al., 1979).

A Figura 3.26 representa a outra metade do sistema, em que se destaca principalmente o forno rotativo. Este estudo difere bastante de um estudo de injeção de gás de síntese para forno de grelha móvel (somente), pois neste caso o gás de síntese é injetado apenas em um queimador. O forno de grelha móvel pode ter dezenas de queimadores, o que torna operação bem mais complexa.



Figura 3.26 – Injeção de gás de síntese em forno de pelotização rotativo (adaptado de Zahl et al., 1979).

A câmara de combustão tem a finalidade de queimar o excesso de gás de síntese que é gerado em caso de parada do forno de pelotização e precisa ser queimado e descartado de forma ambientalmente correta. Na parada do forno de pelotização, o gaseificador está aquecido a 900°C e preenchido de material combustível que não para de gerar gases de gaseificação. Assim é necessário o uso desta câmara para queima completa destes gases.

As principais conclusões e resultados deste estudo foram a produção de um gás de síntese de boa qualidade com os carvões fósseis mencionados, e alcançar a temperatura de pelotização. Estas foram consideradas as principais realizações do teste. Foram alcançadas as seguintes temperaturas de pelotização para o carvão betuminoso, sub - betuminoso e linhita no forno de 1352, 1247 e 1242°C. Porém, frequentes interrupções no fluxo de gás de síntese não permitiram uma operação estável do forno de

pelotização, não permitindo uma operação adequada para obtenção da qualidade desejada das pelotas queimadas (Zahl et al., 1979).

Carvalho (2014), em um estudo conceitual sobre a viabilidade técnica e econômica do gás de síntese para a pelotização de minério de ferro em forno de grelha móvel, pesquisou o tema gaseificação de biomassa para substituição parcial de gás natural na produção de pelotas de minério de ferro no Brasil e Finlândia. Foram estudados equipamentos de gaseificação para uma planta de pelotização que tem capacidade anual de produção de 8,4 milhões de toneladas de pelotas/ano e consumo térmico de 206,1 kcal/kg de pelota. O objetivo do estudo foi avaliar preliminarmente a substituição parcial do gás natural injetado na usina por gás de síntese proveniente da gaseificação de *chips* de eucalipto. Um complicador para a operação do gaseificador seria a partição do gás de síntese para as várias câmaras de combustão do forno de grelha móvel, em dutos individuais, que é uma questão que ainda não foi abordada, nem técnica nem economicamente.

A redução das emissões dos gases de efeito estufa, por meio de carvão vegetal em substituição ao carvão mineral e/ou coque, em aplicações siderúrgicas, foi avaliada utilizando a técnica do ciclo de vida de um produto (Norgate et al., 2009). Os resultados apontam que o uso de carvão vegetal nos processos de fabricação de aço (redução direta ou no alto-forno) pode reduzir as emissões de CO_2 em 5,3kg CO_2 e/kg de aço produzido. O termo CO_2 e é a quantidade de gases de efeito estufa (GEEs) em termos equivalentes da quantidade de dióxido de carbono (CO_2) conforme definição do IPCC, 2014.

No estudo de Norgate et al. (2009), os subprodutos da pirólise seriam utilizados para gerar energia elétrica, e o carvão vegetal gerado seria utilizado no processo siderúrgico como combustível e redutor.

Em estudos de Torres et al. (2015), foi produzido um carvão de biomassa, a partir de resíduos de curtume de couro bovino. Esse resíduo foi submetido a um processo de pirólise resultando em um carvão de biomassa, que foi testado em *pot grate* de pelotização de minério de ferro em grelha móvel. O resíduo foi dosado com resultados

satisfatórios, com substituição de carvão mineral, variando de 10% a 25%. As resistências à compressão das pelotas alcançaram valores de 344 kgf/pelota, na dosagem de 25%, comparado ao resultado da pelota padrão com 100% de carvão mineral que foi de 300 kgf/pelota.

A utilização de 25% de carvão de biomassa e 75% de carvão antracito trouxe maior homogeneidade quando adicionado à mistura para pelotamento, aparentemente em função do carvão de biomassa ser mais fino. A mistura nesta proporção, queimada na temperatura de 1340°C, obteve aporte térmico suficiente para consolidação dos grãos nas pelotas queimadas e com melhor distribuição de calor dento da pelota. Isto ocasionou maior resistência à compressão das pelotas produzidas, mesmo com uma piora no índice de tamboramento e abrasão. (Tôrres et al., 2015).

A avaliação microestrutural mostrou menor porosidade das pelotas produzidas com 25% de carvão de biomassa e 75% de carvão antracito. O menor teor de carvão antracito apresentando partículas grosseiras ocasionou uma menor porosidade. Uma hipótese para o aumento da resistência à compressão das pelotas é devido a menor concentração de tensões em poros oriundos do carvão de biomassa. Observou-se ainda, algumas trincas na amostra produzida com 100% de finos de carvão antracito, porosidade centralizada no núcleo da amostra produzida com 90% de finos de carvão antracito, e melhor distribuição dos macroporos na pelota produzida com 75% de finos de carvão antracito conforme Figura 3.27. (Tôrres et al., 2015).



Figura 3.27 – Microestruturas das pelotas para os três testes com diferentes composições dos combustíveis (Tôrres et al., 2015).

A Tabela III.6 apresenta um resumo destes testes. Destaca-se que quanto maior o teor de carvão de biomassa de origem de curtume de couro, menor o desvio padrão da resistência à compressão, e maior a resistência à compressão. Os resultados desfavoráveis foram em relação ao tamboramento e abrasividade.

~						
Características das pelotas queimadas						
Descrição	100% Carvão	10% Carvão	25% Carvão de			
	Padrão	Biomassa	Biomassa			
Resistência Média (kgf/pelota)	300	309	344			
Desvio Padrão da Resistência	146	130	122			
< 200 kgf (%)	19	16	14			
]	Tamboramento (%)					
+6,3mm	95,2	94,4	93,8			
Retido na faixa entre 6,3 e	1,0	1,4	1,8			
0,5mm						
< 0,5mm (abrasão)	3,8	4,2	4,4			

Tabela III.6 – Características das pelotas queimadas no teste com carvão de biomassa de curtume de couro (carvão de alto cromo) (Tôrres et al., 2015).

Abreu et al. (2015) estudaram o impacto do uso da substituição de coque e antracito na área de sinterização de minério de ferro. Este estudo variou a adição de carvão vegetal de 0, 10, 25, 50 e 100% com duas granulometrias diferentes, em substituição aos finos de coque ou o carvão antracito. Os carvões vegetais do teste tinham diâmetro médio de 2,51 e 5,34mm. Com o carvão vegetal de 2,51mm não foi possível realizar a queima com 100% deste, pois o mesmo não permitiu as condições mínimas para sintetizar a mistura.

A relação entre o tempo de sinterização e a produtividade da grelha para diferentes misturas de combustível e granulometrias do carvão vegetal testadas é apresentada na Figura 3.28. Todos estes testes foram realizados em um *pot grate* piloto de sinterização.



Figura 3.28 – Comparação da produtividade e tempo de sinterização. Legenda CV, carvão vegetal e TM é o tamanho médio (Abreu et al., 2015).

O teste com 100% de carvão vegetal para a fração grossa (TM= 5,34mm) mostrou a possibilidade de sinterização, porém com baixa produtividade, distante de uma situação viável. A participação de 50% de carvão vegetal da fração grossa apresentou resultados expressivos, aproximando bastante da referência (teste com 100% de coque) (Abreu et al., 2015).

O uso da fração fina (TM=2,51mm) apresentou-se com baixa produtividade para as misturas de 50% e 100% de carvão vegetal, o que de certa forma era esperado, dadas as características do produto em função da sua menor permeabilidade na carga (Abreu et al., 2015).

O teste com 50% de carvão vegetal e granulometria média de 5,34mm apresentou resultados positivos em termos de qualidade e produtividade, porém este teve uma eficiência de queima de 0,67, inferior à do padrão (100% coque) que teve eficiência de

combustão de 0,82, mostrando um sucesso parcial. A eficiência de combustão neste estudo foi definida como:

$$\eta = \frac{[co_2]}{[co_2][co]}$$
(3.17)

Sendo: [CO] e [CO₂]: Concentrações nos gases de exaustão em ppm.

No caso da substituição de 50% do antracito ou coque por 50% de carvão vegetal, o estudo aponta que as emissões de particulados, metano e hidrocarbonetos aumentaram, porém as dioxinas e furanos, expressos como policlorados, benzodioxinas/furanos, diminuíram em aproximadamente 50% quando comparados à operação regular com 100% de coque (Abreu et al., 2015).

4. Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta a metodologia para a realização dos ensaios, com objetivo de mostrar os efeitos da substituição parcial de finos de carvão mineral antracito pelos carvões vegetais em diferentes teores de voláteis em misturas cruas, para processamento de pelotas de minério de ferro. É apresentada a metodologia utilizada para a realização das análises químicas e granulométricas, os balanços de massa para determinação das misturas e pelotamento, e a queima final das pelotas. Posteriormente, as pelotas queimadas foram submetidas aos ensaios de resistência à compressão, tamboramento e abrasão.

Para o estudo da adição de carvão vegetal de eucalipto na pelota crua, foi separada uma amostra de *pellet feed* da Samarco Mineração S.A. Além deste, foram coletados os aditivos: calcário, bentonita, finos de carvão mineral antracito e o carvão vegetal de eucalipto. O *pellet feed*, a bentonita e o calcário foram utilizados nos testes de laboratório conforme coletados, isto é, não foram submetidos à moeagem e secagem. Os finos de carvão mineral antracito foram submetidos à secagem e a moagem. O carvão vegetal teve metade da amostra submetida à repirólise no laboratório de pesquisa, e posteriormente todas as amostras de carvão vegetal foram submetidas à moagem. Por fim, os insumos estavam prontos para a mistura, pelotamento e testes de queima.

Os ensaios foram realizados nos laboratórios da Samarco Mineração S.A., no período de 26 de julho de 2016 a 09 de setembro de 2016.

Para a caracterização das amostras de *pellet feed*, calcário, bentonita, finos de carvão mineral antracito, carvão vegetal e pelotas queimadas realizaram-se as seguintes análises:

 Análise química: determinação dos elementos químicos constituintes nas matérias-primas utilizadas e nas pelotas queimadas; Análise física: determinação da granulometria e da umidade das matériasprimas utilizadas.

O Fe total foi determinado através de análise química via úmida, o enxofre e o carbono foram determinados via espectroscopia do infravermelho (LECO). O PCI (poder calorífico inferior) foi determinado através do calorímetro da marca Perkin Elmer. Os demais elementos e óxidos foram determinados utilizando a espectroscopia de emissão atômica (ICP – Plasma de acoplamento indutivo) da marca CIROS. As análises termogravimétricas dos combustíveis foram realizadas no analisador termogravimétrico da Navas Instruments.

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma da metodologia do processamento do minério até a obtenção da pelota queimada. É apresentado o fluxo simplificado do processo de pelotização de minério de ferro juntamente com os ensaios laboratoriais e procedimentos necessários, para que a produção de pelotas em laboratório ocorresse da forma adequada. Primeiramente, foram feitas análises químicas com as matérias-primas, seguidos de balanços de massa, estabelecendo dosagens para cada teste. Posteriormente, foi realizada a mistura, o pelotamento e a queima das pelotas. As pelotas foram submetidas à análise química e aos ensaios físicos (normas: ISO3271:2007 Tamboramento e Índice de Abrasão; e ISO4700:2007 Resistência à Compressão).



Figura 4.1 – Metodologia simplificada dos testes de queima.

4.1. Preparação das matérias-primas e combustíveis

Para o estudo realizado, foi selecionada uma única amostra de aproximadamente 2.500 kg de *pellet feed*, coletada na Samarco Mineração S.A. Este material foi coletado após a sua passagem pela prensa de rolos no processo industrial das usinas de pelotização. Esta quantidade permitiu a realização de 14 misturas destinadas à produção de pelotas verdes para queima. Em que cada uma destas misturas foi consumido aproximadamente 140 kg do *blend* de *pellet feed*. Este material utilizado tratava-se de uma mistura de minérios de ferro hematíticos.

Os demais aditivos utilizados na composição das misturas (calcário, finos de carvão mineral antracito e bentonita) foram coletados nas linhas de mistura das usinas de pelotização da Samarco Mineração S.A..

O carvão vegetal de eucalipto utilizado foi um material limpo e granulado, adquirido no comércio local da área da pelotizadora. Foram adquiridas duas amostras do

mesmo carvão vegetal do mesmo fornecedor, cada uma com o peso de 4,0kg para os testes, com identificação CV1 e CV2.

Em relação aos finos de carvão antracito foi utilizado um carvão da mesma origem, porém após o consumo de uma primeira amostra foi necessária a coleta de mais carvão antracito.

Todos estes aditivos foram armazenados em recipientes plásticos hermeticamente fechados, após a etapa de homogeneização, para evitar possíveis contaminações com outros produtos e/ou absorção de água. Foram realizadas caracterizações químicas e granulométricas dessas amostras conforme os requerimentos de cada teste.

O resumo do uso dos carvões com suas identificações utilizadas em cada teste de queima são apresentados na Figura 4.2.

Abreviação	Nome
CM1	Finos de antracito de carvão mineral 1
CM2	Finos de antracito de carvão mineral 2
CV1	Carvão vegetal 1
CV2	Carvão vegetal 2
CVRP1	Carvão vegetal repirolisado 1
CVRP2	Carvão vegetal repirolisado 2



Figura 4.2 Combustíveis utilizados em cada teste de queima.

Ao longo dos testes foi necessário coletar e preparar duas amostras de finos de carvão mineral antracito, identificadas como finos de carvão mineral antracito um (CM1) e posteriormente quando a amostra do CM1 foi consumida nos testes de queima de um a cinco, foi preparada uma nova amostra de finos de carvão mineral antracito dois (CM2) para os testes de queima seis e sete. Por restrições de custos e disponibilidade do laboratório, não foi possível preparar uma única amostra de finos de carvão mineral antracito.

A amostra CV1 foi utilizada após a moagem, nos testes de queima dois e quatro. Parte da amostra do CV1 foi repirolisada e gerou o denominado carvão vegetal repirolisado e identificado como CVRP1, que após a moagem foi utilizado nos testes três e cinco. A amostra CV2 foi utilizada após a moagem, no teste de queima seis. Metade da amostra do CV2 foi repirolisada e gerou o denominado carvão vegetal repirolisado e identificado como CVRP2, que após a moagem foi utilizado no teste sete.

4.1.1. Pirólise e repirólise do carvão vegetal

Metade das amostras dos carvões vegetais de eucalipto CV1 e do CV2 foram submetidas a um processo de pirólise no laboratório da Samarco Mineração S.A., na temperatura de pirólise de 620°C, por um período de quatro horas. Este valor foi estabelecido a partir da referência de temperatura de pirólise de 400 – 700°C (Neves et al., 2011).

A pirólise ocorreu da seguinte maneira: o carvão bruto, conforme adquirido foi colocado em uma navícula de aço (capacidade aproximada de 400,0g/batelada) vazia (peso aproximado 3,8kg) com dimensões de 20,0cm (comprimento) x 12,0cm (largura) x 10,0cm (altura), conforme mostrado na Figura 4.3, que mostra a navícula em todas as suas dimensões e carregada de carvão vegetal, pronta para ser fechada e sofrer a repirólise.



Figura 4.3 - Dimensões da navícula.

Após o preenchimento com carvão vegetal, a navícula foi então fechada na parte superior com duas barras refratárias, cada barra com dimensões de 20,0cm x 6,0cm com o objetivo de restringir ao máximo o suprimento de ar/oxigênio ao carvão vegetal a ser pirolisado. Posteriormente, a navícula preenchida de carvão vegetal foi colocada dentro de uma mufla a 620°C por duas horas. Após este tempo, a navícula foi retirada, o carvão resfriado e as camadas de carvão tiveram as posições alteradas. A camada superior foi convertida ao fundo, a camada intermediária permaneceu na mesma posição e a camada do fundo foi convertida em uma camada superior, sendo reposicionada na mufla por mais duas horas a 620°C, com o objetivo de apresentar o mesmo teor de voláteis do carvão mineral. Após este processo, o carvão vegetal estava disponível para a moagem. A Figura 4.4 mostra a navícula carregada e sendo fechada para inserção na mufla.



Figura 4.4 - a) Navícula sendo fechada e b) Pronta para ser inserida na mufla.

Após a pirólise, os carvões vegetais de eucalipto repirolisados (CVRP1 e CVRP2) estavam disponíveis para a moagem no moinho piloto.

4.1.2. Moagens de carvão mineral, vegetal e vegetal repirolisado

Os carvões mineral, vegetal e vegetal repirolisado foram todos cominuídos em moinho piloto de bolas, conforme a Figura 4.5. As moagens do carvão vegetal de eucalipto e do repirolisado demandaram 15 minutos, a moagem dos finos de carvão mineral antracito, aproximadamente 30 minutos. Trata-se de um moinho com 30,0 cm de comprimento e 15,0 cm de diâmetro, grau de enchimento de 20% (área da seção da transversal ocupada por carga moedora divida pela área da seção transversal interna, estas áreas são perpendiculares à base do moinho) e distribuição de carga moedora entre 20,0mm e 40,0mm de diâmetro. Após a moagem, os carvões estavam disponíveis para serem misturados com *pellet feed*, calcário e bentonita que originaram as pelotas cruas.



Figura 4.5 - Moinho piloto utilizados nas moagens dos carvões.

A mineradora do estudo, nas suas operações, tem como meta de área superficial específica os valores de no mínimo 5.000 cm²/g e 40% passante na peneira de 44 μ m, para os finos de carvão mineral antracito. Como não havia uma experiência com o uso de carvão vegetal nas operações de pelotização de minério de ferro, adotaram-se estes valores como referência para a moagem dos carvões vegetais.

4.1.3. Análise termogravimétrica e determinação do teor de voláteis

Foram realizados ensaios termogravimétricos nos seis carvões utilizados nos testes de queima. Os experimentos de termogravimetria (TGA) foram realizados com equipamento da marca Navas Instruments, modelo 2000, com fluxo contínuo de nitrogênio gasoso de alta pureza, à taxa de 50 ml/min.

Foram conduzidos ensaios em que aproximadamente 1,0 g de amostra dos carvões pulverizados eram colocados em um cadinho de porcelana. As amostras foram

submetidas a um ciclo de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C.

O ensaio para determinação do teor de matérias voláteis foi realizado de acordo com a norma internacional ISO 562:2010, que determina o teor de voláteis de carvão mineral e coque. Para cada amostra foi pesada 1,0 g de material, colocada em um cadinho com tampa, por sete minutos a 900°C, posteriormente o cadinho foi colocado em um dessecador e pesado quando estava nas mesmas condições de quando foi pesado vazio.

4.2.Elaboração da mistura e produção de pelotas cruas em disco piloto

Foram realizados sete testes (sete diferentes misturas), com sete composições diferentes de combustível. Cada teste corresponde a duas queimas, uma primeira queima (chamada de A) e uma segunda (duplicata chamada de B), para verificar a variabilidade e repetibilidade do processo e correções caso fosse necessário. Cada teste consome aproximadamente 140,0kg de mistura de *pellet feed*, calcário, bentonita, finos de carvão mineral e os carvões vegetais, os quais estavam armazenados hermeticamente. A composição da pelota crua de A e B é idêntica dentro do mesmo teste.

Foram realizados balanços de massa para a produção de pelotas de alto-forno, para os sete testes de misturas diferentes. O resultado de cada balanço determinou qual deveria ser a porcentagem em massa de cada insumo para cada teste queima, conforme a Tabela IV.1:

Teste	Finos de Carvão Mineral antracito (%)	Carvão Vegetal de Eucalipto (%)	Carvão Vegetal repirolisado (%)	Bentonita (%)	Calcário (%)	Pellet feed (%)	Total (%)
1	1,42	0,00	0,00	0,50	1,35	96,73	100,00
2	1,30	0,10	0,00	0,50	1,36	96,74	100,00
3	1,30	0,00	0,10	0,50	1,36	96,74	100,00
4	1,25	0,14	0,00	0,50	1,36	96,75	100,00
5	1,26	0,00	0,13	0,50	1,36	96,75	100,00
6	0,89	0,49	0,00	0,50	1,36	96,76	100,00
7	0,91	0,00	0,49	0,50	1,36	96,74	100,00

Tabela IV.1 - Porcentagem dos insumos programada para cada mistura (peso seco).

Os cálculos foram elaborados para o atingimento das seguintes metas:

- A dosagem de calcário deveria levar a um percentual de 0,85% de CaO na pelota queimada;
- A dosagem de carbono fixo nos testes de 1 a 7 deveria atingir 10 kg por uma tonelada da soma de todos os componentes da mistura em base seca;
- O aglomerante foi a bentonita, utilizando 5,0 kg/t de pelotas em base seca na alimentação.

As misturas de *pellet feed* com os aditivos foram preparadas no misturador Eirich modelo R-08W, de propriedade da Samarco Mineração S.A., conforme a Figura 4.6.



Figura 4.6 - Misturador Eirich modelo R-08W.

No pelotamento, realizado em disco piloto, foram utilizadas as dosagens das misturas dos testes de um a sete da Tabela IV.1. A inclinação do disco foi mantida em 45°, a rotação do disco em 15rpm, a alimentação em 0,74t/h.m² do disco, o que correspondeu a aproximadamente 550 kg/h.

O disco piloto pelotizador, Figura 4.7, possui diâmetro de 1m e profundidade de 20,0cm. A alimentação nominal é da ordem de 0,8t/h.m². O mesmo possui três raspadores, sendo dois de fundo e um lateral. O sistema de alimentação é móvel, permitindo alterar o ponto de alimentação do disco, caso necessário.



Figura 4.7 - Disco piloto de pelotamento.

Quando este equipamento é utilizado, realiza-se a aspersão de aproximadamente 120,0ml de água em sua superfície, antes da adição da alimentação. Este procedimento é importante para que o haja aumento da aderência entre o disco e a matéria-prima, permitindo o pelotamento de forma mais rápida.

4.3. Queima de pelotas no forno piloto pot grate

Com o objetivo de testar o carvão vegetal e o carvão vegetal repirolisados, foram executados sete testes de queima. Cada teste é composto de duas queimas, a primeira é chamada de A e a segunda B, originando um total de 14 queimas em forno piloto (*pot grate*). Cada queima dentro de um teste utilizou rigorosamente a mesma pelota crua.

A Samarco Mineração S.A. possui um sistema de *pot grate* piloto que simula o forno de pelotização de acordo com o perfil térmico desejado. A Figura 4.8 mostra o *pot grate* piloto e os números de um a seis identificam alguns dos principais componentes desse sistema. Trata-se de uma planta piloto composta dos seguintes itens: sistema GLP
(gás liquefeito de petróleo) e O_2 , câmara de combustão, válvulas de controle, dutos, instrumentação de monitoramento e controle, sistemas de exaustão e panela que simula o carro grelha. Este sistema é todo instrumentado e automatizado, sendo assim, o *pot grate* opera buscando atingir os parâmetros estabelecidos de forma automática. Estavam disponíveis malhas de controle que funcionam de acordo com o perfil térmico solicitado e independente de interferência humana.



Figura 4.8 - Vista geral do pot grate.

Os itens destacados pelas setas vermelhas da Figura 4.8 são os seguintes: 1 – Câmara de combustão; 2 – Válvula de inversão do sentido de fluxo para ascendente ou descendente dentro da panela; 3 – Duto do fluxo do gás ascendente; 4 – Panela estática simulando o carro grelha, na foto esta fora de posição (desacoplada); 5 – Cabeçote superior e 6 – Coifa para realização da exaustão do sistema.

4.3.1. Panela

A panela é revestida com material refratário conforme Figura 4.9. Nela é adicionada uma camada de forramento de fundo (aproximadamente 7,0cm) e lateral similar ao do forno real de pelotas já queimadas. Sobre e em torno deste forramento são adicionadas as pelotas cruas preparadas para o teste. São aproximadamente 45cm de altura da camada de pelotas cruas. Foram inseridos três termopares conforme Figura 4.9, distantes um dos outro na vertical em 15,0cm. A partir do topo da camada de forramento, a posição de cada termopar é: 7,5cm, 22,5cm e 37,5cm. É possível ainda, na Figura 4.9, visualizar o fundo onde estão localizadas as barras de grelha, similares às do forno industrial.



Figura 4.9 - Panela vazia e tubos internos para posicionamento dos termopares de controle.

A Figura 4.10a, mostra a panela preparada para receber o forramento lateral, e a Figura 4.10b mostra a panela aberta com a carga de material exposta logo após a queima. As setas em vermelho indicam a posição de alguns dos termopares.



Figura 4.10 - a) Panela sendo preparada para receber carga de pelota crua; b) Panela carregada de pelotas após a queima e fim do teste.

4.3.2. Sistema de controle

Sistema informatizado e instrumentado que simula o tempo de residência das pelotas cruas em suas principais etapas: secagem ascendente, secagem descendente, préqueima, queima e resfriamento. Em função do ritmo de produção que se deseja foi utilizado, nos testes de queima, o perfil térmico de queima da usina de pelotização 01 da Samarco Mineração S.A., com produção de sete milhões de toneladas por ano. O único parâmetro modificado em todas as queimas foi a dosagem dos carvões na mistura.

Os termopares do *pot grate* são identificados da seguinte maneira: T3, T4, T5, T6, T7 e T8 instrumentam a operação do *pot grate* e os T1 e T2 a câmara de combustão, conforme Figura 4.11.



Figura 4.11 - *Pot grate* piloto com todos os instrumentos e equipamentos principais, trata-se do mesmo *pot grate* utilizado nos testes deste estudo (Fonseca, 2004).

4.4. Ensaios Físicos

Os ensaios físicos foram realizados para avaliação da qualidade física da pelota após a queima. Estes ensaios foram: tamboramento (análise do retido em 6,3mm e o material do ensaio de abrasão, isto é o passante em 0,5 mm) e a resistência à compressão a frio (CCS, em Inglês: *Cold Compression Strenght*).

Estes ensaios visam verificar o quão resistente é a pelota para o seu transporte e manuseio.

4.4.1. Tamboramento

O ensaio de tamboramento (norma ISO 3271) é um teste que tem como objetivo determinar a degradação da pelota causada pelo manuseio e transporte. Foi separada uma amostra de 15kg do material queimado em cada teste para a realização do ensaio de tamboramento. Este material foi submetido a um peneiramento prévio, para que o material ficasse restrito a faixa de 19 a 6,3mm. Este material separado foi então colocado no tambor de revolução, Figura 4.12. O tambor possui diâmetro interno de 1000mm, profundidade 500mm e dois levantadores de aço (aletas) internos (50x50x500mm). O material foi submetido a 200 revoluções a 25rpm. Após esta etapa, o material é coletado e peneirado em malhas de 6,30 mm e 0,50 mm.



Figura 4.12 - Tambores rotativos utilizados para realização do ensaio de tamboramento.

O tamboramento mínimo exigido pela Samarco é de 94,0% retido em 6,5mm.

4.4.2. Resistência à compressão a frio

O ensaio de resistência à compressão (norma ISO 4700) a frio foi realizado com o objetivo de mensurar a resistência da pelota, individualmente, quando aplicada uma carga contínua (sistema de prensa). Nos testes deste estudo foram disponibilizados, no prato distribuidor da prensa, 100 pelotas de cada teste aleatoriamente. Para o teste, a faixa granulométrica das pelotas deve estar entre 12,5mm e 10,0mm. Um pistão acoplado a uma célula de carga pressiona a pelota contra uma mesa fixa, e quando ocorre a ruptura da pelota, o teste é encerrado. A Figura 4.13 mostra a prensa utilizada nos testes.



Figura 4.13 - Prato de distribuição e alimentação da prensa.

A resistência à compressão mínima média, exigida pela mineradora do estudo em suas operações, é de 300kgf/pelota. Além disso, a mineradora em suas pesquisas avalia o percentual de pelotas queimadas que possuem resistência mecânica abaixo de 200kgf/pelota, pois este também é um indicativo da eficiência de queima, porém, é algo

interno não estando estabelecido nem em normas de qualidade da empresa nem em normas internacionais.

5. Resultados e Discussão

5.1. Matérias-primas e Suas Aplicações na Mistura de Insumos e no Pelotamento

5.1.1. Pellet feed, Bentonita e Calcário

O *pellet feed* utilizado nas misturas foi um material típico da operação da mineradora que forneceu o material do estudo. Este material tem sua composição química apresentada na Tabela V.1.

% H ₂ O	% Fe total	% FeO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% P	PPC (%)	Basic. Binária*
10,6	66,25	1,63	1,38	0,33	0,1	0,08	0,049	3,28	0,07

Tabela V.1 - Parâmetros químicos do pellet feed utilizado nas misturas.

*A basicidade binária apresentada é calculada pela razão (%CaO/%SiO₂)

Nota-se o elevado teor de ferro, reduzido teor de sílica e praticamente ausência de óxido de cálcio, evidenciando que a adição de calcário é necessária para a correção da basicidade. Sem esta adição, seria impossível atingir a meta de 0,85% de CaO na pelota queimada. A presença de fundente é necessária para facilitar o processo de queima, conforme já apresentado em alguns estudos (Fonseca, 2004) e (Umadevi et al., 2011).

Em relação à granulometria do *pellet feed*, a área superficial específica média foi de 1877cm²/g, e 88,5% do material foram passantes na malha de 44µm. Conforme apresentado na metodologia, este material adquiriu esta granulometria após o processo de prensagem no sistema industrial.

O teor de umidade do *pellet feed* (10,6%) foi considerado suficiente para a realização do pelotamento, descartando assim a adição de água.

A seguir é apresentada a Tabela V.2 com as análises químicas e as áreas superficiais específicas da bentonita e do calcário utilizados nos testes.

Aditivo	% H ₂ O	% Fe total	% SiO2	% Al ₂ O ₃	% CaO	% MgO	% PPC	Área superficial específica (cm ² /g)
Bentonita	10,00	5,62	59,00	14,91	1,57	2,86	-	4552
Calcário	0,15	-	4,29	0,42	49,3	3,52	40,77	4787

Tabela V.2 - Propriedades químicas e físicas da bentonita e do calcário.

Observou-se que tanto o calcário quanto a bentonita apresentaram composições em conformidade com as especificações da mineradora. O calcário atendeu o teor mínimo de CaO de 48% e o máximo de SiO₂ de 5,0%. A bentonita atendeu a área superficial específica mínima (4.500 cm²/g), a SiO₂ máximo (62,5%) e umidade entre (9 a 13%).

As dosagens dos insumos efetivamente utilizadas nos testes estão apresentadas na Tabela V.3:

Teste	Finos de Carvão Mineral antracito (kg)	Carvão Vegetal de Eucalipto (kg)	Carvão Vegetal repirolisado (kg)	Bentonita (kg)	Calcário (kg)	Pellet feed (kg)	Total (kg)
1*	1,86	-	-	0,67	1,81	129,31	133,65
2	1,74	0,13	-	0,67	1,81	129,23	133,58
3	1,72	-	0,13	0,67	1,82	129,35	133,69
4	1,67	0,18	-	0,67	1,82	129,33	133,67
5	1,68	-	0,17	0,67	1,81	128,77	133,10
6	1,19	0,65	-	0,67	1,81	128,78	133,10
7	1,19	-	0,64	0,66	1,78	126,68	130,95

Tabela V.3 – Dosagens dos insumos utilizadas nas misturas para a produção de pelotas verdes (base seca).

*Teste padrão

A Tabela V.3 apresenta a aplicação efetiva da metodologia, isto é, o planejamento da Tabela IV.1 (Porcentagem dos insumos programada para cada mistura - peso seco). Em especial, estas dosagens de insumos precisavam atingir os valores alvo de processo, isto é, 10 kg carbono fixo/t de mistura seca, 0,85% de CaO na pelota crua e 5,0 kg de bentonita/t de mistura seca.

O primeiro teste da Tabela V.3 é o padrão. Este teste produziu o produto regularmente vendido pela mineradora do estudo, por isto as propriedades (físicas e metalúrgicas) alcançadas pelas pelotas queimadas neste teste 1 são relevantes. O teste 1, como mostrado na Tabela V.3, foi produzido apenas com finos de carvão mineral antracito, que visa ser parcialmente substituído neste estudo.

5.1.2. Carvões

A análise imediata, poder calorífico e teor de enxofre dos carvões coletados após a moagem são apresentados na Tabela V.4.

Carvão (Teste)	Carbono fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Poder calorífico inferior (cal/g)	S (%)	
CM1 (1 a 5)	72,08	10,17	17,75	6676	0,89	
CM2 (6 a 7)	70,03	12,30	17,67	6564	0,90	
Média CMs	71,06	11,24	17,71	6620	0,90	
CV1 (2 e 4)	72,81	25,98	1,21	7052	0,03	
CV2 (6)	77,88	20,32	1,80	7312	0,03	
Média CVs	75,35	23,15	1,51	7182	0,03	
CVRP 1 (3 e 5)	86,93	11,14	1,93	7801	0,03	
CVRP 2 (7)	86,79	9,37	3,84	7721	0,12	
Média CVRPs	86,86	10,26	2,89	7761	0,08	

Tabela V.4 – Análise imediata, poder calorífico e teor de enxofre.

O teor de carbono fixo dos carvões minerais é menor do que o de Garcia (2013) e IPT (2015), o que poderia não classificar este carvão como antracito. Porém a classificação como finos de carvão antracito é proveniente do fornecedor (exportador) deste carvão na África do Sul, por isto preferiu-se chamar o carvão conforme a denominação do fornecedor, que é finos de carvão mineral antracito.

As amostras dos carvões CV1 e CV2 foram submetidas à repirólise, e o resultado foi considerado satisfatório. No primeiro, o teor de voláteis foi reduzido de 25,98% para 11,14%, no segundo de 20,32% para 9,37%. Tomando como referência Garcia (2013), são apresentados alguns dados referentes à carbonização de eucalipto nas temperaturas de 500 e 700°C, os quais são encontrados teores de voláteis de 13% e 7%, respectivamente, e teor de carbono fixo de 86% e 92%, respectivamente, mostrando uma consistência dos resultados deste trabalho com a literatura. Para o carvão vegetal repirolisado houve uma redução de 23,15% para 10,26% quanto ao teor de voláteis, isto é, aproximou-se dos finos de carvão mineral antracito (valor médio de 11,24%). Estes valores de voláteis estão de acordo com a literatura, Garcia (2013), Cortez et al. (2008) e IPT (2015).

Destaca-se que a repirólise gerou os carvões com os mais altos poderes caloríficos inferiores (PCI). Segundo BASU (2010), quando os carvões vegetais são submetidos à pirólise, parte do teor de voláteis converte-se em compostos gasosos de baixo peso molecular tais como H₂, CH_4 , C_2H_6 e CO em relação aos produtos de pirolise de biomassa. Assim, o CVRP atingiu um teor de voláteis médio de 10,26%. A redução dos elementos H e O leva ao aumento do carbono fixo no carvão (CVRP), conforme mostrado por Jones et al. (2006).

Quanto à porcentagem de cinzas, o carvão mineral apresentou o maior valor e o carvão vegetal apresentou um leve incremento após o processo de repirólise. Considerando que houve volatização e a quantidade de cinzas manteve-se inalterada, os dados estão de acordo com a literatura (Garcia, 2013).

Durante os testes, a dosagem de carbono fixo da mistura de carvões tinha como meta 10,0kg/t da soma de todos os componentes da mistura em base seca, ou seja, 1,0% da massa total. Este valor foi alcançado nos testes de um a seis, oscilando entre 1,00% e 1,02%. Para o teste sete, com CVRP2 houve uma maior variação na dosagem de carbono fixo, sendo este valor de aproximadamente 1,06%. Esta variação ocorreu porque a programação inicial, conforme a Tabela IV.1, foi baseada em um teor de carbono fixo de aproximadamente 72% para os finos de carvões minerais antracito. Esperava-se obter teores de carbono fixo inferiores a 78% para os carvões vegetais (normal e repirolisado), porém este valor de 78% foi superado, conforme a Tabela V.4, para os carvões vegetais repirolisado. Apesar disso, preferiu-se não alterar a programação com o objetivo de não se propagarem maiores erros.

A carga térmica de combustível sólido aplicado à pelota verde em base seca, em cada teste, é apresentada na Tabela V.5. A carga térmica por unidade de massa da mistura seca (CTUMS), definida conforme equação 3.15 (Outotec, 2009), apresentou valores similares nos testes de um a seis, estando de acordo com a literatura (Tôrres et al., 2015).

Tabela V.5 - Carga térmica aplicada em cada teste e as respectivas variações.

1	2	3	4	5	6	7
3,2	93,9	93,9	93,2	94,1	93,3	97,5
	1 3,2	1 2 3,2 93,9	1 2 3 3,2 93,9 93,9	1 2 3 4 3,2 93,9 93,9 93,2	1 2 3 4 5 3,2 93,9 93,9 93,2 94,1	1 2 3 4 5 6 3,2 93,9 93,9 93,2 94,1 93,3

Para os testes de dois a seis foi utilizado uma CTUMS equivalente ao padrão (Teste 1). A exceção foi o teste sete, no qual a CTUMS foi 4,6% maior em relação ao padrão, pois neste teste foi utilizada a maior dosagem de CVRP2, que é o combustível de maior PCI.

A distribuição granulométrica dos seis carvões utilizados nas misturas para queima é apresentada na Figura 5.1.



Figura 5.1 - Distribuição granulométrica dos carvões utilizados nas sete misturas.

Apesar da variação da distribuição granulométrica, em destaque nas frações menores que 44 µm, a granulometria de todos estes carvões estavam dentro da meta aplicada pela mineradora na sua operação de rotina. Destaca-se que o parâmetro de controle foi a área superficial específica.

Ainda no gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, tomando-se como referência a fração passante em 44 μm, os valores encontrados para os seis carvões, CVRP1, CV1, CM2, CM1, CVRP2, CV2 foram, 95,0%, 86,9%, 79,9%, 72,7%, 67,1% e 62,3% respectivamente. Percebe-se, apesar do CM2 apresentar granulometria menor que o CM1, que nas moagens de número 2 buscou-se produzir com a fração passante menor, para que os resultados dessas moagens estivessem mais próximos da meta de área superficial específica da mineradora.

A área superficial específica dos seis carvões utilizados nas misturas para pelotamento e queima é apresentada na Tabela V.6.

	CM1	CM2	CV1	CV2	CVRP1	CVRP2
Área superficial específica média (m ² /g)	12.500	5.333	11.765	8.511	13.333	9.524

Tabela V.6 – Área superficial específica dos carvões utilizados nas misturas.

A primeira moagem foi a do CM1, utilizado no valor padrão. A área superficial específica mínima era de $5.000 \text{cm}^2/\text{g}$, o valor alcançado foi de $12.500 \text{cm}^2/\text{g}$ (com passante em 44µm de 72,7%). Apesar de ter ocorrido sobremoagem, o valor estava dentro da meta inicial. Em função da disponibilidade limitada do laboratório, este material foi aceito para o teste. Conforme estudo de Bailon et al. (2011), com granulometria similar (passante em 44µm de 73,0%), foram encontrados resultados favoráveis em termos de resistência à compressão, melhores que os resultados para o material de maior granulometria (passante em 44µm de 39,0%), nas dosagens de 1,0% de carbono fixo nas misturas secas. Além disso, na mineradora deste estudo são encontrados valores de análise granulométrica de finos de carvão mineral antracito no processo, após a moagem em moinho vertical de rolos, normalmente entre 50 a 70% de passante em 44 µm.

O aumento da área superficial, que aconteceu na moagem do CM1, ocorreu na sequência dos testes de 2 a 5 com o CV1 e o CVRP1. Na metade do tempo de moagem dos finos de carvão mineral antracito já era atingida a granulometria equivalente dos carvões vegetais. Por causa deste tempo de moagem reduzido, foi exigido maior acompanhamento do operador, pois foram necessárias várias manobras para operar o moinho e realizar ensaios granulométricos em função deste tempo de moagem mais acelerado. O processo de moagem foi acelerado, mas o trabalho do operador praticamente dobra em um mesmo intervalo de tempo.

Em pesquisa similar com minério de ferro em *pot grate*, porém utilizando como combustível o carvão de biomassa originário de resíduo de curtume de couro, realizado por Tôrres et al. (2015) no mesmo laboratório deste estudo, foi encontrada uma

granulometria para os resíduos de couro carbonizados (*carbonized leather residues*) CLR semelhante ao CVRP1 e CV1, conforme Figura 5.2. Esta Figura é uma combinação dos resultados deste estudo com os de Tôrres et al. (2015), o qual é representado pelas duas linhas pontilhadas (CM – Finos de Carvão Mineral Antracito e o CLR).



Figura 5.2 - Comparação das granulometrias dos dois estudos de substituição de finos de carvão mineral antracito por carvão vegetal, carvão vegetal repirolisado e o carvão de curtume de couro.

Para a abertura de 44 μ m, as biomassas CV1, CVRP1 e CLR apresentaram passante de 86,9%, 95% e 88,8%, respectivamente, e os CV2 e CVRP2, o passante foi de 62,3% e 67,1%, respectivamente. As diferentes granulometrias apresentaram diferentes impactos na distribuição de calor dentro das pelotas. Isto é, combustíveis de menor granulometria favoreceram a distribuição de calor na pelota. Em relação aos percentuais dosados dos carvões, a Tabela V.7 mostra o percentual efetivo da carga energética (contribuição térmica) para cada combustível aplicado em cada um dos sete testes. Trata-se do balanço energético efetivo de cada experimento, isto é, para cada combustível foi pesada a massa utilizada conforme a metodologia e multiplicado pelo respectivo poder calorífico inferior e dividido pela energia dos combustíveis sólidos totais da mistura, para determinação da contribuição térmica de cada combustível, conforme a equação 5.1:

$$\%E_{x} = \frac{M_{x}.PCI_{x}}{M_{x}.PCI_{x} + M_{y}.PCI_{y}}.100$$
(5.1)

Onde:

- $E_x =$ Percentual energético da combustível X;
- M_x = massa do combustível X sólido utilizado;
- PCI_x = poder calorífico inferior do combustível X utilizado;
- M_y = massa do combustível Y sólido utilizado;
- PCI_v = poder calorífico inferior do combustível Y utilizado;

Tabela V.7 – Participação percentual da contribuição energética nas misturas para a realização dos testes de queima.

Teste	CM (%)	CV (%)	CVRP (%)
1	100,0	-	-
2	92,4	7,6	-
3	91,8	-	8,2
4	89,3	10,7	-
5	89,3	-	10,7
6	61,8	38,2	-
7	61,3	-	38,7

5.1.3. Análise Termogravimétrica dos Carvões e os Seus Desempenhos no *Pot Grate*

Em relação à curva termogravimétrica, foi identificado um comportamento bem distinto entre carvão vegetal (CV), os finos de carvão mineral antracito (CM) e o carvão vegetal repirolisado (CVRP), utilizados nos testes de um a sete. Este comportamento é mostrado na Figura 5.3.



Figura 5.3 - Curva termogravimétrica percentual dos CM1, CV1 e CVRP1, utilizados nos testes de 1 a 5.

O primeiro combustível a se decompor a uma temperatura mais baixa é o CV, seguido pelo CVRP e por úlltimo o CM, em temperaturas iniciais de decomposição de 279°C, 355°C e 365°C respectivamente. Nota-se que para um mesmo percentual de massa decomposto, entre 200° e 900°C, a decomposição térmica de uma mesma quantidade de massa do CV1 em relação ao CM1 ocorre em uma temperatura de aproximadamente 150 a 200°C menor. A decomposição térmica do CVRP1 ocorre em temperatura mais próxima ao do CM1, sendo que entre 200° e 900°C a decomposição de uma mesma quantidade de massa do CVRP1 em relação ao CM1 ocorre em temperatura mais próxima ao do CM1, sendo que entre 200° e 900°C a decomposição de uma mesma quantidade de massa do CVRP1 em relação ao CM1 ocorre em temperatura aproximadamente 40°C menor. Estas diferenças de temperatura para uma

mesma perda de massa mantem-se aproximadamente as mesmas na faixa de temperatura entre 300 - 900 °C.

No processo padrão, utilizando apenas finos de carvão mineral antracito (teste 1), não há combustão na secagem do forno de grelha móvel, ocorrendo apenas perda de água nesta condição. Com o uso de CV a queima ocorreu na região de secagem com temperatura em torno de 279°C, antecipando-se a pré-queima, conforme alguns perfis térmicos propostos para fornos de endurecimento de pelotas de grelha móvel, de acordo com Outotec (2007), Meyer (1980) e Umadevi (2013).

Desta forma, analisando as perdas de massa com a temperatura da Figura 5.3 com o perfil térmico típico de um forno de pelotização de grelha móvel (Outotec, 2007) verifica-se que a 400°C, que corresponde ao final da secagem em um forno, o CM1 perderia 2,2% em relação à massa inicial. Nas mesmas condições os CVRP1 e CV1 perderiam 4,5% e 19,0%, respectivamente. Esta diferença significativa da perda de peso em uma mesma temperatura esta relacionada ao maior teor de voláteis contidos no CV1(25,98%) quando comparado aos teores de voláteis dos CM1(10,17%) e CVRP1(11,14%).

Segundo Basu (2010), a decomposição térmica de um combustível orgânico sólido libera gases combustíveis como CH_4 , H_2 , CO_2 e CO, que junto ao oxigênio (comburente) formam uma mistura ideal para queima em temperaturas entre 300°C e 400°C (Turns, 2013), isto é, a presença de calor, gases combustíveis e excesso de oxigênio (ar de secagem atmosférico em temperaturas superiores a 350°C), formam uma condição satisfatória para combustão, indesejada na secagem do forno de grelha móvel.

A análise dos combustíveis da Figura 5.4 mostra o comportamento termogravimétrico dos combustíveis CM2, CV2 e CVRP2 utilizados nos testes 6 e 7. Esta análise tem comportamento semelhante às apresentadas na Figura 5.3.



Figura 5.4 - Curva termogravimétrica percentual dos CM2, CV2 e CVRP2 utilizados nos testes 6 e 7.

O primeiro combustível a se decompor é o carvão vegetal, sendo que o repirolizado e o mineral decompõem quase que simultaneamente. As temperaturas iniciais de decomposição para os CV2, CVRP2 e CM2 são de 248°C, 349°C e 348°C respectivamente. A curva do CVRP2 praticamente se sobrepõe a do CM2 ate 616°C. Nota-se que para um mesmo percentual de massa decomposto, entre 240° e 616°C, a decomposição térmica de uma mesma quantidade de massa do CV2, comparado aos CM2 e CVRP2, ocorre em uma temperatura de aproximadamente 105°C menor. A partir de 616°C a decomposição térmica do CV2 se acelera e a diferença de temperatura para a mesma massa decomposta de CV2 e CM2 passa a aumentar. Efeito semelhante ocorre com o CVRP2 e o CM2; em que para uma mesma massa decomposta, a temperatura de decomposição do CVRP2 ocorre entre 15°C a 45°C maior em relação ao CM2. Os carvões vegetais (normal e repirolizado) geralmente se decompõem mais rapidamente que o carvão mineral, isto é, a mesma massa decomposta é gerada em temperaturas mais baixas.

De forma similar ao que ocorreu com CM1, CV1 e CVRP1, apresentado na Figura 5.3, ocorreu combustão do CV2, durante a fase de secagem no forno de grelha móvel,

em temperatura de aproximadamente 250°C. Para o CM2 e CVRP2 houve apenas perda de água. Assim, com a perda de massa acelerada do CV2 as condições de combustão foram favorecidas e ocorreu uma antecipação da pré-queima com o uso do CV2, o que poderia levar à queda de qualidade das pelotas ao final do processo.

5.2. Propriedades Físicas e Químicas Obtidas nas Pelotas

Antes da apresentação dos resultados das propriedades físicas e químicas obtidas das pelotas queimadas, são apresentadas as temperaturas do processo na queima das pelotas cruas. Durante os sete testes não houve variação significativa nas temperaturas do processo, conforme Tabela V.8.

queima.					
	Temperatura				
	média (°C)				
Camada	1381				
Superior	1381				
Camada	1272				
Intermediária	1373				
Camada Inferior	1355				
Caixa de Vento	632				

Tabela V.8 – Temperatura máxima média atingida no leito durante os testes de

Não ocorreram variações significativas de temperaturas durante os testes. A distribuição de calor conforme as temperaturas alcançadas mostrou-se uniforme e suficiente para que ocorresse a recristalização máxima da hematita em torno de 1350°C.

A Figura 5.5 apresenta o perfil de temperatura dos sete testes de queima, desde as menores temperaturas na secagem até as temperaturas das pelotas no resfriamento. Observa-se que as curvas de queima tiveram comportamento semelhante, ao longo do tratamento térmico.



Figura 5.5 – Perfil de temperatura alcançado nos sete testes de queima.

5.2.1. Análises Químicas

Os resultados das análises (Fe total por via úmida e demais elementos pelo ICP – Plasma de acoplamento indutivo) das pelotas após a queima são apresentados na Tabela V.9. O resultado foi condizente com as adições realizadas no *pellet feed*, isto é, a meta de 0,85% de CaO na pelota queimada foi alcançada.

Compostos	Teste						
analisados	1	2	3	4	5	6	7
FeT (%)	66,98	67,22	67,2	67,12	67,23	67,23	67,24
SiO ₂ (%)	2,10	2,04	2,08	2,14	2,05	2,01	2,01
Al_2O_3 (%)	0,56	0,58	0,55	0,56	0,56	0,53	0,53
CaO (%)	0,96	0,89	0,87	0,93	0,88	0,9	0,88
MgO (%)	0,12	0,1	0,12	0,1	0,12	0,11	0,12
P (%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Mn (%)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
TiO ₂ (%)	0,058	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Basicidade	0,46	0,44	0,42	0,44	0,43	0,45	0,44

Tabela V.9 - Análises químicas das amostras coletadas de pelotas queimadas para os testes de 1 a 7.

Em relação às dosagens de matérias-primas efetivamente utilizadas para os testes de queima, o planejamento foi seguido conforme a metodologia.

Em relação ao enxofre, este não foi analisado na pelota queimada, visto que os combustíveis utilizados nos testes e na operação regular da mineradora apresentam baixo teor de enxofre.

Em relação às análises químicas, os valores encontrados para as sete amostras de pelotas de alto-forno dos sete testes de queima, mostraram-se similares aos valores encontrados na literatura para pelotas de alto-forno, em conformidade com os valores da Vale (2009), Dahlstedt et al. (1999) e Umadevi (2011).

De maneira geral não há grande variação nas análises químicas do produto da mineradora.

5.2.2. Resistência à Compressão

A Figura 5.6 apresenta a resistência média à compressão em kgf/pelota obtida em amostras dos sete testes de queima. A linha vermelha representa a resistência à compressão média mínima (300kgf/pelota) exigida na produção total de pelotas.



Figura 5.6 - Resistência à compressão média das amostras de pelotas queimadas dos sete testes de queima.

Primeiramente, considerando apenas os valores apresentados na Figura 5.6, e comparando estes com os da literatura, pode-se afirmar que se obtiveram bons resultados de resistências à compressão nos sete testes de queima. Estes foram melhores que os apresentados na literatura: Vale (2009), Dahlstedt et al. (1999), Umadevi (2011) e Geerdes (2009), sendo os valores mínimos de 250 kgf/pelota, 219 kgf/pelota, 260 kgf/pelota e 150 kgf/pelota, respectivamente. Geerdes (2009) menciona a especificação mínima requerida para a utilização de pelotas em alto-forno.

Os testes 1, 2, 3 e 5 apresentaram resultados similares e foram os melhores resultados de resistência à compressão. A volatilização de gases combustíveis e sua combustão em temperaturas abaixo de 400°C não ocorreram e não afetaram a região de

secagem do *pot grate* com combustão nestes testes, por isso foram obtidos valores de resistência à compressão próxima ao padrão.

O teste 4, com maior quantidade de carvão vegetal, apresentou uma queda da resistência de 11,9% em relação ao valor médio do padrão. A queda de resistência neste teste foi devido a:

- Carga térmica proveniente do CV1 foi de aproximadamente 10,7%, esta quantidade mostrou-se suficiente para iniciar a volatilização dentro da pelota crua, ainda na região da secagem, em temperaturas inferiores à 300°C, ocorrendo combustão (Turns, 2013), ou seja, aumentaram as tensões internas na pelota (Meyer, 1980). A evaporação da água e a geração de gases de combustão adicional em região equivalente à secagem causam também uma tensão extra na pelota.
- Obtenção do PCI do carvão mineral CM1 igual a 6676 cal/g, e do carvão vegetal CV1, igual a 7052 cal/g. O maior PCI do CV1 e a volatilização de gases combustíveis favorecem a combustão em temperaturas abaixo de 300°C e levaram a um pior resultado na resistência do teste 4.

O teste 6 apresentou uma queda na resistência à compressão de 11,6%, devido:

- O teor de voláteis da mistura de combustíveis alimentada foi de 15,1%, enquanto nos demais, o teor foi sempre inferior a 12,0%.
- A carga térmica proveniente do CV2 foi de aproximadamente 38,2%, esta quantidade de energia, junto à maior quantidade de voláteis se comparado ao CM e CVRP, é suficiente para que ocorra combustão na pelota ainda na secagem, de forma similar ao teste 4.
- Em relação aos passantes em 44µm do CV1 e do CV2, 86,9% e 62,3%, respectivamente, nota-se que o CV1 tem menor granulometria que o CV2.

Teste similar foi realizado por Tôrres et al. (2015), que teve as mesmas exigências do balanço de massa da Tabela IV.1, porém utilizando o carvão de biomassa de curtume de couro (CLR), com granulometria passante em 44µm de 88,8%. Como consequência, obteve resultados de resistência à compressão melhores que o padronizado, quando a dosagem inclui CLR. Tôrres et al. (2015) menciona que, uma biomassa com a granulometria de seu teste, pode melhorar a distribuição de energia em um processo de queima de pelotas. Logo, neste teste 6, o CV2 com maior granulometria foi desfavorável à hipótese de melhor distribuição de energia na pelota, sendo este um dos fatores que levaram a queda de sua resistência à compressão.

A queda de resistência no teste 7 está associada aos seguintes fatores:

- Quando se compara o teste 7 à testes da literatura como o de Tôrres el al (2015), que utilizou CLR com 25% de carbono fixo, as variações de resistência em relação ao padrão são -12,5% e +10,6%, respectivamente. O CVRP2 apresenta maior granulometria em relação ao CLR no passante em 44µm, 67,1% e 88,8%, respectivamente. O CVRP2 apresenta maior PCI em relação CLR, 7721 kcal/kg e 4968 kcal/kg, respectivamente.
- Este teste foi o que apresentou maior quantidade de carbono fixo por massa de mistura seca 1,062%, ou 6,2% a mais que os demais, aproximadamente. Além disso, a carga térmica por unidade de massa de mistura seca (CTUMS) foi a maior dentre todos os testes. A CTUMS foi de 97,5 kcal/kg ou 4,54% a mais de energia que o padrão. Isto levou a uma maior carga térmica na pelota, quando comparado ao padrão e isto é indesejável.

A mineradora opera os seus fornos com objetivo de que todas as pelotas produzidas componham uma média com resistência à compressão de 300 kgf/pelota. A camada superior de pelotas, próxima aos queimadores, apresenta uma qualidade melhor que as camadas inferiores, pois recebe uma carga de calor mais efetiva, já que esta próxima às chamas dos queimadores. Na prática, é esperado que as pelotas tivessem uma distribuição de resistência entre 200 kgf/pelota a 400 kgf/pelota, alcançando um valor

médio de 300 kgf/pelota. Assim, a avaliação da quantidade de pelotas com resistência mecânica abaixo de 200 kgf/pelota é um importante fator de controle, pois se o valor percentual for superior ao do padrão, é um indicativo de qualidade de queima inadequada. O valor de 200 kgf/pelota, quando confrontado com o número de Gueerdes, 150 kgf/pelota, demonstra um rigor maior da mineradora com a qualidade de seu produto.

O ensaio do percentual de pelotas abaixo de 200 kgf/pelota não é um procedimento padrão, logo não é normatizado pela mineradora do estudo, nem internacionalmente. Trata-se de um procedimento interno da mineradora deste estudo, que ao realizar suas pesquisas, utiliza a prática de fazer esta medição a fim de melhor entender à variabilidade do processo.

A Figura 5. 7 apresenta o percentual de pelotas queimadas em cada teste de queima deste estudo, com resistência à compressão inferior a 200 kgf (barras azuis), e compara estes, aos resultados obtidos por Tôrres et al. (2015) (barras vermelhas).



Figura 5. 7 – Comparativo dos percentuais de pelotas queimadas com resistência à compressão inferior a 200kgf dos carvões vegetais deste estudo e o estudo com biomassa proveniente de curtume de couro (CLR).

Analisando a Figura 5. 7, observa-se que os testes 1, 2, 3 e 7 possuem os melhores resultados quanto à resistência abaixo de 200 kgf/pelota. Os testes 5, 6 apresentaram valores intermediários, e o teste 4 teve o pior resultado. É possível observar que os resultados das amostras repirolisadas são melhores que do carvão vegetal (isso quando se observa a porcentagem da biomassa presente nos testes, por exemplo, comparando o teste 4 e 5 que possuem o mesmo teor de biomassa, 10,7% de carga térmica). Nesse caso, o carvão vegetal repirolisado apresentou uma melhor resistência à compressão, pois a presença de maior teor de voláteis presentes nos carvões vegetais acarreta em gases combustíveis ainda na secagem, que prejudicam a resistência à compressão da pelota final, pelo fato de ocorrer combustão.

O mesmo raciocínio pode ser feito ao analisar e comparar os testes 6 e 7, 20,32% e 9,37% de voláteis e 38,2% e 38,7% de carga térmica proveniente de biomassa, respectivamente. Estes resultados foram obtidos na análise com resistência à compresão menor que 200 kgf/pelota.

O estudo de Tôrres et al. (2015) mostrou sucesso em reduzir o percentual de pelotas com menos de 200kgf/pelota, em razão de sua hipótese de que um combustível de biomassa com gralumotria passante de 88,8% em 44µm pode melhorar a distribuição de energia em um processo de queima de pelotas.

Comparando os dois estudos e seu efeito no processo de queima, observa-se que o poder calorífico inferior dos CLR foi de 4.968 cal/g, os carvões vegetais deste estudo (com e sem pirólise) apresentaram valores na faixa de 7.052 a 7.801 cal/g, respectivamente.

5.2.3. Tamboramento e Abrasão

Os resultados de tamboramento não mostraram variação significativa. Os valores para os testes 1, 2, 3, 5 e 7 foram respectivamente, 95%, 95%, 95%, 94,8% e 94,8%, isto é, próximos e praticamente não diferiram. Os menores valores foram para os testes 4 e 6, em que ambos o valor foi igual a 94,6%.

Os valores encontrados para o índice de tamboramento médio (% > 6,3mm) para as sete amostras de pelotas queimadas originárias dos sete testes de queima, mostraram-se similares aos encontrados na literatura, conforme Vale (2009), Dahlstedt et al. (1999), Umadevi (2011) e Geerdes (2009), sendo os valores de no mínimo 93,5%, 94,0%, 95,5% e 95,0% respectivamente. Dessa forma os valores encontrados para o tamboramento das amostras analisados são considerados satisfatórios.

Nota-se que, os resultados deste estudo foram menores que os encontrados nos estudos de Tôrres et al. (2015), cujo valor padrão foi 95,1% e o pior resultado foi 93,8%, isto é uma variação de 1,47%.

Os finos de carvão mineral antracito tiveram um efeito positivo no tamboramento, pois a sua granulometria passante em 44 μ m para o CM1 e CM2, foi de 72,7% e 79,9%, respectivamente, de forma semelhante aos estudos de Boechat et al. (2011) e Bailon et al. (2011), com os passantes em 44 μ m de 72% e 73% respectivamente.

A Figura 5.8 apresenta os resultados médios de abrasão para as amostras provenientes dos sete testes de queimas.



Figura 5.8 - Resultados médios de abrasão para amostras de pelotas queimadas dos sete testes de queima.

Em relação à abrasão, observou-se uma tendência crescente à medida que se aumentou os teores de carvão vegetal e carvão vegetal repirolisado, visto que, a adição de biomassa tende a aumentar o índice de abrasão. No entanto, quando se compara com a referência (teste 1), embora os resultados tenham variado entre 3,7 e 4,4% de passante em 0,5 mm, todos os resultados são satisfatórios, visto a proximidade destes com o teste padrão (teste 1). Desta forma, é possível afirmar que as condições gerais de queima foram equivalentes gerando produtos similares.

No entanto, é importante ressaltar a influência negativa dos valores de granulometria acima de 44µm dos carvões vegetais, visto que, do teste 4 para o teste 6 (ambos de carvões vegetais) houve uma queda do passante em 44µm, de 86,9% (CV1) para 62,3% (CV2) como apresentado na Figura 5.1. O mesmo pode ser observado nos testes com carvão repirolisado, cujos teores passantes em 44µm foram de 95% para o CVRP1 e 67,1% para o CVPR2.

Os trabalhos de Geerdes (2009), Dahlstedt et al. (1999) e da VALE (2009) adotam como indicativo de qualidade, os valores dos teores de passante em 0,5 mm, no máximo entre 5 e 5,5%. Para todas as amostras, os resultados deste trabalho apresentam valores melhores que os disponibilizados pelos produtores internacionais de pelotas.

6. Conclusões

A análise e discussão dos resultados deste estudo permitiram concluir que:

Em função dos resultados encontrados neste estudo juntamente com a literatura, conclui-se que as biomassas de carvão devem apresentar granulometria menor que 87,0% para a malha de 44µm. Desta forma, ocorre uma melhor distribuição de energia na pelota, melhorando a queima e as propriedades físicas das pelotas queimadas.

- Quanto maior o teor de voláteis de um combustível mais rapidamente ocorre combustão, o que na pelotização de minério de ferro impacta negativamente, gerando gases de combustão na etapa de secagem.
- Os testes 1, 2, 3 e 5 foram os melhores, pois os resultados de resistência à compressão, tamboramento e índice de abrasão ficaram muito próximos e as variações entre estes não foram significativas. Logo, se conclui que a qualidade das pelotas obtidas é similar a do padrão, e é possível a utilização do CV em até 7,6% em substituição dos finos de carvão mineral antracito com contribuições térmicas. Da mesma forma, é possível uma substituição parcial com o CVRP até um limite de 10,7% em relação à carga térmica.
- O teor de voláteis influenciou nas resistências dos testes 4 e 6, pois houve combustão na secagem.
- O uso de carvão vegetal e biomassa em determinadas dosagens pode substituir os finos de carvão mineral antracito, porém estes combustíveis tendem a piorar os valores do tamboramento e abrasão com o aumento das dosagens. Este mecanismo que leva a piora precisa ser mais bem entendido.
- Em termos gerais considerando uma produção anual de 30 milhões de toneladas de pelotas na Samarco por ano, é possível estimar uma redução das emissões de CO₂ em 4.5% e haveria um mercado potencial de 40.000 t (quarenta mil toneladas) de carvão vegetal por ano.

7. Sugestões de Trabalhos Futuros

Testar o uso de carvão vegetal e carvão vegetal repirolisado com 10% de carga térmica e os outros 90% de finos de carvão mineral antracito. Mantendo esta proporção constante, porém variando a dosagem de carbono fixo de 0,7% a 1,2% e variando as granulometrias entre 50, 60, 70, 80, 90 e 100% passantes em 44 μ m.

Realizar testes metalúrgicos (desintegração a baixa temperatura, inchamento, redutibilidade e delta de pressão) para verificar o impacto dos carvões vegetais em pelotas de minério de ferro.

Realizar a coleta dos gases da repirólise e sua análise química, com o objetivo de melhor entender quais são os voláteis desprendidos e, por consequência, a temperatura de ignição destes voláteis, prevendo o que poderá ocorrer com o uso destes carvões em forno de grelha móvel, mais especificamente na zona de secagem.

8. Referências Bibliográficas

Antal Jr, Michael; Gronli, M. The Art, Science and Technology of Charcoal Production. Ind. Eng. Chem., 42, p. 1619 – 1640, 2003.

Abreu , G; Carvalho Jr, J; Silva, B; Pedrini, R. Operational and environmental assessment on the use of charcoal in iron ore sinter production. Journal of Cleaner Production, 101, p .387-394, 2015.

ARAÚJO, Luiz Antônio. Manual de Siderurgia. Vol I. São Paulo: Produção, Editora Arte & Ciências, 1997.

Bailon, A, Belarmino, P, Fonseca, M, Passigatti, V. Avaliação da Dosagem e Granulometria do Carvão nas Propriedades da Pelota Queimada. 41° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 12° Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, Vilha Velha, ES, 12 a 26 de setembro, 2011.

Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. First Edition. Burlington, MA, EUA. Elsevier, 2010.

Boechat, F; Pereira, P; Simões, H; Passigatti, V; Magnago, D.; Bailon, A; Moreira, J. Influência da Distribuição Granulométrica do Calcário e Carvão na Qualidade Física e Metalúrgica das Pelotas de Minério de Ferro. 41° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 12° Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, Vilha Velha, ES, 12 a 26 de setembro, 2011.

Cahyono, R; Yasuda, N; Nomura, T; Akiyama, T. Utilization of Low Grae Iron Ore (FeOOH) and Biomass Through Integrated Pyrolysis-tar Decomposition (CVI process) in Ironmaking Industry: Exergy Analysis and its application. ISIJ International, Vol.55, n.2, p. 428-435, 2015.

Caporali, L; Pinheiro,P; Ottoni, R; Vieira, M B H. Relação microestruturapropriedades-desempenho de minérios de ferro na sinterização. XXIX Seminário de Redução de Minérios de Ferro, ABM, Belo Horizonte, p. 701-717, 1998.

Carvalho, M. Comparação de Tecnologias de Gaseificação de Biomassa para Substituição do Gás Natural em Plantas de Pelotização de Minério de Ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

Conama, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama n°382, de 26 de dezembro de 2006, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, p.413, 2007.

Chemale Junior, F., Takehara, L. Minério de Ferro: Geologia e Geometalurgia. 1.ed. Rio de Janeiro: EDGRAD BLUCHER, 2013. p.139. Cortez, L.; Lora, E.; Gómez, E. Biomassa para Energia. Editora Unicampi, Campinas, 2008.

Dahlstedt, A, Hallin, M, Tottie, M. LKAB's Experimental Blast Furnace for Evaluation of Iron Ore Products. LKAB, Proceedings of Scanmet 1, 1999, p 235 – 245.

Fonseca, M. Influência da Distribuição Granulométrica do Pellet Feed no Processo de Aglomeração e na Qualidade da Pelota de Minério de Ferro para Redução Direta. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais – REDEMAT), Ouro Preto, MG, 2004.

Fonseca, M; Ferreira, H; Otaviano, M; Perin, V. Influência da Dosagem de Carvão na Qualidade das Pelotas Queimadas. Contribuição Técnica ao 39° Seminário de Redução de Minério de Ferro, Ouro Preto, MG, 22 a 26 de novembro de 2009.

Garcia, R. Combustíveis e Combustão Industrial. 2º Edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2013.

Geerdes, M., Toxopeus, H. ,Vliet, C. Modern Blast Furnace Ironmaking na Introduction. 2° Edition, IOS Press BV, Amsterdan, 2009.

Global CCS (carbon capture and storage) Institute. https://www.globalccsinstitute.com/insights/authors/dennisvanpuyvelde/2013/08/23/ ccs-iron-and-steel-production (visto em 10/01/2017).

Higman, C.; Burgt, M. Gasification. Second Edition. Burlington, MA, EUA: Elsevier, 2008.

IPÊ Brasil Projetos. Estudo de viabilidade de matérias primas para produção energética na SAMARCO MINERAÇÃO S.A. Domingos Martins – Espírito Santo. 2014.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Curso de Combustão Industrial, Capítulo4, São Paulo, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, ISO 4700: Iron ore pellets for blast furnace and direct reduction feedstocks — Determination of the crushing strength, Third edition, Geneva, Switzerland, September, 2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, ISO 3271:2007: Iron ores for blast furnace and direct reduction feedstocks – Determination of the tumble and abrasion indices, fourth edition, Geneva, Switzerland, October, 2007.

Jones, J.M., Nawaz, M., Darvell, L.I., Ross, A.B., Pourkashanian, M., Williams, A, 2006. Towards biomass classification for energy applications. In: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, vol. 1. CPL Press, pp. 331-339.

Outotec. Leading Edge Pelletizing Technology. Apresentação para Usiminas, Ipatinga,2009.

Leonel, C. M. L. *Estudo do processo de calcinação como operação unitária adicional na pelotização de minérios de ferro com altos valores de PPC*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

Loppinet-Serani, A, Aymonier, C., Cansell, F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. ChemSusChem 1, 486-503, 2008.

Meyer, K. Pelletizing of Iron Ores Springer – Verlag Berlin, Heidelberg, and Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, 37 – 221, 1980.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação à Mudança do Clima na Mineração. Plano de Mineração de Baixa Emissão de Carbono (Plano MBC). Ministério de Minas e Energia. Brasília, 38p, 2013.

Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gomes-Barea, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. Progress in Energy and Combustion Science, 37, p.611-630, 2011.

Norgate, T.; Langberg, D. Environmental and Economic Aspects of Charcoal Use in Steelmaking. ISIJ International, Vol. 49 (2009), N° 4, pp. 587-595.

Otaviano, M. Estudo Fenomenológico de Carbono no Ferro-esponja Produzido a Partir de Pelotas de Minério de Ferro. Dissertação de Mestrado, Ouro Preto, MG, 2003.

Outotec. Pelletizing Technologies. Outotec Oyj. Helsinki, Finland. May 2007.

Pomerol, C; Lagabrielle, Y; Renard, Maurice; Guillot, S. Princípios de Geologia: técnicas, modelos e teorias. 14°Edição, Porto Alegre, Bookman, 2013.

Samarco Mineração SA. Relatório Anual de Sustentabilidade 2013. Belo Horizonte, 2014.

Silva, M. Aspectos Econômicos do Fomento Florestal. Reunião Técnica Sobre Fomento Florestal. Belo Horizonte, 2005.

Ribeiro, G. Maximização do Desaguamento dos Rejeitos Minerais Gerados pela Concentração do Minério de Ferro. Escola de Engenharia da UFMG, 2016. (Dissertação, Mestrado pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

Rocha, J; Vieira, M; Andrade, V. Geometalurgia de Minério de Ferro. ABM Week, ABM, Rio de Janeiro, 2015.

Tata Steel. Sustainability Report Tata Steel in the Netherlands 2015/2016.

Tôrres, A.; Lange, L.; Melo, G.; Praes, G. Pyrolysis of chromium rich tanning industrial wastes and utilization of carbonized wastes in metallurgical process. Waste Management, 48, p. 448 – 456, 2016.

Turns, S. Introdução à Combustão Conceitos e Aplicações. 3º Edição, Porto Alegre, Mc Graw Hill, 2013.

UNFCCC. Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, EB-20, Apêndice 8, Julho, 2005.

Wang, G; Zhang, J; Shao, J; Ren, S. Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion. Thermochimica Acta, 591, p. 68-74, 2014.

Wendling, Floriano. Modulo Pelotização de Minério de Ferro. Curso de Especialização em Sistemas Minero-Metalúrgicos, UFOP/NUPEC/FG, Ouro Preto – 2006.

Yamaguchi, S; Fujii, T; Yamamoto, N; Nomura, T. KOBELCO Pelletizing Process. KOBELCO Technology Review, 29, p.58-68, 2010.

Umadevi, T; Kumar, Prasana; Lobo, N; Prabhu, M; Mahapatra, P.C.; Ranjan, M. Influence of Pellet Basicity (CaO/SiO₂) on Iron Ore Pellet Properties and Microstructure. ISIJ International, Vol. 51 (2011), No. 1, pp. 14-20.

Umadevi, T; Lobo, N; Desai, S; Mahapatra, P; Sah, R; Prabhu, M. Optimization of Firing Temperature for Hematite Pellets. ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 9, pp. 1673 – 1682.

VALE. Iron Ore Products, Booklet, 2009.

Zahl, R. e Nigro, J. The use of Low-Btu Gas for Iron Oxide Pellet Induration: An Interim Report. Symposium proceedings, Environmental Aspects of Fuel Conversition Technology, IV US Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory. Hollywood, United States of America, April, 1979.