UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROCESSO AUTO-SUSTENTÁVEL DE SINTERIZAÇÃO DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO: INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO LEITO E DA PORCENTAGEM DE MATÉRIA CARBONOSA NA MISTURA

RENATA AMORIM NOGUEIRA DE ALMEIDA

ORIENTADOR: DR. MÁRCIO FERREIRA MARTINS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

VITÓRIA/ES, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROCESSO AUTO-SUSTENTÁVEL DE SINTERIZAÇÃO DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO: INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO LEITO E DA PORCENTAGEM DE MATÉRIA CARBONOSA NA MISTURA

RENATA AMORIM NOGUEIRA DE ALMEIDA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

APROVADA POR:

Dr. Márcio Ferreira Martins (Orientador)

Dr. Marcos Tadeu D`azeredo Orlando (Examinador Interno)

Dr. Marcelo Risso Errera (Examinador Externo)

VITÓRIA/ES, 2014

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

À minha família por ter me dado incentivo e apoio incondicional, sendo compreensiva nos momentos que estive ausente para estudar. Em especial, agradeço ao meu marido Ramon por todo o apoio dado.

Aos meus amigos de trabalho que foram muito companheiros e me permitiram realizar o curso apesar das rotinas cansativas. Em especial, agradeço àqueles que trabalharam comigo na Usina 8 de Pelotização da VALE. Todos deixaram sua marca e por isso sempre lembrarei deles com muito carinho.

A VALE pelo apoio e constante aprendizado proporcionado.

Ao meu orientador Dr. Márcio Martins pelos ensinamentos, correções e incentivos.

Ao Alex Cruz, amigo e parceiro no desenvolvimento do trabalhado, cedendo seus finais de semana para me ajudar no laboratório.

A UFES, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a realização do Mestrado e me possibilitaram vislumbrar novos horizontes e adquirir conhecimentos valiosos.

RESUMO

O Brasil é um dos países que possuem as maiores jazidas de minério de ferro do mundo. Devido aos recursos financeiros envolvidos, mão-de-obra, arrecadação de impostos, envolvimento de atividades logísticas e comercialização exterior, a mineração é uma das principais atividades econômicas do país, envolvendo nesse contexto as plantas de pelotização de minério de ferro.

As pelotas de minério de ferro são um dos insumos essenciais utilizados na produção mundial do aço. Compostas essencialmente de óxido de ferro (Fe₂O₃), são aglomerados com diâmetro que varia de 6,3 a 16 mm, cuja sua produção envolve a combustão para que obtenham a resistência mecânica necessária para serem utilizadas nos alto fornos siderúrgicos. Tal característica impede que as pelotas se quebrem e se transformem em finos, dificultando a permeação do ar através da carga do alto forno e consequentemente reduzindo a eficiência da queima e produção do ferro gusa, o qual é transformado em aço nas etapas posteriores de refino.

Para garantir a produção de pelotas com a qualidade desejada, especialmente nos aspectos de composição e resistência mecânica, foi proposta queima controlada em reator de leito fixo simulando as características dos fornos utilizados na indústria. Com os resultados obtidos, foi possível correlacionar nível de temperatura, consumo de O₂ e geração de CO₂ e resistência à compressão, permitindo o aprimoramento do processo de combustão de pelotas, além de atestar a possibilidade de utilização de outros combustíveis sólidos como alternativas ao gás natural.

Palavras chave: sinterização auto-sustentável, pelotas de minério de ferro, combustão, reator de leito fixo, pelotização.

iii

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	I
2	PROCESSO DE PELOTIZAÇÃO	5
3	COMBUSTÃO DE SÓLIDOS1	
3.1 (CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS1	1
3.2 A	COMBUSTÃO DE SÓLIDOS1	5
3.3 F	ASES DA COMBUSTÃO NO REATOR20)
4	ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DAS PELOTAS2	3
5	NOVO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DAS PELOTAS	3
5.1 F	PROPOSTA DOS EXPERIMENTOS	3
5.2 [DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS4 ²	1
5.3 (CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DO LEITO: CARVÃO VEGETAL	
E PE	LOTAS DE MINÉRIO DE FERRO44	1
6	RESULTADOS	I
6.1	EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA vs. CONSUMO DE O_2 E GERAÇÃO DE	
CO_2	5′	1
6.2 I	NFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE CARVÃO54	1
6.3 I	NFLUÊNCIA DA BASE DE CARVÃO50	3
6.4 I	NFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR (VAR)58	3
6.5 F	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO60)
7	CONCLUSÃO77	7
8	REFERÊNCIAS79	•

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração dos processos de extração de minério de ferro, processo de
pelotização e aplicação das pelotas na siderurgia5
Figura 2: Fluxograma da produção de uma usina de pelotização
Figura 3: Forno de grelha móvel10
Figura 4: Desenho esquemático das principais fases da combustão de uma
partícula de carvão ou de biomassa (CUNHA, 2010)17
Figura 5: Fenômenos de transferência de calor e massa, fluxos e reações
químicas no meio poroso reativo (HALLETT, 2005 apud MARTINS, 2008)21
Figura 6: Fases da combustão no reator21
Figura 7: Reações da combustão sob o ponto de vista da partícula e do leito22
Figura 8: Esquemático das fases do forno de grelha24
Figura 9: Esquemático da disposição dos termopares no leito de pelotas24
Figura 10: Esquemático da frente de reação química das pelotas26
Figura 11: Aparato experimental utilizado na redução direta27
Figura 12: Aderênica das pelotas no processo de redução direta28
Figura 13: Efeito da temperatura de redução no grau de aderência das pelotas em
diferentes atmosferas
Figura 14: Efeito da composição da atmosfera no grau de aderência das pelotas
em diferentes temperaturas29
Figura 15: Temperatura do leito e tempo de sinterização em função da quantidade
de carvão vegetal e coque (OOI et al., 2011)
Figura 16: Esquemático de processo de sinterização em siderurgia32
Figura 17: Diagrama esquemático de processo de sinterização do minério de ferro
Fonte: Zandi, Martinez-Pacheco e Fray, 2010
Figura 18: Esquemático do leito de pelotas utilizando o gás como combustível38
Figura 19: Esquemático do leito composto de carvão e pelotas de minério de ferro.39
Figura 20: Comparativo da configuração do leito com os combustíveis sólido e
gasoso40

Figura 21: Componentes da câmara de combustão do gaseificador downdraft Powerpallet GEK41 Figura 22: Disposição das pelotas e carvão nos experimentos com base de carvão......43 Figura 23: Disposição das pelotas e carvão nos experimentos sem base de carvão......44 Figura 24: Pelotas utilizadas nos experimentos......48 Figura 25: Pelotas utilizadas nos experimentos......49 Figura 26: Carvão mineral granulado utilizado na mistura com as pelotas de minério de ferro......50 Figura 27: Carvão mineral de maior granulometria utilizado na base do reator.50 Figura 28: Curva de temperatura e de consumo de O₂ e emissão de O₂ para experimentos com vazão máxima de ar, 15 % de carvão e com base......52 Figura 29: Determinação do percentual volumétrico (%) x tempo (hora) de consumo O₂ e geração de CO₂ através da área hachurada......53 Figura 30: Influência do percentual de carvão para experimentos com base e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos guadrados tracejados......54 Figura 31: Influência do percentual de carvão para experimentos com base e velocidade média de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados......55 Figura 32: Influência do percentual de carvão para experimentos sem base e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos Figura 33: Influência da presença de base de carvão para experimentos com 15 % de carvão e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados......57 Figura 34: Influência da presença de base de carvão para experimentos com 10 % de carvão e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados......57 Figura 35: Influência da velocidade do ar para experimentos com base e 15 % de Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados carvão. Figura 36: Influência da velocidade do ar para experimentos com base e 10 % de carvão. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados......60 Figura 37: Ensaio de resitência a compressão das pelotas gueimadas.61 Figura 38: Curva de tensão (daN) x deformação (mm) para pelota de experimento com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base......62 Figura 39: Curva de tensão (daN) x deformação (mm) para pelota de experimento com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base......62 Figura 40: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 15 % de carvão – experimento com base.63 Figura 41: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 15 % de carvão - experimento sem base.64 Figura 42: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 10 % de carvão – experimento com base.65 Figura 43: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 10 % de carvão – experimento sem base.65 Figura 44: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base.....67 Figura 45: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 10 % de carvão e presença de base.....67 Figura 46: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 5 % de carvão e presença de base......68 Figura 47: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade média de ar, 15 % de carvão e presença de base.69 Figura 48: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade média de ar, 10 % de carvão e presença de base.69 Figura 49: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade

Figura 50: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade
máxima de ar, 10 % de carvão e sem presença de base71
Figura 51: Comparativo da resistência média à compressão de pelotas dos
experimentos com vaelocidade máxima de ar, com e sem base para 15 %, 10 % e
5 % de carvão72
Figura 52: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade
máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base73
Figura 53: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade
média de ar, 15 % de carvão e presença de base73
Figura 54: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade
máxima de ar, 10 % de carvão e presença de base74
Figura 55: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade
média de ar, 10 % de carvão e presença de base74
Figura 56: Comparativo da resistência média à compressão de pelotas dos
experimentos com base, com velocidade máxima e média de ar para 15 %, 10 %
de carvão76

LISTA DE TABELAS

13
oveniente
14
GUEIRA,
14
GUEIRA,
15
27
27
na região
35
36
nbustíveis
40
43
45
45
46
46
47
47
47
48
51

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países que possuem as maiores jazidas de minério de ferro do mundo. Devido aos recursos financeiros envolvidos, mão-de-obra, arrecadação de impostos, envolvimento de atividades logísticas e comercialização exterior, a mineração é uma das principais atividades econômicas do país, envolvendo nesse contexto as plantas de pelotização.

As pelotas de minério de ferro são um dos insumos essenciais utilizados na produção mundial do aço. Compostas essencialmente de óxido de ferro (Fe₂O₃), são aglomerados com diâmetro que varia de 6,3 a 16 mm, cuja sua produção envolve a combustão para que obtenham a resistência mecânica necessária para serem utilizadas nos alto fornos siderúrgicos. Tal característica impede que as pelotas se quebrem e se transformem em finos, dificultando a permeação do ar através da carga do alto forno e consequentemente reduzindo a eficiência da queima e produção do ferro gusa, o qual é transformado em aço nas etapas posteriores de refino.

No processo metalúrgico, a produção de pelotas envolve as etapas de preparação da matéria prima, formação das pelotas cruas (assim denominadas antes da queima), combustão e estocagem. Dentre essas etapas, a principal é a de combustão, já que determina a produtividade da planta de pelotização e as propriedades das pelotas produzidas, em especial, a resistência à compressão.

O mercado mundial de pelotas de minério de ferro passa por incertezas após a crise financeira que afetou todo o mundo desde 2008. No entanto, hoje já é possível constatar que a demanda tem se mostrado crescente após vários meses de usinas paradas por falta de clientes e o preço abaixo do ideal reduzido drasticamente devido a duras negociações e à falta de perspectiva de normalização da demanda. Diante deste cenário, as empresas necessitam aumentar produtividade e manter controle austero de gastos para garantir margem adequada de lucro e oferecer maiores rendimentos aos acionistas. No processo de pelotização um dos maiores limitadores do aumento da produtividade é a qualidade, pois apesar da queda do

1

preço, as especificações de qualidade da pelota continuam rígidas. Neste contexto as empresas de pelotização buscam maior controle dos seus processos produtivos, atuando em cada fase do processo, visando garantir a produção de pelotas com a qualidade desejada, especialmente nos aspectos de composição e resistência mecânica.

Apesar da abrangência mundial das plantas de pelotização, não existe padronização que correlacione os fatores do processo térmico com as propriedades das pelotas produzidas. Para possibilitar a associação dos aspectos do processo como temperatura e tempo de residência com a resistência à compressão das pelotas, fazse necessário controle rigoroso do processo. No entanto, comumente são observados nas plantas de pelotização a falta desse rigor do ponto de vista científico, impossibilitando sua otimização. Como exemplo, é comum uso de queimadores projetados para combustíveis sólidos (carvão mineral), porém usados para queima de gás natural, sem correlação da quantidade de gás natural utilizado, dos níveis de temperaturas alcançados e de resistência à compressão das pelotas produzidas.

Através da combustão em reator de leito fixo, simulando o processo dos fornos de pelotização, esse trabalho propõe estabelecer combustão controlada das pelotas utilizando materiais carbonosos (como o carvão vegetal), buscando correlacionar aspectos do processo com a resistência à compressão das pelotas produzidas. Os principais objetivos são:

- Propor processo auto-sustentável de combustão de pelotas, com mistura do combustível junto às pelotas antes da ignição e ocorrência da combustão sem necessitar de alimentação de combustível durante o processo.
- Estabelecer correlação dos principais aspectos do processo (temperatura, velocidade do ar e percentual de combustível) com a resistência à compressão das pelotas. Dessa forma, busca-se possibilitar a determinação do percentual de combustível a ser adicionado ao leito de acordo com a resistência a compressão desejada das pelotas.

- Flexibilizar a operação, permitindo uso adequado de material carbonoso em plantas projetadas para trabalhar com gás natural, fazendo-se as adaptações necessárias no processo;
- Possibilitar a utilização da quantidade de combustível suficiente para se obter as pelotas com determinada resistência à compressão, sem desperdício.
- Incentivar a utilização de outros resíduos carbonosos no processo.

Para atendimento dos objetivos supracitados, este trabalho é estruturado iniciandose pelo entendimento do processo de pelotização, no Capítulo 2. No Capítulo 3 são apresentados os conceitos da combustão de sólidos. Neste capítulo, resultados da caracterização termoquímica de sólidos envolvidos no estudo são mostrados e na sequência as reações termoquímicas que ocorrem na combustão são discutidas para suportar a análise dos resultados experimentais. No Capítulo 4 mostra-se o estado da arte da sinterização de pelotas, com foco no forno e nas evoluções tecnológicas dessa etapa do processo. No Capítulo 5 é detalhado o procedimento experimental que foi realizado com reator de leito fixo. Na sequencia, os resultados são discutidos no Capítulo 6 e a conclusão no Capítulo 7.

2 PROCESSO DE PELOTIZAÇÃO

Os processos de lavra, classificação, manuseio e transporte de minério de ferro geram uma quantidade elevada de partículas finas e ultrafinas, cuja aplicação direta na indústria siderúrgica é impraticável. Com o objetivo de viabilizar o aproveitamento comercial dos finos e elevar o rendimento de suas minas, mineradoras passaram a agregar essas partículas em pelotas, com dimensionamento e características de qualidade que possibilitassem sua aplicação direta nos fornos siderúrgicos, conhecidos por alto-fornos. A produção das pelotas de minério de ferro utilizadas na siderurgia envolve a extração e beneficiamento do minério de ferro e o processo de pelotização (Figura 1).



Figura 1: Ilustração dos processos de extração de minério de ferro, processo de pelotização e aplicação das pelotas na siderurgia.

Entre os diversos processos de aglomeração existentes, o mais adequado para agregar as parcelas finas do minério é a pelotização. Este processo, através de combustão à alta temperatura, converte essas partículas de minério em pelotas de tamanho e qualidade adequados a utilização nos alto-fornos.

O alto-forno, foco principal de utilização das pelotas de minério é abastecido antes do início da combustão, portanto são necessários meios de entrada e circulação de ar e gases de combustão, em todas as regiões da carga. Por esse motivo, é imprescindível que as partículas, tanto de combustível como de minério de ferro, tenham dimensões grandes o suficiente para que remanesçam lacunas entre elas. Pela mesma razão, é preciso que estes materiais tenham resistência mecânica capaz de suportar o próprio peso da carga do forno, para que não haja esmagamento e conseqüente obstrução do alto-forno, daí a necessidade de pelotização, em se tratando de partículas finas e/ou ultrafinas de minério.

As etapas envolvidas no processo de pelotização, de forma geral, podem ser agrupadas em três estágios, ilustrados na Figura 2:

- <u>1-2: Preparação das matérias-primas</u>: etapa cujo objetivo é adequar as características do minério de ferro às exigidas para a produção de pelotas cruas. Neste estágio é preparada a mistura a ser pelotizada, que pode comportar diferentes tipos de minérios e aditivos, estes utilizados para modificar a composição química e as propriedades metalúrgicas das pelotas. Nesta etapa também são adicionados aglomerantes (como por exemplo, a bentonita e aglomerantes sintéticos) para possibilitar a formação de pelotas cruas com resistência física suficiente para resistir ao trajeto do pelotamento para o forno e também evitar a ocorrência de choque térmico na etapa de queima.
- <u>2-3</u>: Formação das pelotas cruas: A formação de pelotas cruas, também conhecida por pelotamento, tem por objetivo produzir pelotas numa faixa de tamanhos apropriada e com resistência mecânica suficiente para suportar as etapas de transferência e transporte entre os equipamentos de pelotamento e o de tratamento térmico.
- <u>3-4: Queima das pelotas:</u> A fim de conferir às pelotas alta resistência mecânica e características metalúrgicas apropriadas, as mesmas são submetidas a um processamento térmico num forno de pelotização com o objetivo de sinterizá-las a temperaturas superiores à 1000 °C. Há no forno

regiões de secagem, pré-queima, queima, pós-queima e resfriamento. O tempo de duração de cada etapa e a temperatura a que são submetidas as pelotas têm forte influência sobre a qualidade do produto final.

 <u>4-5: Estocagem das pelotas queimadas (produto final)</u>: Após a saída do forno, as pelotas passam por um peneiramento com o objetivo de eliminar os finos da produção e classificá-las por diâmetro, sendo posteriormente empilhadas no pátio de estocagem para comercialização e embarque.



Figura 2: Fluxograma da produção de uma usina de pelotização. Fonte: Curso da VALE sobre pelotização.

Segundo Kurt Mayer (1995), na fase de processamento térmico as pelotas, dispostas em leito sobre os carros de grelha, passam por cinco etapas: secagem que é subdividido em secagem ascendente e descendente, pré-queima, queima, pós-queima e resfriamento, as quais serão descritas a seguir (Figura 3):

- <u>Secagem ascendente</u> Tem por finalidade secar a pelota, retirando-lhe a umidade para depois ser queimada. Durante a secagem, a parte superior da camada das pelotas atinge uma temperatura de aproximadamente 350 °C, pois a umidade da camada inferior é transferida para superior. O objetivo é garantir que a taxa de transferência de calor seja suficientemente baixa, a fim de evitar que o vapor seja liberado rapidamente do centro da pelota. A saída excessivamente rápida do vapor fará trincas nas pelotas, que em alguns casos se despedaçam e chegam até a explodir.
- <u>Secagem descendente</u> Na secagem ascendente as pelotas mais úmidas, após a passagem do ar ou gás situam-se no topo da camada de pelotas, assim não tem que suportar peso. A secagem descendente é feita com fluxo descendente de gases quentes. A umidade das camadas superiores é transferida para as camadas inferiores. Devido ao fato de que as pelotas, quando sujeitas à elevação repentina de temperatura, tendem a quebrar se a camada de pelotas do topo ainda estiver úmida. Esse tipo de secagem se faz necessária antes das pelotas entrarem na zona de pré-queima a uma temperatura elevada, podendo sofrer choque térmico.
- <u>Pré-queima</u> É iniciada após a etapa de secagem das pelotas. Inicia-se com uma temperatura de 600 °C, e tem como finalidade melhorar a resistência das pelotas ao choque térmico para suportar a etapa seguinte. Os valores extremos situam-se entre 600 e 1000 °C. O pré-aquecimento será diferente, dependendo do tipo da pelota a ser produzida ou do gênese do minério (hematítico, limonítico ou magnetítico).
- <u>Queima</u> Etapa final da fabricação das pelotas. Tem como objetivo fornecer as pelotas características físicas, químicas e metalúrgicas necessárias. Uma pelota pode ser considerada sinterizada à temperaturas entre 1300 e 1370 °C.

Temperatura na ordem de 1270 °C no fundo da camada e de 1350 °C no topo são normalmente suficientes para se obter uma ótima resistência à abrasão e compressão. Quanto maior a altura da camada de pelotas cruas, maior deverá ser a permanência das mesmas na zona de queima. Se a camada de pelotas é muito alta e se o tempo para queima é muito baixo, não haverá tempo suficiente para o calor ser transferido a parte inferior da camada, e esta não chegará a uma queima completa. A temperatura apropriada para as pelotas que estão no fundo da camada seja no mínimo de 1270 °C e que esta seja no final da zona da queima.

- <u>Pós Queima</u> Nesta faixa não existe mais queimadores instalados e nenhum óleo adicional é consumido. O ar proveniente da zona de resfriamento é revertido para topo da camada de pelotas atravessando-a no sentido descendente. Este ar transfere o calor que existe nas pelotas situadas no topo da camada para aquelas situadas na parte inferior, sendo assim a queima completa é efetuada sem adição suplementar de óleo combustível.
- <u>Resfriamento</u> É realizado no sentido ascendente do fluxo de ar. A zona de resfriamento divide-se em duas partes:
 - <u>Resfriamento Primário</u> A primeira zona logo após a pós queima. O ar pré-aquecido que sai desta zona vai direto as câmaras de combustão e é chamado de ar de recuperação direta.
 - <u>Resfriamento Secundário</u> O ar sai com temperatura abaixo de 350 °C e é dirigido para a zona de secagem descendente.

Nesta fase as pelotas atingem temperaturas inferiores à 150°, podendo ser descarregadas pelas correias transportadoras. A descarga em temperaturas superiores poderiam danificar as correias e reduzir sua vida útil.

Dentre as etapas do processo de pelotização, a principal é a de combustão, já que determina a produtividade da planta de pelotização e as propriedades das pelotas

produzidas, em especial, a resistência à compressão. Dessa forma, a seguir, no capítulo 3 será abordada a combustão de sólidos e posteriormente, no capítulo 4, será apresentado o estado da arte da sinterização de pelotas, promovendo o conhecimento necessário para proposição de novo processo de sinteirização de pelotas.



Figura 3: Forno de grelha móvel. Fonte: Curso da VALE sobre pelotização.

3 COMBUSTÃO DE SÓLIDOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Os combustíveis sólidos são a principal fonte primária de energia utilizada pela humanidade. Inicialmente empregados na geração de fogo como fonte de calor e luz, os combustíveis sólidos tem sido vastamente utilizados desde então. Até meados do século XVIII a madeira era o combustível mundial primário. Posteriormente, a Revolução Industrial, marcada pela transição dos métodos artesanais para a produção por máquinas e consequente aprimoramento dos processos produtivos, promoveu a utilização do carvão como combustível em larga escala. Iniciou-se, então, a redução da utilização da madeira e crescente predomínio do carvão mineral, seguido pelo petróleo e, mais recentemente, do gás natural. Com a possibilidade de esgotamento das grandes reservas de petróleo e gás natural, o carvão pode, mais uma vez, tornar-se a principal fonte de combustível fóssil no mundo (FORSMO, 2007). Nesse contexto o Brasil assume posição importante por ser o maior produtor e consumidor mundial de carvão vegetal, sendo o setor siderúrgico responsável por cerca de 85 % do consumo do país, na produção de ferro-gusa, ferro-ligas e aço (ROSOLEM, 2010). Em termos de participação na matriz energética do país, segundo o plano Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE 2020) desenvolvido pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) em 2010, o carvão mineral e derivados é responsável por 17,7 % da oferta interna de enegia.

Além do carvão, outros materiais carbonosos também são utilizados como combustíveis. Dentre eles, destaca-se a biomassa, obtida de vegetais não-lenhosos e de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, dentre os quais encontramos os resíduos agrícolas, urbanos e industriais (ROSOLEM, 2010). A grande vantagem da utilização da biomassa é a possibilidade da indústria reaproveitar os prórios resíduos na geração de energia, reduzindo custos.

A compreensão da combustão dos sólidos nos permite projetar eficientemente a sua utilização nos processos térmicos industriais, em especial, na pelotização do minério

de ferro. Sendo assim, a primeira etapa a ser seguida na modelagem de um processo térmico é a caracterização do combustível a ser utilizado, tornando conhecida a qualidade do material em questão para fins energéticos.

O carvão vegetal é um subproduto resultante do processo de pirólise da madeira, também conhecida como carbonização da madeira seca. Nesse processo, a madeira é aquecida em ambiente fechado, na ausência ou presença controlada de oxigênio, a temperaturas superiores à 300 °C, desprendendo vapor d'água, alcatrão e gases não condensáveis, ficando como resíduo o carvão. Além de conhecer a origem do combustível, para prever seu comportamento durante a combustão, existem alguns tipos principais de análises utilizadas para sua caracterização: análise imediata, análise elementar, termogravimetria e poder calorífico.

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo (NBR 8112:1986) presentes na estrutura do material:

- Umidade: É a quantidade total de água presente na amostra. Resulta da soma da água superficial e da água de equilíbrio ou inerente, retida nos poros do combustível. É obtida colocando-se o material na estufa a 105 °C.
- Cinzas: Impurezas acrescidas à matriz de carbono. Não reagentes, portanto não apresentam poder calorífico mas sua presença ocasiona diminuição do poder calorífico por quilograma de combustível.
- Voláteis: São um conjunto de gases combustíveis, alcatrão e outros hidrocarbonetos desprendidos da matriz orgânica quando se aquece em temperaturas apropriadas. A matéria volátil não inclui a umidade.
- Carbono fixo: É o resíduo carbonoso do combustível, determinado subtraíndo-se percentuais de umidade, matérias voláteis e cinzas de uma amostra.

Para consideramos o carvão de boa qualidade, as seguintes características devem ser encontradas: alta densidade relativa aparente, alto teor de carbono fixo, alto

poder calorífico, baixa umidade, baixo teor de matéria volátil e baixo teor de cinzas (ROSA, R. A. et al., 2012). Já segundo Moura (2010), um bom carvão tem poder calorífico de 30 a 33 MJ/kg, material volátil menor que 30 % e teor de cinzas de 1 a 3 %.

Todavia, devido à heterogeneidade na produção e distribuição do carvão, a qualidade do carvão vegetal torna-se incerta. Visando determinar o padrão de qualidade do carvão vegetal para uso doméstico, foi criado em 2003 no Estado de São Paulo o Selo Premium, promulgado pela a Resolução n°10 SAA, de 11 de julho de 2003. Nesta resolução, a umidade do carvão vegetal deve estar abaixo de 5 %, o teor de carbono fixo (TCF) deve ser maior que 75 %, teor de materiais voláteis (TMV) e o teor de cinzas devem ser menores que 23,5 % e 1,5 %, respectivamente (ROSA, R. A. et al., 2012). No entanto, de acordo com o Departamento Nacional e Produção Mineral (DNPM), o percentual de carbono fixo nos carvões minerais brasileiros é inferior a 40 % (Tabela 1):

	PCS (kcal/kg)	Carbono (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)
Paraná	4850	30	44	7,0
Santa Catarina	2750	21-26	58-62	4,3-4,7
Rio Grande	do Sul			
Candiota	3200	23	52	1,6
Outros RS	3000-4500	23-30	40-55	0,5-2,5

Tabela 1: Características dos carvões brasileiros. Fonte: Santana, E. R. R. de et al. 2011.

Legenda: PCS - Poder Calorífico Superior. Fonte: DNPM (2006).

A Índia utiliza o carvão mineral como a principal fonte de energia, cuja quantidade de cinzas varia entre 50 % e 55 %, com uma média de 40 %. Esse índice torna necessário que haja utilização das cinzas em larga escala, já que entre 2004 e 2005 foram geradas 110 milhões de toneladas de cinzas no país (PATRA, 2012).

Além da análise imediata do combustível, faz-se a análise elementar para determinação do percentual, em massa, do carbono, enxofre, hidrogênio, oxigênio e demais elementos que constituem o combustível seco. A caracterização elementar é importante pois cada elemento químico possui uma característica particular. Por exemplo, o hidrogênio e o carbono cooperam positivamente para o poder calorífico, ao contrário do oxigênio. Já o enxofre e o nitrogênio contribuem negativamente para saúde humana e para o ambiente (ROSA, R. A. et al., 2012).

A estrutura e as propriedades dos carvões são muitas vezes dependentes da estrutura e concentração dos elementos C, H, O, N, S, água, matéria mineral, além de condições de processo tais como: tamanho de partícula, massa, taxa de aquecimento, entre outros. Se focarmos na composição elementar, é possível estimar poder calorífico e matéria volátil, relacionando composição e propriedades através de equações de predição. No entanto, devido à natureza complexa do carvão, os resultados produzem bom acordo para uma gama limitada de correlações (MATHEWS, J. P. et al., 2014).

Crnkovic et al. (2004) realizam análises imediata e elementar de amostra de carvão mineral proveniente de Criciúma (SC) e encontraram percentual de 50,59 % de carbono na análise elementar e 35,44 % de Carbono fixo na análise imediata (Tabela 2):

	/ (1101000 0		o infodiata	40 041740		1000 01010		10101110 (00).
	Anál	ise element	tar %		Análise imediata %			
С	Н	0	N	S	Água	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas
50,59	3,52	7,93	0,90	5,14	0,81	19,25	35,44	44,50

Tabela 2: Análises elementar e imediata do carvão mineral CE 4500 - proveniente de Criciúma (SC)

Além do carvão, a biomassa proveniente de resíduos orgânicos também é usada como combustível, cabendo a análise de suas propriedades, a exemplo da casca de arroz, fibra de coco e caroço de açaí (Tabela 3) entre outros (Tabela 4).

Tabela 3: Análises elementar e imediata de resíduos orgânicos (NOGUEIRA, 2007).

Material	Análise elementar %					Análise imediata %		
(base seca)	С	Н	0	N	S	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas
Casca de arroz	38,30	4,40	35,50	0,83	0,06	63,60	15,80	20,60
Caroço de açaí	46,00	6,00	46,00	0,80	-	79,44	19,45	1,11
Tabala 4. An álian impediate a nadar salarífica da regúluca antâniana (NOOUEIDA, 0007)								

Tabela 4: Análise imediata e poder calorífico de resíduos orgânicos (NOGUEIRA, 2007).

D	Nome Comercial	Nome científico:	PCS (kcal/kg)	Carbono Fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	DG (kg/m3)
1	Асари		4944,30	20,91	78,72	0,3745	250
2	Andiroba	Carapa guianensis Aubl.	4720,67	10,14	89,86	0,0002	290
3	Angelim		4183,33	15,13	70,01	14,8550	280
4	Angelim Pedra	Hymenolobium spp.	4739,40	17,15	81,56	1,2977	265
5	Angelim vermelho	Dinizia excelsa	4881,00	20,34	79,61	0,0457	250
6	Bambu		4533,67	17,78	81,34	0,8777	267
7	Breo		4756,20	14,19	85,62	0,1900	259
8	Buchas trituradas de dendê		4142,40	15,23	72,86	9,9105	298
9	Cacho seco de amêndoa		4622,67	16,60	80,55	2,8533	200
10	Caroço de açai	NT	4576,00	19,45	79,44	1,1057	240
11	Casca de amêndoa		5308,33	20,66	77,73	1,6106	220
12	Casca de palmito		3864,67	18,00	76,14	5,8642	240
13	Cascas de castanha do Pará		4843,60	27,07	71,04	1,8823	240
14	Cascas de nozes		5039,00	22,49	75,86	1,6515	260
15	Cedro		4827,20	15,27	84,63	0,1031	249
16	Copaíba	Copaifera spp.	4755,00	9,05	90,87	0,0847	250
17	Cumaru	Dipteryx odorata	4810,30	13,29	86,65	0,0658	270
18	Falso Pau-Brasil		5257,20	21,42	78,39	0,1874	220
19	Fibra de coco		4458,33	24,67	70,60	4,7314	282
20	Fibra de dendê		3953,18	19,59	76,21	4,2005	200
21	Garapa		4463,00	18,33	78,51	3,1655	200
22	Jatobá	Hymenaea courbaril	4636,60	19,99	79,63	0,3808	200
23	Louro-Faia	Euplassa spp.	4710,00	17,75	82,04	0,2106	230

3.2 A COMBUSTÃO DE SÓLIDOS

Em termos macroscópicos, a combustão consiste na reação química exotérmica de oxidação na qual ocorre desprendimento de luz e calor. Para que a combustão ocorra, faz-se necessária a união dos quatro elementos abaixo:

- Combustível: É toda substância capaz de queimar e alimentar a combustão, podendo ser sólidos, líquidos ou gasosos;
- Comburente: É o elemento oxidante que reage com o combustível alimentando a combustão;

- Calor: É a transferência de energia térmica de um corpo ou sistema para o outro, em virtude da diferença de temperatura entre eles.
- Reação em cadeia: É a queima auto-sustentável, resultante da união do combustível, comburente e calor. Quando o calor é propagado no leito de combustão, atinge o combustível e ocasiona novas reações de oxidação, irradiando mais calor, formando um ciclo constante.

A combustão de combustíveis sólidos de origem orgânica envolve processos físicos e químicos e pode ser representada pela seguinte reação simplificada:

$$C_a H_b O_c S_d + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) \cdot O_2 \rightarrow a \cdot CO_2 + \frac{b}{2} \cdot H_2 O + d \cdot SO_2$$

A reação de combustão pode ser completa ou incompleta, no ponto de vista da disponibilidade de oxigênio para processar a combustão. Na combustão completa ocorre a oxidação total do carbono, formando como produtos o CO₂ e H₂O. Na combustão incompleta o oxigênio presente não é suficiente para oxidar todo o carbono, gerando como produto CO e H₂O. As reações de oxidação resultantes da combustão são exotérmicas, conforme representadas isoladamente abaixo:

 $C + O_2 = CO_2 + calor de reação;$

C + O = CO + calor de reação;

 $2H_2 + O_2 = H_2O + calor de reação.$

Já em termos microscópios, segundo Cunha (2010), quando uma partícula é lançada num ambiente reativo (combustão ou gaseificação), são observados os seguintes processos principais no interior da partícula e na camada de gás que a envolve, após algum tempo de residência no reator (Figura 4):

- Aquecimento por convecção e radiação ocasionando perda de massa inicial devido à secagem;
- Degradação térmica do sólido (emissão de voláteis);

- Reações homogêneas de oxidação dos voláteis e;
- Oxidação do resíduo carbônico (reações heterogêneas).



Figura 4: Desenho esquemático das principais fases da combustão de uma partícula de carvão ou de biomassa (CUNHA, 2010).

Os processos acima descritos ocorrem durante três estágios: secagem, pirólise e reações heterogêneas. A exemplo dos reatores de leito fixo, é possível prever a ocorrência dos estágios no reator, a depender da localização da frente de combustão.

Na indústria da pelotização é comum classificar a combustão das pelotas de minério de ferro em fases de acordo com as faixas de temperatura: pré-queima, queima, pós-queima e resfriamento, sem levar em conta as reações dos estágios de secagem, pirólise e reações heterogêneas. No entanto, para possibilitar entendimento da combustão é necessário classificá-la em função das reações termoquímicas, portanto foram considerados os estágios abaixo:

- a) Secagem;
- b) Devolatilização;
- c) Reações Heterogêneas.

3.2.1 SECAGEM

A secagem é a remoção do vapor de água a partir da superfície do material, através da aplicação de calor. Assim, é um processo de combinado de calor e transferência de massa que necessita de fornecimento de energia (KHRAISHEH; COOPER; MEMBER, 1997).

Dois fenômenos ocorrem simultaneamente quando um sólido úmido é submetido à secagem:

- Transferência de energia (calor) do ambiente para evaporar a umidade superficial. Essa transferência depende de condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido (forma física) e pressão;
- Transferência de massa (umidade), do interior para a superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo. O movimento interno da umidade no material sólido é função da natureza física do sólido, temperatura e teor de umidade (PARK et al., 2007).

No que diz respeito ao tempo de secagem, segundo González et al. (2011), o processo pode ser dividido em três estágios:

- Estágio 1: Aumento de temperatura do produto a desidratar;
- Estágio 2: Evaporação da água superficial da água aderida à superfície. A taxa de secagem nesse estágio é constante e se estende até a ocorrência de um "ponto crítico de água";
- Estágio 3: Fase final da secagem. O processo de secagem desacelera devido à ausência de água aderida à superfície.

O uso de combustível com alto teor de umidade pode reduzir a temperatura de combustão causando combustão incompleta e produtos de reação indesejáveis, além de requerer maior quantidade de combustível auxiliar para torna-lo mais combustível. O alto teor de umidade no combustível também aumenta a energia necessária à ignição e diminui o calor liberado pela combustão (SILVA, 2001).

Em contrapartida, a secagem do combustível antes do processo de combustão pode aumentar a eficiência da combustão no reator, reduzir a poluição e melhorar a operação (GEBREEGZIABHER; OYEDUN; HUI, 2013).

3.2.2 DEVOLATILIZAÇÃO

A pirólise é um processo no qual um material é degradado termicamente numa atmosfera isenta de substâncias oxidantes. No contexto da combustão, tendo em vista que há substâncias oxidantes, o fenômeno de degradação térmica é denominado deviolatilização e consiste na quebra de grandes moléculas devido à ação do calor gerado da oxidação do carbono (MARTINS, 2008).

Os principais produtos da devolatilização são o alcatrão, o carbono fixo ou carvão carbonoso e gases de baixo peso molecular. As proporções desses compostos são afetadas pelo tipo de combustível, temperatura, pressão, taxa de aquecimento e tempo de reação. Adicionalmente, ocorre a formação de CO e CO₂ em quantidades consideráveis, principalmente para combustíveis ricos em oxigênio (LOO; KOPPEJAN, 2008). Nessa fase podem ocorrer as reações homogêneas, no qual

gases combustíveis como CO e CH₄ reagem com o oxigênio na fase gasosa (CUNHA, 2010).

Em geral, controla-se a devolatilização pela taxa de aquecimento do material. Os parâmetros que interferem nesse processo são a velocidade do gás, o tempo e o tamanho da partícula (NIESSEN; DEKKER, 1995).

3.2.3 REAÇÕES HETEROGÊNEAS

Uma reação consiste na quebra de ligações entre os átomos de uma ou mais moléculas e a formação de outras novas ligações, criando moléculas diferentes. As reações heterogêneas, por sua vez, envolvem espécies químicas em diferentes estados físicos. A oxidação do carvão é um exemplo de reação heterogênea, que ocorre entre gases reagentes (oxigênio), espécies químicas da fase condensada e entre o carbono fixo formado. Os principais produtos gerados das reações heterogêneas do carbono são CO_2 e CO (CUNHA, 2010).

3.3 FASES DA COMBUSTÃO NO REATOR

Para suportar os resultados das combustões realizadas no reator, primeiramente é necessário entender como ocorrem em seu interior as zonas de secagem (mudança de fase), devolatilização e reações heterogêneas, estudadas neste capítulo, as quais ocorrerão durante propagação da frente de combustão. No entanto, descrever a propagação da frente de combustão em um meio poroso reativo ainda é um desafio para ciência em termos de físico-química e de transferência de calor / massa (MARTINS, 2010). Por se tratar de combustão de meio poroso, as reações químicas podem ocorrer acompanhadas por alterações extremas das estruturas da fase sólida. Hallett (1995 apud MARTINS, 2008) propôs um esquema para ilustrar estes processos complexos e simultâneos (Figura 5).



Figura 5: Fenômenos de transferência de calor e massa, fluxos e reações químicas no meio poroso reativo (HALLETT, 2005 apud MARTINS, 2008).

Considerando a configuração co-corrente, na qual a alimentação do ar e frente de combustão seguem na mesma direção, pode-se observar zonas distintas importantes do processo de combustão (Figura 6):

- a) Secagem:
- b) Devolatilização:
- c) Reações Heterogêneas.



Figura 6: Fases da combustão no reator.

Sob o ponto de vista da partícula, as reações de secagem, devolatilização e reações heterogêneas ocorrem sequencialmente. Sob o ponto de vista do leito, devido ao avanço da frente de combustão, as reações são simultâneas (Figura 7).



Figura 7: Reações da combustão sob o ponto de vista da partícula e do leito.

4 ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DAS PELOTAS

Para aprimoramento do processo de sinterização de pelotas faz-se necessário controle rigoroso do processo. No entanto, comumente são observados nas plantas de pelotização a falta desse rigor do ponto de vista científico, impossibilitando tal aprimoramento. Dessa forma, neste capítulo busca-se conhecer o estado da arte do processo de sinterização das pelotas.

Feng, Xie e Chen (2012) realizaram processamento térmico com pelotas de minério de ferro, submetendo-as à injeção de ar de 150 °C à 1050° C, para obtenção das distribuições de temperatura em posições do leito de pelotas e classificando o processo térmico em quatro etapas: UDD, DDD, PH I, PH II, conforme descrito a seguir (Figura 8 e Figura 9):

- UDD zone Up-draught drying Entrada de ar ascendente a 150-200 °C promovendo o aquecimento da superfície e secagem da área superficial;
- DDD zone Down-draught drying- Entrada de ar descendente à 400 °C promovendo a desidratação e o pré-aquecimento das pelotas para assegurar que possam ser submetidas à 650 °C na próxima etapa (PH I);
- PH I zone Preheating I Entrada de ar à 650 °C descendente promovendo a intensificação das reações de oxidação e preparando as pelotas para temperaturas maiores de 1000 °C que ocorrerão na próxima etapa (PH II)
- PHII zone Preheating II Entrada de ar descendente à 1050 °C havendo continuidade da oxidação e conclusão parcial do endurecimento das pelotas. Nesta etapa deve-se controlar a temperatura de fundo de forma que não ultrapasse 900° e danifique os carros de grelha.



Figura 9: Esquemático da disposição dos termopares no leito de pelotas. Fonte: Feng, Xie e Chen (2012)

Os resultados obtidos confirmaram a esperada distribuição de temperatura entre os níveis 1 e 4 conforme sentido da injeção do ar quente – ascendente ou descendente. Outra conclusão importante foi a de que o calor liberado na oxidação das pelotas diminui substancialmente o consumo de combustível na produção das pelotas, cabendo aprimorar a análise deste fenômeno para caracterizar a ocorrência da oxidação nas quatro etapas do processo (UDD, DDD, PH I, PH II).

Com o objetivo de mensurar as alterações dimensionais das pelotas de minério de ferro na fase PH (Preheating Zone), Forsmo, Samskog e Björkman (2007)

analisaram a oxidação da magnetita nas pelotas, (Eq. 1) nas etapas do processo térmico (UDD, DDD, PHI, PHII), alcançando 1250 °C na etapa PHII – Preheating Zone.

4 FeO.Fe2O3 + O_2 = 6 Fe₂O₃ ΔH = -119 kJ=mol (1)

Pelotas de 10 mm compostas de 71,1 % Fe (23,7 % Fe₂+), 0,4 % SiO₂ 0,5 % de Bentonita, umidade de 8,7% e densidade de 5,12 g/cm3 foram aquecidas à taxa de 5 °C / min em condições oxidantes (16.0 % \pm 0.1 % O₂ em N₂) e não oxidantes (99,99990 % N₂) para medir separadamente as alterações dimensionais nas fases magnetita e hematita, observando-se contrações de 0.52 % durante a oxidação entre 330 e 900 °C, sem observância de influências causadas pela porosidade ou granulometria.

Verificou-se a oxidação concêntrica distinta entre a casca exterior da pelota e núcleo não oxidado ocorre em temperaturas superiores a 1000 °C (COOKE; STOWASSER, 1952). Dessa forma, o núcleo de magnetita encolhe mais do que a casca de hematita oxidada, originando a estrutura duplex. Para evitar estresse estrutural e, em casos extremos, o aparecimento de fissuras, uma solução sugerida por Cooke e Stowasser (2008) seria a oxidação completa da pelota antes da sinterização, denominada de "duplo processo de queima". De acordo com Forsmo (2007 apud HAAS; NIGRO, 1992), o enriquecimento do gás oxidante na zona de PH de cerca de 30 % de oxigénio e o controle da velocidade de aumento de temperatura na zona de PH abaixo de 150 ° C / min, levaria à melhoria da qualidade da pelota.

Outros parâmetros também influenciam a oxidação da magnetita e consequentemente a qualidade da pelota queimada, dentre eles a pressão parcial de oxigênio, porosidade, tamanho, concentração de magnetita e calcinação de fluxos (FORSMO; SAMSKOG; BJÖRKMAN, 2008).

A oxidação da pelota no sentido superfície – núcleo também foi caracterizada por Barati (2008) e descrita em três etapas:

- Transferência de oxigênio do gás para a superfície;
- Poro difusão através da camada de hematita;

• Reação de superfície interfacial com as partículas de hematita.

Também foi observado que a reação de oxidação se inicia na superfície da pelota e progride em direção ao núcleo (Figura 10).



Figura 10: Esquemático da frente de reação química das pelotas.

Além da aplicação nos alto-fornos, as pelotas de minério de ferro também são usadas nos fornos elétricos a arco, geralmente utilizado nas situações de produção em menor escala, tornando-se economicamente viável nesses casos. Enquanto nos alto-fornos o ferro é obtido na forma líquida, obtendo-se o ferro-gusa, nos fornos elétricos o ferro é gerado no estado sólido, nos reatores de redução direta (o nome redução direta provém da possibilidade de produção de aço diretamente do minério de ferro, sem a produção do produto intermediário ferro-gusa). Essas particularidades interferem na definição das cargas metálicas nos reatores e exige que as pelotas possibilitem desempenho adequado. Assim, com o objetivo de garantir a desempenho nos fornos a arco, Yi, Huang e Jiang (2013) estudaram a influência da temperatura e da presença de H₂ e CO na atmosfera de síntese na indesejada aderência entre as pelotas no processo de redução direta, em temperaturas de 800 a 1000 °C. Foram utilizadas pelotas com a composição
mostrada na Tabela 5, de tamanhos de 12,5 a 16 mm, com força de esmagamento média de 2,973 N/pelota.

Cheminal compositions of iron ore pellets (mass percent, %)						
Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	AI_2O_3	MgO	CaO	LOI
91,68	0,24	5,31	1,55	0,61	0,56	0,04

Tabela 5: Composição das pelotas de minério de ferro.

* LOI means loss on ignition

As pelotas foram reduzidas isotermicamente de 800 a 1000 °C, em mistura de gases sintéticos sob carga de 1, 0 Kg/cm², como mostrado abaixo (Figura 11 e Tabela 6):



Figura 11: Aparato experimental utilizado na redução direta Fonte: Yi, Huang e Jiang (2013)

Tabela 6: Composição do gás sintético de redução. Fonte: Yi, Huang e Jiang (2013)

No.	H ₂ vol,%	CO vol%	CO2 vol.%	N ₂ vol,%	$H_2/(H_2+CO)$
1	0.0	90.0	2,0	8.0	0.0
2	40.0	50.0	2.0	8.0	0.44
3	55.4	34.6	2.0	8.0	0.62
4	65.0	25.0	2.0	8.0	0.72
5	90,0	0.0	2.0	8.0	1.0

Foi observado que as pelotas reduzidas formam um aglomerado, analisando-se o grau de aderência em função da temperatura e composição do gás de síntese (Figura 12).



Figura 12: Aderênica das pelotas no processo de redução direta.

Assim, Yi, Huang e Jiang (2013) mostraram que a adição de H₂ na atmosfera de síntese diminui o grau de aderência das pelotas, consequentemente melhorando a capacidade de redução e diminuindo o consumo de energia no processo, além de reduzir a liberação de CO₂ se comparado ao CO. Constatou-se que o aumento da temperatura melhora a difusão e a cristalização do aglomerado de minério de ferro, resultando no aumentando da aderência (Figura 13 e Figura 14).



Figura 13: Efeito da temperatura de redução no grau de aderência das pelotas em diferentes atmosferas.



Figura 14: Efeito da composição da atmosfera no grau de aderência das pelotas em diferentes temperaturas.

A porosidade das pelotas de minério de ferro é uma das propriedades mais críticas que afetam tanto na solidez do sedimento queimado, quanto no seu comportamento de redução à jusante do processo de fabricação do ferro. Sabe-se que a porosidade das pelotas diminui significativamente após a queima devido à formação de escória na fase semilíquida e, mais importante ainda, devido à sinterização do estado sólido. Com a queima das pelotas nos fornos de grelha, ocorre redução da porosidade e consequente redução da altura do leito, resultando na maior resistência do sedimento ao fluxo de gás, podendo incorrer na necessidade de aumento da vazão de gás (BARATI, 2008).

A alta basicidade da sínter (ou granulado) de minério de ferro adicionada às ácidas pelotas e/ou granulados de minério de ferro formam a mistura mais razoável do mundo na produção do aço (FAN et al., 2013). Dentre as vantagens da utilização das pelotas, podemos citar a qualidade uniforme, alta resistência e produção em larga escala. No entanto, essas qualidades fazem com que o preço das pelotas seja superior aos demais insumos usados no alto forno, limitando sua utilização à quantidade que traga custo-benefício entre preço e qualidade do aço a ser produzido. Fan et al. (2013) desenvolveram modelo matemático para simular a distribuição de temperatura da combustão de mistura de pelotas de minério de ferro e coque em forno rotativo, levando em consideração a condução, convecção, radiação e o calor de reação do coque e das pelotas, obtendo curva de distribuição da temperatura com precisão superior a 90 %.

Um dos requisitos fundamentais na produção do aço é a utilização de combustíveis fósseis, que libera em média 1,65-1,8 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de aço líquido. Para responder às preocupações sobre o impacto potencial das emissões de gases de efeito estufa provenientes da indústria, o comércio de créditos de carbono incentiva os produtores de aço a desenvolverem estratégias de mitigação de emissão de CO_2 . Visando reduzir a emissão de CO_2 e aumentar a eficiência da sinterização do minério de ferro, foi utilizada como referência uma mistura de minério de ferro (96 %) e coque (4 %), substituindo-se o coque pelo carvão vegetal em proporções de 20 %, 50 % e 100 %. Os resultados foram mais favoráveis ao substituir 20 % do coque pelo carvão vegetal, proporcionando o aumento do rendimento da sinterização do minério de ferro em 8 % (Figura 15). Além disso, tendo em vista que o carvão vegetal é uma fonte renovável de energia, também é possível compensar emissões de CO_2 provenientes de combustíveis fósseis não renováveis (OOI et al., 2011).



Figura 15: Temperatura do leito e tempo de sinterização em função da quantidade de carvão vegetal e coque (OOI et al., 2011).

Além da utilização do minério de ferro na pelotização, este é utilizado no processo de sinterização, também para aplicação siderúrgica (Figura 16). A sinterização de minério de ferro é empregada no setor metalúrgico para transformar finos de minério, através da aglomeração à quente junto a outras matérias primas, em um produto denominado sínter. As principais matérias primas empregadas na sinterização, além do minério de ferro, são: coque (combustível), calcário (fundente) e rejeitos externos ou internos (sínter de retorno, fora das especificações granulométricas) (TELLES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2013).



Figura 16: Esquemático de processo de sinterização em siderurgia. Fonte: Yang et al, 2006.

O processo de sinterização produz uma quantidade considerável de CO₂ a partir da combustão e calcinação de coque e carbonatos, respectivamente. O processo é realizado por mistura de minério de ferro com outros aditivos contendo 3-5 wt .% de coque e corrigindo a umidade da mistura adicionando água no misturador. A mistura entra num granulador para produzir micropelotas úmidas que são colocadas em um movimento vertente. O processo de combustão é iniciado quando o leito passa através da coifa de ignição contendo vários queimadores. O ar é aspirado através do leito por um ventilador de tiragem induzido para sustentar a combustão (Figura 17). Segundo Zandi, Martinez-Pacheco e Fray (2010 apud DAWSON, 1993), o calor gerado pela combustão do coque faz com que os grânulos de minério de ferro se aglomerem em particulados rígidos, apropriados para uso em alto forno.



Figura 17: Diagrama esquemático de processo de sinterização do minério de ferro Fonte: Zandi, Martinez-Pacheco e Fray, 2010.

O coque é amplamente utilizado como combustível na sinterização do minério de ferro devido a sua elevada capacidade de combustão e propriedades mecânicas. Tais características são determinantes na qualidade do produto sinterizado e a produtividade do processo. No entanto, é viável buscar combustíveis mais baratos para substituir o coque parcialmente ou totalmente. Yang et al. (2006) desenvolveram modelagem matemática e experimental para avaliar a substituição de percentuais de coque pelo carvão antracito em pó, na combustão do minério de ferro, observando os efeitos nos perfis de temperatura, velocidade da frente de chama e espessura da zona de combustão, variando-se a alimentação de ar. As amostras de 35 Kg contendo minério de ferro, coque, carvão antracito e calcário foram dispostas em reator e foi feita a ignição com GLP por 90 segundos para iniciar o processo de combustão.

Observou-se que, para uma dada alimentação de ar, os experimentos realizados com maior concentração de coque obtiveram maior pico de temperatura, sinalizando maior sustentação da queima se comparado aos experimentos realizados com menor teor de coque e maior teor de carvão antracito. Ainda nessa condição, observou-se maior quantidade de CO₂ e menor quantidade de O₂ nos gases de

combustão das misturas com maior quantidade de coque, comprovando que ocorre aumento da taxa de combustão nessa situação. Por consequência, a espessura da zona de combustão e a velocidade da frente de combustão tende a aumentar com a maior concentração de coque.

Ao variar a velocidade de alimentação de ar de 0,26 a 0,46 m/s, observou-se que o perfil de temperatura e a composição do gás de combustão são afetados pelo fornecimento de ar, tal como esperado. Para velocidades menores, o aumento da temperatura num dado ponto é reduzida de forma significativa, implicando em menor velocidade na propagação da sinterização. Já para velocidades superiores, observou-se aumento da concentração de CO₂ no gás de combustão, comprovando o aumento do consumo da taxa de combustível e maior velocidade na propagação da sinterização.

Assim, Yang et al. (2006) mostraram que é possível obter maior produtividade na sinterização quando se utilizam insumos contendo maiores concentrações de coque e maior velocidade da alimentação de ar. No entanto, cabe analisar o custo benefício entre a produtividade e o custo dos insumos (incluindo coque e/ou carvão antracito), levando em consideração a flexibilidade operacional, e disponibilidade dos insumos na indústria ou região, além de utilizar o incremento da velocidade de alimentação do ar para compensar a redução da concentração de coque.

A maior parte do calor necessário para a produção do aço é tipicamente fornecida pela combustão do coque, presente no sínter e nas pelotas de minério de ferro. Em algumas plantas a quantidade total de coque necessária não consegue der satisfeita, requerendo a utilização de combustíveis adicionais (ZANDI; MARTINEZ-PACHECO; FRAY, 2010).

Nos últimos anos, diversos estudos têm sido feitos com o intuito de substituir o coque na sinterização do minério de ferro por outras matérias primas. Nesse âmbito, a biomassa está se tornando uma importante fonte alternativa de energia para os tradicionais combustíveis fósseis, como o coque. Dessa forma, bagaços de azeitona, casca de girassol, casca de amêndoa e cascas de avelã tem sido caracterizados e testados na sinterização adicionais (ZANDI; MARTINEZ-PACHECO; FRAY, 2010).

Em média, os valores calóricos desses materiais, em base seca, representam 65 % de coque seco. No entanto, parte dessa energia estaria disponível na sinterização devido à evaporação da matéria volátil à frente da frente de chama. Foram realizados experimentos com amostras de 1 kg com teor de umidade de 4 %, contendo 4 % de coque e substituindo 25 % do coque por cada matéria orgânica. Constatou-se que o maior pico de temperatura ocorreu com a utilização do coque, alcançando 1350 °C, seguido pela casca de girassol, com pico de 1200 °C. À taxa de substituição do coque em 25 %, a casca de girassol esmagada apresentou perfil térmico próximo ao coque de 0,6 a 0,8 mm.

Segundo Han et al. (2011), um dos tipos de minério de ferro encontrados na China é o V, *Ti-bearing magnetite*, que contém valiosos elementos metálicos como vanádio e titânio. Para aplicação adequada deste insumo na pelotização, a compreensão do comportamento de oxidação a alta temperatura é importante para melhorar a qualidade da pelota, reduzir o consumo de energia e determinar os parâmetros operacionais. Foram colhidas amostras de *V, Ti-bearing magnetite* da região de Panzhihua, na China, de composição mostrada na Tabela 7:

Tabela 7: Composição química da *V, Ti-bearing magnetite* encontrada na região de Panzhihua, na China. Fonte: Han et al. (2011).

Chemical compositions of V, Ti-bearing magnetite (mass percent, %)									
TFe	FeO	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	LOI*
54,38	27,05	2,27	2,23	0,66	1,49	10,29	0,62	0,05	1,31

* LOI means loss on ignition

Assim como praticado nas usinas de pelotização brasileiras, foi utilizada bentonita como aglomerante, de composição mostrada na Tabela 8:

Cheminal compositions of bentonite (mass percent, %)						
TFe	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	S	LOI*
2,15	60,4	15,65	1,78	3,56	0,025	11,87

Tabela 8: Composição química da bentonita. Fonte: Han et al. (2011).

* LOI means loss on ignition

Foram feitos experimentos com amostras de 100 g de pelotas de 12 a 20 mm, as quais foram queimadas em reator, alcançando a temperatura máxima de 1050 °C. Os efeitos da temperatura, tempo de oxidação e diâmetro da pelota foram analisados:

- O grau de oxidação aumenta com o aumento da temperatura. É possível obter grau de oxidação de 89,15 % com exposição de 12 min à 1050 °C. Já quando a amostra é submetida à 800 °C pelo mesmo período, o grau de oxidação alcançado foi de apenas 59,32 %.
- Sob mesmas condições, o grau de oxidação grau diminui com o aumento do diâmetro da pelota (12-20 mm). Assim, as pelotas de maior diâmetro tiveram grau de oxidação inferior. Para pelotas de 12 mm de diâmetro e tempo de oxidação de 14 min, o grau de oxidação obtido foi de 86,15 %. No entanto, para pelotas de 16 mm nas mesmas condições, o grau de oxidação obtido foi de 64,65 %. Esse fenômeno ocorre porque a oxidação da pelota ocorre da superfície para o núcleo. Durante a oxidação é formada casca externa que dificulta a difusão do oxigênio, fazendo com o que o grau de oxidação diminua com o aumento do diâmetro das pelotas.
- O grau de oxidação aumenta com o aumento do teor de oxigênio. Foi fixada a temperatura de oxidação em 950 °C e diâmetro da pelota em 12 mm. Ao variar o teor de oxigênio de 8 % a 21 %, ocorreu aumento do grau de oxidação. No entanto, a oxidação aumentou ligeiramente na faixa de 15 % a 21 % de incremento do teor de oxigênio. Sob a condição de tempo de oxidação de 20 min e teor de oxigênio de 15 %, o grau de oxidação da pelota alcançou 92,92 %.

5 NOVO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DAS PELOTAS

5.1 PROPOSTA DOS EXPERIMENTOS

A sinterização de pelotas de minério de ferro geralmente é realizada a partir da combustão de combustíveis gasosos ou sólidos, que podem estar dispostos misturados ou não ao leito.

Quando são utilizados combustíveis gasosos, como o gás natural, a queima é realizada na parte superior do leito e o calor e produtos de combustão permeiam no leito através da utilização de ventilação forçada (Figura 18):



Figura 18: Esquemático do leito de pelotas utilizando o gás como combustível

Este trabalho propõe a combustão de pelotas de ferro utilizando como combustível sólido o carvãi vegetal, disposto no leito misturado às pelotas de minério de ferro (Figura 19).



Figura 19: Esquemático do leito composto de carvão e pelotas de minério de ferro.

Em aspectos gerais, se comparada à combustão utilizando combustíveis gasesos, a combustão utilizando sólidos pode proporcionar as seguintes vantagens (Tabela 9 e Figura 20):

- Melhor uniformidade da queima dispensa necessidade de variar os fluxos de ar;
- Menor demanda de ventilação forçada;
- Maior controle e menor perda de combustível no processo de sinterização.

Já com relação ao aspecto de geração de resíduos, o quantidade de resíduos será determinada em função da qualidade do combustível utilizado e dos parâmetros da combustão, como temperatura e tempo de residência, tanto para utilização combustíveis sólidos quanto gasosos.

Configuração do leito com os combustíveis:



Figura 20: Comparativo da configuração do leito com os combustíveis sólido e gasoso.

ltem	Aspectos Gerais	Sólido	Gás
1	Uniformidade da queima	\checkmark	
2	Dispensa necessidade de variar fluxos ascendente e descendente de ar	~	
3	Menor demanda de ventilação forçada	✓	
4	Maior controle e menor perda de combustível no processo de sinterização	~	
5	Geração de resíduos	\checkmark	\checkmark

Tabela 9: Aspectos gerais da combustão de pelotas utilizando combustíveis sólidos e gasosos.

Para simular a combustão de pelotas de minério de ferro em forno utilizando o carvão combustível, foram realizadas combustões em reator de leito fixo variando

parâmetros de percentual de combustível, velocidade do ar e presença de base inferior de carvão no leito. A metodologia experimental consistiu da caracterização termoquímica de pré-combustão dos componentes do leito (pelota e carvão), do desenvolvimento de um processo de sinterização auto-sustentável e da caracterização física (resistência à compressão) da pelota pós-combustão.

5.2 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Para realização dos experimentos foi utilizado o reator de leito fixo cilíndrico vertical Powerpallet GEK, composto de câmara de combustão, sistema de exaustão, sistema de medição de temperatura e analisador de gases (Figura 21).

Os experimentos foram realizados seguindo as etapas abaixo descritas, observando a configuração do reator (Figura 21):



1) Entrada para alimentação do reator com pelotas e carvão;

2) Entrada para sucção de ar durante o processo;

3) Abertura para inserção do querosene e maçarico para ignição;

4) Parte interna do reator destinada à acomodação do leito;

5) Grelha para assentamento do leito;

6) Saída dos gases para o analisador;

7) Base para depósito das cinzas.

Figura 21: Componentes da câmara de combustão do gaseificador downdraft Powerpallet GEK Fonte: Manual Powerpallet GEK.

- a) <u>Alimentação do reator</u>: para garantir mistura homogênea de pelotas e carvão na parte interna do reator (4), a alimentação foi feita pela tampa superior (1), inserindo camadas alternadas de pelota e carvão, para os experimentos com e sem base inferior de carvão (Figura 22 e Figura 23). Para ambos os experimentos com base foi mantida base de 995 g e mistura de pelotas e carvão com 4660 g, sendo a base representa 21,35 % do peso da mistura. Após alimentação do reator, fechou-se a tampa superior (1).
- b) <u>Ignição:</u> através de entrada lateral de ar (2), foram inseridos 50 ml de querosene e o maçarico na sequência, até inicio da combustão, por aproximadamente 5 minutos.
- c) <u>Processo de combustão:</u> após iniciada a ignição, ocorre o processo de combustão, no qual a frente de combustão se propaga de forma descendente no leito, na configuração co-corrente, ou seja, a frente de combustão e fluxo de ar (2) estão na mesma direção. Durante o processo foram aquisitadas as temperaturas em duas alturas do leito, superior (3) e inferior (5).
- d) <u>Critério para término do experimento:</u> o critério adotado para definir como concluído o experimento foi o instante no qual a temperatura Tbase = 190°C. Dessa forma, o tempo de residência compreende o momento da iginição até o instante da temperatura Tbase atingir 190 °C.
- e) <u>Abertura do reator</u>: após o esfriamento do reator, no dia seguinte ao da realização do experimento, o material foi retirado e peneirado para separar as pelotas e o carvão residual das cinzas. Todo o material foi retirado do reator e armazenado em caixas veadas e as amostras de pelotas sinterizadas de cada experimento foram destinadas para os ensaios de resistência à compressão.

O gaseificador Powerpallet GEK também pode ser utilizado para converter biomassa em potência mecânica, utilizando motor e gerador do equipamento os quais não foram usados nesses experimentos.

Foram realizados sete tipos de experimentos em leito composto de pelotas de minério de ferro e carvão vegetal, com diferentes parâmetros, os quais foram repetidos de duas a quatro vezes para garantir a assertividade dos resultados. A

configuração do leito escolhida buscou reproduzir as características dos leitos dispostos nos fornos de grelha das plantas de pelotização. As influências da velocidade do ar (Var), percentual de carvão e presença de base de carvão (Figura 22 e Figura 23) na grelha foram avalidadas.

Parâmetros dos Experimentos Realizados						
Tipo de	Var	Porcentagem	Presença de Base de Carvão			
Experimento	(m/s)	**				
Exp1	Var máx (4,57 m/s)	15%	C/ Base			
Exp2	Var méd (3,67 m/s)	15%	C/ Base			
Exp3	Var méd (3,67 m/s)	10%	C/ Base			
Exp4	Var máx (4,57 m/s)	10%	C/ Base			
Exp5	Var máx (4,57 m/s)	5%	C/ Base			
Exp6	Var máx (4,57 m/s)	15%	S/ Base			
Exp7	Var máx (4,57 m/s)	10%	S/ Base			

Tabela 10: Parâmetros dos experimentos.

** Para cálculo do percentual de carvão do leito a massa da base não foi considerada.



Figura 22: Disposição das pelotas e carvão nos experimentos com base de carvão.



Figura 23: Disposição das pelotas e carvão nos experimentos sem base de carvão.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DO LEITO: CARVÃO VEGETAL E PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO

As análises imediatas do carvão e da pelota, para obtenção dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, conforme norma NBR 8112, foram realizadas.

- a) <u>Teor de umidade</u> para a determinação dos teores de umidade, foram realizados os seguintes procedimentos:
- i. Pesou-se inicialmente a massa de pelota e carvão, em recipientes sem tampa.
- ii. Colocaram-se os materiais na estufa, a 105 ± 5 °C durante 1 hora.
- iii. Após o tempo na estufa, os recipientes foram levados ao dessecador, para esfriar.
- iv. Pesou-se a massa dos materiais após a secagem.
- v. Os teores de umidade obtidos foram de 8,95 % para pelota e 5,95 % para o carvão (Tabela 11 e Tabela 12).

Teor de Umidade da Pel	ota
Massa total inicial [g]	57,9803
Massa total final [g]	52,7939
Perda [g]	5,1864
Teor de umidade [%]	8,9451

Tabela 11: Teor de umidade da pelota.

Tabela 12: Teor de umidade do carvão.

Teor de Umidade do Car	vão
Massa total inicial [g]	11,1098
Massa total final [g]	10,4487
Perda [g]	0,6611
Teor de umidade [%]	5,9506

- b) <u>Teor de material volátil</u> para a determinação dos teores de material volátil, foram realizados os seguintes procedimentos:
- Colocou-se 1 g de cada um dos materiais pelota e carvão isentos de umidade em três cadinhos com tampa.
- ii. Colocou-se cada cadinho na mufla previamente aquecida, a 950 ± 10 °C, por 7 minutos.
- iii. Após o tempo na mufla, os cadinhos foram levados ao dessecador para esfriar.
- iv. Pesou-se a massa após a secagem.

Os teores de material volátil obtidos foram de 3,16 % para pelota e 32,70 % carvão (Tabela 13 e

Tabela 14).

Teor de Material Volátil da Pelota							
Número do cadinho	1	2	3	Média			
Massa do recipiente [g]	15,0455	19,8450	21,2998	-			
Massa total inicial [g] c recip	16,0814	20,8407	22,3187	-			
Massa total inicial [g]	1,0359	0,9957	1,0189	-			
Massa total final [g] c recip	16,0488	20,8092	22,2865	-			
Massa total final [g]	1,0033	0,9642	0,9867	-			
Perda [g]	0,0326	0,0315	0,0322	-			
Teor de material volátil [%]	3,1470	3,1636	3,1603	3,157∓0,007			

Tabela 13: Teor de material volátil da pelota.

Tabela 14: Teor de material volátil do carvão.

leor de Material Volatil do Carvão							
Número do cadinho	1	2	3	Média			
Massa do recipiente [g]	15,0455	19,8450	21,2998	-			
Massa total inicial [g] c recip	16,0489	20,7961	22,3138	-			
Massa total inicial [g]	1,0034	0,9511	1,0140	-			
Massa total final [g] c recip	15,7501	20,4217	22,0203	-			
Massa total final [g]	0,7046	0,5767	0,7205	-			
Perda [g]	0,2988	0,3744	0,2935	-			
Teor de material volátil [%]	29,7788	39,3649	28,9448	32,696 ∓ 4,446			

- <u>Teor de carbono fixo</u> para a determinação dos teores de carbono fixo, foram realizados os seguintes procedimentos:
- Colocou-se 1 g de cada um dos materiais pelota e carvão isentos de umidade e voláteis, em cadinhos sem tampa.
- ii. Colocou-se cada cadinho na mufla previamente aquecida, a 950 ± 10 °C.
- iii. Deixou-se o cadinho na mufla até que o material se queimasse por completo.
- iv. Após isso, o cadinho foi levado ao dessecador para esfriar.
- v. Pesou-se a massa após a secagem.

vi. Os teores de carbono fixo obtidos foram de 0,1 % para pelota e 17,08 % para o carvão (Tabela 15 e Tabela 16).

Teor de Carbono Fixo da Pelota							
Número do cadinho	1	2	3	Média			
Massa total inicial [g]	1,0036	0,9645	0,9888	-			
Massa total final [g]	1,0033	0,9642	0,9867	-			
Perda [g]	0,0003	0,0003	0,0021	-			
Teor de Carbono Fixo [%]	0,0299	0,0311	0,2124	0,091∓0,081			

Tabela 15: Obtenção do teor de carbono fixo da pelota.

Tabela 16: Obtenção do teor de carbono fixo do carvão.

Teor de Carbono Fixo do Carvão							
Número do cadinho	1	2	3	Média			
Massa total inicial [g]	0,7046	0,5767	0,7205	-			
Massa total final [g]	0,5978	0,4442	0,6261	-			
Perda [g]	0,1068	0,1325	0,0944	-			
Teor de Carbono Fixo [%]	15,1575	22,9756	13,1020	17,078∓3,931			

d) <u>Teor de cinzas</u> - é o conjunto de substâncias inertes que não colaboram para combustão, portanto não se desprendem da matriz quando é aquecido para secagem e determinação da matéria volátil e carbono fixo. Dessa forma, para o carvão, por ser um combustível carbonoso, o percentual de cinzas é determinado descontando o percentual de umidade, material volátil e carbono fixo, obtendo-se 44,29 % (Tabela 17).

Tabela 17: Obtenção dos teroes de cinzas da pelota e o carvão.						
Análise Imediata do Carvão	%					
Umidade	5,95					
Material Volátil	32,69					
Carbono Fixo	17,07					
Cinzas	44,29					

Para a pelota, por se tratar de material predominantemente composto de óxido de ferro e com percentual menor que 2 % de outros óxidos, após queima o produto residual é formado de cinzas e matriz mineral. Dessa forma, a análise elementar da pelota é a seguinte (Tabela 18):

Análise Imediata da Pelota	%
Umidade	8,95
Material Volátil	3,16
Carbono Fixo	0,10
Cinzas e Matriz Mineral	87,79

Tabela 18: Análise imediata da pelota.

Foram utilizadas nos experimentos pelotas de minério de ferro medindo entre 6 e 20 mm, cedidas pela Universidade Federal do Pará (UFPA) (Figura 24 e Figura 25).



Figura 24: Pelotas utilizadas nos experimentos.



Figura 25: Pelotas utilizadas nos experimentos.

Para melhor desempenho da combustão, na mistura de carvão e pelotas utilizou-se carvão vegetal britado e peneirado entre peneiras de 6,35 e 9,5mm (Figura 26).



Figura 26: Carvão mineral granulado utilizado na mistura com as pelotas de minério de ferro.

Já para o carvão que compõe a base do reator, foi utilizada granulometria maior, da faixa de 10 a 50 mm (Figura 27).



Figura 27: Carvão mineral de maior granulometria utilizado na base do reator.

6 **RESULTADOS**

A Tabela 19 sintetiza o conjunto de experimentos realizados para análise da influência da velocidade do ar (Var), porcentagem de carvão e presença e ausência de base na evolução de temperatura e na formação dos produtos de combustão.

				Comparativo						
Parâmetros dos Experimentos Realizados			<u>Influência da Base</u> Fixar %C e Var		Influência da % Carvão Fixar base e Var			<u>Influência da Var</u> Fixar base e %C		
Experimentos	Var (m/s)	Porcentagem de Carvão (%C)	Presença de Base de Carvão	VarMax, 15% C	VarMax, 10% C	Com Base, VarMax	Com Base, VarMed	Sem Base, VarMax	Com Base, 15%C	Com Base, 10%C
Exp1	Var máx	15%	C/ Base de Carvão	х		х			х	
Exp2	Var méd	15%	C/ Base de Carvão				х		х	
Exp3	Var méd	10%	C/ Base de Carvão		х		х			х
Exp4	Var máx	10%	C/ Base de Carvão			х				х
Exp5	Var máx	5%	C/ Base de Carvão			х				
Exp6	Var máx	15%	S/ Base de Carvão	х				х		
Exp7	Var máx	10%	S/ Base de Carvão		х			х		

Tabela 19: Análise comparativa entre os resultados dos experimentos.

6.1 EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA vs. CONSUMO DE O2 E GERAÇÃO DE CO2

A evolução de temperatura durante os experimentos foi medida por dois termopares situados na parte superior e inferior do leito (Figura 21, (3) e (5), respectivamente). As temperaturas captadas pelos termopares superior e inferior foram denominadas Tsup e Tbase, respectivamente.

No ponto (3) (Figura 21) a temperatura Tsup é sensível às mudanças de temperatura durante a ignição do processo. Já a tempetura Tbase capta a evolução da frente de combustão desde o ponto (3) até o ponto (5) (grelha), dessa forma é mais sensível para avaliar as temperaturas no avanço da frentes de combustão, portanto a Tbase foi usada como referência para a análise da influência do percentual de carvão, presença de base e velocidade do ar, discutidas nos itens 5.2, 5.3 e 5. Avaliando a propagação da frente de combustão pela temperatura Tbase, confirmamos que a frente de combustão é auto-sustentável.

Como exemplo que ilustra o comportamento das evoluções de temperatura dos experimentos, é mostrado na Figura 28 a curva de temperatura e de consumo de O2 e emissão de O2 com vazão máxima de ar, 15 % de carvão e base. As etapas de etapas de secagem (a), devolatilização (b) e reações heterogêneas (c) ocorrem nas faixas mostradas na Figura 28.



Figura 28: Curva de temperatura e de consumo de O₂ e emissão de O₂ para experimentos com vazão máxima de ar, 15 % de carvão e com base.

Para todos os experimentos (Tabela 19), foi feita análise de consumo de O_2 e emissão de CO_2 , que são grandezas influenciadas pelos parâmetros variados nos experimentos: percentual de carvão, velocidade do ar e presença de base de carvão. Dessa forma, para quantificar o consumo de O_2 e emissão de O_2 , calculou-

se a área entre os eixos de concentração (%) e tempo de experimento (hora) obtendo-se o percentual volumétrico x tempo (Figura 29), que foi denominado % Vol x t (h).



Figura 29: Determinação do percentual volumétrico (%) x tempo (hora) de consumo O₂ e geração de CO₂ através da área hachurada.

6.2 INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE CARVÃO

Para avaliação da influência da concentração de carvão no leito foram fixadas a presença e ausência de base e velocidade do ar (Var), obtendo-se os resultados de temperatura e análise de gases desses parâmetros.

Os resultados mostram que, nos experimentos com base e velocidade máxima de ar, as temperaturas máximas para 15 % e 10 % de carvão foram próximas, de 1233 °C e 1242 °C respectivamente. Entretanto, os experimentos com 15 % de carvão tiveram maior consumo de O_2 e geração de CO_2 , na ordem de 39 % e 28 % respectivamente, conforme visualizamos no gráfico (Figura 30).



Figura 30: Influência do percentual de carvão para experimentos com base e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.

Nos experimentos com base e vazão média de ar (Vméd), as temperaturas máximas próximas para 15 % e 10 % de carvão foram de 1242 °C e 1155 °C respectivamente, ocorrendo maior consumo de O₂ e geração de CO₂ nos experimentos com maior concentração de carvão (Figura 31).



Figura 31: Influência do percentual de carvão para experimentos com base e velocidade média de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.

Para os experimentos com base, seja com vazão de ar máxima ou média, podemos concluir que o maior percentual de carvão misturado nas pelotas (fora da base) colabora significativamente para maior geração de CO₂ e consumo de O₂, visto que a quantidade de carbono fixo presente no leito é maior. Em termos de temperatura, quando a vazão de ar é média, o percentual de carvão na mistura interfere de forma branda na temperatura máxima do experimento. Já para vazões máximas de ar, o este percentual não influencia na temperatura máxima.

Para os experimentos sem base com vazão máxima de ar, temperaturas máximas mais baixas foram obtidas, sendo 928 °C para 15 % de carvão e 501 °C para 10 % de carvão. Assim como nos experimentos com base, o consumo de O₂ e geração de CO₂ também foram superiores para maior concentração de carvão na mistura, porém menores se comparados aos experimentos com base, devido a menor quantidade de carvão no leito (Figura 32).



Figura 32: Influência do percentual de carvão para experimentos sem base e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.

6.3 INFLUÊNCIA DA BASE DE CARVÃO

Para avaliação da influência da base de carvão no leito foram fixados o percentual de carvão e a de carvão e a velocidade do ar, obtendo-se os resultados de temperatura e análise de gases para 15 e 10 % de carvão com velocidade de ar máxima (Figura 33 e

Figura 34).



Figura 33: Influência da presença de base de carvão para experimentos com 15 % de carvão e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.



Figura 34: Influência da presença de base de carvão para experimentos com 10 % de carvão e velocidade máxima de ar. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.

Observou-se que os experimentos com presença de base de carvão alcançaram temperaturas máximas na ordem de 1230 °C, tanto para 10 % quanto para 15 % de carvão, mostrando que em termos de temperatura máxima, na presença de base não há influência da concentração de carvão da mistura. Entretanto, apesar das temperaturas máximas equiparadas, os experimentos com 15 % de carvão obtiveram maior consumo de O₂ e geração de CO₂ se comparado aos experimentos com 10 % de carvão. Esse resultado é esperado visto que quanto maior a concentração de carbono, maior será a geração de CO₂ e consumo de O₂. Entretanto será avaliado nos ensaios de resistência à compressão das pelotas se o aumento da concentração de carbono no leito colabora para melhor resistência das pelotas, mesmo que a temperatura máxima seja equivalente.

Enquanto os experimentos com base alcançaram temperaturas maiores, na ordem de 1230 °C, os experimentos sem base alcançaram temperaturas máximas inferiores, sendo 928 °C para 15 % de carvão e 501 °C para 10 % de carvão. Para os experimentos sem base, a diferença de 5 % na concentração de carvão aumenta a temperatura máxima em 85 %, ou seja, em 427 °C. Dessa forma, observa-se que o há influência significativa do percentual de carvão da mistura nas temperaturas máximas dos experimentos sem base.

Em termos de análise dos gases, além de obter temperaturas máximas superiores, os experimentos com base também consumiram maior quantidade volumétrica de O_2 e obtiveram maior geração de CO_2 . Os experimentos com 15 % de carvão tiveram o consumo de O_2 46 % superior aos experimentos com 10 % de carvão. Já para a geração de CO_2 , os experimentos com 15 % de carvão geraram 38 % mais CO_2 se comparados aos experimentos com 10 % de carvão.

6.4 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR (VAR)

Para avaliação da influência da velocidade do ar foram fixados percentual de carvão e a base, obtendo-se os resultados de temperatura e análise de gases para 15 e 10 % de carvão com base no leito (Figura 35 e Figura 36).



Figura 35: Influência da velocidade do ar para experimentos com base e 15 % de carvão. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.

Observou-se que os experimentos com base e 15 % de carvão alcançaram temperaturas máximas similares, de 1233 °C para vazão máxima de ar e 1242 °C para vazão média de ar. Dessa forma, a vazão de ar não influenciou na temperatura máxima do experimento para vazão máxima de ar. Entretanto, os experimentos com vazão média de ar tiveram maior consumo de O₂ e geração de CO₂, do que os experimentos com vazão máxima de ar, mostrando que a oxidação do carvão foi maior devido ao maior tempo de residência no reator.



Figura 36: Influência da velocidade do ar para experimentos com base e 10 % de carvão. Os pontos do mesmo experimento estão agrupados nos quadrados tracejados.

Para os experimentos com base e 10 % de carvão, houve influência da velocidade do ar nas temperaturas máximas, visto que as temperaturas alcançadas nos experimentos com vazão máxima e média foram de 1155 °C e 1242 °C respectivamente. Da mesma forma que os experimentos com base e 15 % de carvão, a vazão média de ar também colaborou para maior consumo de O₂ e geração de CO₂ se comparados aos experimentos com vazão máxima de ar, confirmando que a oxidação do carvão foi maior devido ao maior tempo de residência no reator, independentemente da temperatura máxima obtida.

6.5 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

As pelotas queimadas resultantes dos experimentos foram ensaiadas em prensa de compressão, conforme norma ASTM E382-12 (Standard Test Method for Determination of Crushing Strength of Iron Ore Pellets), em pelotas de 9,5 a 12,5 mm de diâmetro. Devido à irregularidade das pelotas, os diâmetros medidos não são exatos, porém pertencem a faixa estabelecida na norma.



Figura 37: Ensaio de resitência a compressão das pelotas queimadas.

Foram feitos pelo menos oito ensaios de compressão para cada tipo de experimento (Figura 37). Para cada um deles, foram identificadas as tensões máximas de compressão alcançadas do primeiro pico, conforme exemplos abaixo (Figura 38 e Figura 39), que demonstram os comportamentos obtidos.



Figura 38: Curva de tensão (daN) x deformação (mm) para pelota de experimento com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base.



Figura 39: Curva de tensão (daN) x deformação (mm) para pelota de experimento com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão foram demonstrados a seguir, plotando a tensão máxima do primeiro pico e diâmetro das pelotas e
avaliando intervalo de confiança de 95 % e foram relacionados com os parâmetros de temperatura e tempo de residência no reator.

6.5.1 INFLUÊNCIA DA BASE NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Para avaliação da influência da presença de base na resistência a compressão das pelotas, foram fixadas a velocidade do ar e percentual de carvão e comparados os resultados com e sem presença de base.

Os experimentos com vazão máxima de ar, 15 % de carvão e base obtiveram pelotas em média 5 vezes mais resistentes do que as pelotas dos experimentos sem base e mesmos parâmetros. Em termos de temperatura, os experimentos com base alcançaram temperatura máxima de 1,33 vezes as alcançadas nos experimentos sem base, ou seja, temperaturas máximas de 1230 °C e 928 °C para os experimentos com e sem base, respectivamente (Figura 40 e Figura 41).



Figura 40: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 15 % de carvão – experimento com base.



Figura 41: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 15 % de carvão - experimento sem base.

Os experimentos com vazão máxima de ar, 10 % de carvão e base obtiveram pelotas em média 7 vezes mais resistentes do que as pelotas dos experimentos sem base e mesmos parâmetros. Em termos de temperatura, os experimentos com base alcançaram temperatura máxima de 2,4 vezes as alcançadas nos experimentos sem base, ou seja, temperaturas máximas de 1230 °C e 501°C para os experimentos com e sem base, respectivamente (Figura 42 e Figura 43).



Figura 42: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 10 % de carvão – experimento com base.



Figura 43: Análise da influência da base para experimentos com vazão máxima de ar e 10 % de carvão – experimento sem base.

Foi constatado que a presença de base aumenta a resistência à compressão das pelotas, independentemente da concentração de carvão no reator, devido às maiores temperaturas alcançadas, conforme mostrado no item 4.3.

6.5.2 INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE CARVÃO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Para avaliação da influência da presença do percentual de carvão na resistência a compressão das pelotas, foram fixadas a velocidade do ar e base e comparados os resultados com 15 %, 10 % e 5 % de carvão (Figura 44, Figura 45 e Figura 46).

Avaliando os experimentos com base e velocidade máxima de ar, quanto maior a concentração de carvão, maior a resistência média a compressão obtida. Devido a forte influência da base na resistência das pelotas, a redução da resistência foi mais percebida para os experimentos com 5 % de carvão. Ao reduzir o percentual de carvão de 15 % para 10 %, houve redução de 23 % na resistência das pelotas. Para ambas as concentrações, as temperaturas máximas obtidas nesses casos foram similares, da ordem de 1233 °C (Figura 44 e Figura 45). Já ao reduzir o percentual de carvão de 10 % para 5 %, a redução na resistência foi de 70 % e a temperatura máxima alcançada foi da ordem de 1127 °C (diferença de 106 °C) (Figura 46).



Figura 44: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base.



Figura 45: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 10 % de carvão e presença de base.



Figura 46: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 5 % de carvão e presença de base.

Assim como observado nos experimentos com velocidade máxima de ar, para velocidade média, quanto maior a concentração de carvão, maior a resistência à compressão obtida. Da mesma forma, devido a forte influência da base na resistência das pelotas, os experimentos com 15 % de carvão obtiveram pelotas com resistência de 84,8 da enquanto que os experimentos com 10 % de carvão obtiveram resistência de, no máximo, 48 daN, apesar da resistência média de ambos ser equivalente, de 24 daN (Figura 47 e Figura 48).



Figura 47: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade média de ar, 15 % de carvão e presença de base.



Figura 48: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade média de ar, 10 % de carvão e presença de base.

Devido a forte influência da base na resistência das pelotas, é necessário avaliar a influência do percentual de carvão para os experimentos sem base, fixando a velocidade do ar. Assim, foram analisadas as pelotas com 15 % e 10 % de carvão e velocidade máxima de ar (Figura 49 e Figura 50). Foi constatado que a resistência média das pelotas para 15 % de carvão foi de 1,77 vezes a da obtida para 10 % de carvão, sendo 9,37 e 5,28 daN respectivamente, ou seja, houve redução de 43 % na resistência das pelotas. Para os experimentos com base, essa redução foi da resistência foi de 23 %, demostrando que a influência do percentual de carvão é maior para os experimentos com base, porém resulta em pelotas menos resistentes.



Figura 49: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e sem presença de base.



Figura 50: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 10 % de carvão e sem presença de base.

Analisando os valores médios de resistência à compressão e temperaturas máximas alcançadas para os experimentos com vazão máxima de ar, foi observado que nos experimentos sem base a variação da quantidade de carvão na mistura de carvão e pelotas teve mais influência na resistência à compressão das pelotas se comparados aos experimentos com base. Outra observação é que os experimentos com base produziram pelotas com resistência significativamente maior do que os experimentos sem base (Figura 51).



Figura 51: Comparativo da resistência média à compressão de pelotas dos experimentos com vaelocidade máxima de ar, com e sem base para 15 %, 10 % e 5 % de carvão.

6.5.3 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A velocidade do ar no reator é um parâmetro de grande importância visto que, junto à concentração de carvão, determina o tempo de residência do material no reator. Quanto menor for o tempo residência no reator, maior será a produtividade do processo, o que é fundamental no processo produtivo de pelotização.

Para avaliação da influência da velocidade do ar na resistência à compressão das pelotas foram fixados o percentual de carvão e base e comparados os resultados para vazão máxima e média de ar.

Avaliando os experimentos com base e 15 % de carvão, quanto maior a do ar, maior a resistência à compressão das pelotas produzidas (Figura 52 e Figura 53). O mesmo ocorreu para os experimentos com 10 % de carvão (Figura 54 e Figura 55).



Figura 52: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 15 % de carvão e presença de base.



Figura 53: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade média de ar, 15 % de carvão e presença de base.



Figura 54: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade máxima de ar, 10 % de carvão e presença de base.



Figura 55: Resistência à compressão de pelotas dos experimentos com velocidade média de ar, 10 % de carvão e presença de base.

Analisando em termos médios, ao variar o percentual de carvão e velocidade do ar, observou-se que, para uma mesma concentração de carvão, os experimentos com velocidade máxima de ar alcançaram maior resistência média à compressão.

Para os experimentos com base, em termos de temperatura, para 15 % de carvão a temperatura máxima alcançada para os experimentos com vazão máxima e média foram muito próximas, na ordem de 1230 °C. No entanto, a resistência média à compressão das pelotas dos experimentos de 15 % de carvão representou 1,9 vezes o valor obtido para 10 % de carvão.

Para os experimentos com base e 10 % de carvão foi observada diferença significativa nas temperaturas máximas obtidas para velocidades máxima e média de ar, de 1242 °C e 501 °C respectivamente. A resistência média à compressão também foi superior para velocidade máxima de ar, em 7 vezes do valor obtido para a velocidade média de ar, influenciada também pelas temperaturas máximas obtidas.

Esse resultado mostra que a resistência à compressão das pelotas é influenciada não apenas pelas temperaturas máximas alcançadas, mas também pela velocidade do ar no reator. Quanto maior a temperatura e velocidade do ar no reator, maior a resistência média à compressão das pelotas produzidas (Figura 56).



Figura 56: Comparativo da resistência média à compressão de pelotas dos experimentos com base, com velocidade máxima e média de ar para 15 %, 10 % de carvão.

7 CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi estabelecer queima controlada das pelotas utilizando carvão vegetal, correlacionando os aspectos do processo com a resistência à compressão das pelotas produzidas e comportamentos de temperatura obtidos. Para possibilitar esse ganho, foi utilizado reator de leito fixo e foram feitos diversos experimentos utilizando carvão e pelotas, variando os principais parâmetros do processo de pelotização: concentração de carvão, velocidade do ar e presença de base inferior de carvão. Para tais experimentos, foram obtidos e analisados cuidadosamente os resultados de temperatura, consumo de O₂ e geração de CO₂ e resistência à compressão das pelotas sinterizadas. Dessa forma, foi possível estabelecer a relação entre os parâmetros de processo e a resistência à compressão das pelotas, obtendo-se os seguintes ganhos:

- Possibilidade de aplicar os parâmetros do processo (concentração de carvão, velocidade do ar e presença de base inferior) em indústria de pelotização, adaptando o processo para operar com carvão, reduzindo custos com gás natural e trazendo flexibilidade operacional;
- Geralmente, no mercado da pelotização a resistência à compressão é um dos fatores que influencia diretamente o preço de venda da pelota e também um requisito contratual entre cliente e fornecedor. Através da correlação entre os parâmetros do processo e faixa de resistência à compressão obtida, tornou-se possível moldar o processo para que produza as pelotas com a resistência requerida pelo cliente;
- Possibilidade de mensurar a quantidade de combustível mínima necessária para se obter pelotas com determinada resistência à compressão. Neste trabalho foi utilizado o carvão vegetal com 17,07 % de carbono fixo. Entretanto, podemos usar quaisquer outros resíduos carbonosos, bastando para tanto conhecer o percentual de carbono fixo e extrapolar os resultados obtidos com o carvão vegetal.
- A falta de uniformalização da bibliografia a cerca das fases da combustão das pelotas até então não permitia relacionar corretamente as temperaturas e

reações termoquímicas. Com a análise de gases de combustão e medições de tempertatura feitas neste trabalho, foi possível entender as reações no reator e faixas de temperatura no qual ocorrem.

- Outro parâmetro importante foi a velocidade do ar. O maior desempenho dos experimentos com velocidade máxima de ar comparados aos com vazão média de ar foram importantes para que se tenha maior produtividade sem que haja perda de resitência à compressão das pelotas resultantes.
- Devido à caracterização do carvão vegetal utilizado e determinação da quantidade de carbono fixo, pode-se posteriormente propor a utilização de outros combustíveis carbonosos além do carvão vegetal.

8 REFERÊNCIAS

- Alexandra, P., & Teixeira, L. (n.d.). Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência.
- ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). (2003). *Carvão Mineral*. Retrieved from http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-carvao(2).pdf
- Barati, M. (2008). Dynamic simulation of pellet induration process in straight-grate system. *International Journal of Mineral Processing*, *89*(1-4), 30–39. doi:10.1016/j.minpro.2008.09.008
- Características dos carvões brasileiros. (2011). Retrieved June 01, 2014, from http://ppegeo.igc.usp.br/scielo.php?pid=S0375-75362011000200005&script=sci_arttext
- Carolina, A. N. A., & Campos, M. (2008). CARVÃO DE Eucalyptus : EFEITO DOS PARÂMETROS DA PIRÓLISE SOBRE A MADEIRA E SEUS COMPONENTES QUÍMICOS E PREDIÇÃO DA QUALIDADE.
- Cooke, Strathmore R. B.; Stowasser, William F., J. (2008). The Effect Of Heat Treatment And Certain Additives On The Strength Of Fired Magnetite Pellets. *Mining Engineering* 1952, *IV*, 1223–1230. Retrieved from http://www.onemine.org/search/summary.cfm/The-Effect-Of-Heat-Treatment-And-Certain-Additives-On-The-Strength-Of-Fired-Magnetite-Pellets?d=1234567890123456789012345678901234567890123456789012345 67890123442379&fullText=the effect of heat treatment and certain additives on the strength of fired magnetite pellets
- Cunha, F. A. (2010). Modelo Matemático para Estudo de Processos Reativos de Particulas de Carvão e Biomassa. Universidade de Brasília.
- Extrativa, M., Nestor, F. I., & Heck, C. (n.d.). 9 REDUÇÃO DIRETA (Redutor Gasoso), 31–34.
- Fan, X., Li, J., Chen, X., Wang, Y., & Gan, M. (2013). Temperature Field Simulation Model for Rotary Kiln of Iron Ore Oxidized Pellet. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 20(4), 16–19. doi:10.1016/S1006-706X(13)60076-X
- Feng, J., Xie, Z., & Chen, Y. (2012). Temperature Distribution of Iron Ore Pellet Bed in Grate. *Journal of Iron and Steel Research, International, 19*(2), 7–11. doi:10.1016/S1006-706X(12)60052-1
- Ferreira, C. A. (2012). Caracterização Anatômica, secagem e carbonização de madeira de clones de eucalyptus e espécies do cerrado.

- Forsmo, S. (2007). *Influence of green pellet properties on pelletizing of magnetite iron ore*. Tillämpad kemi och geovetenskap / Processmetallurgi. Retrieved from http://epubl.ltu.se/1402-1544/2007/14/
- Forsmo, S. P. E., Forsmo, S.-E., Samskog, P.-O., & Björkman, B. M. T. (2008). Mechanisms in oxidation and sintering of magnetite iron ore green pellets. *Powder Technology*, 183(2), 247–259. doi:10.1016/j.powtec.2007.07.032

Gon, K., & Polit, E. (2007). Pirólise e combustão de resíduos plásticos.

- González, J. F., Ledesma, B., Alkassir, a., & González, J. (2011). Study of the influence of the composition of several biomass pellets on the drying process. *Biomass and Bioenergy*, 35(10), 4399–4406. doi:10.1016/j.biombioe.2011.08.019
- Goos, S. C. H. ANÁLISE IMEDIATA DO CARVÃO E COMBUSTÃO de DIFERENTES ÁLCOOIS (2010).
- Guilherme, A. (n.d.). Estrutura geral da partícula de combustível sólido. Retrieved June 01, 2014, from http://antonioguilherme.web.br.com/Arquivos/combcarvao.php
- Han, G., Jiang, T., Zhang, Y., Huang, Y., & Li, G. (2011). High-Temperature Oxidation Behavior of Vanadium, Titanium-Bearing Magnetite Pellet. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 18(8), 14–19. doi:10.1016/S1006-706X(11)60097-6
- Hupa, M. (2012). Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. *Energy & Fuels*, 26(1), 4–14. doi:10.1021/ef201169k
- JM Mesa, JD Rocha, LA Barboza, LE Brossard, E Olivares, L. B. J. (2003). PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO: UMA OPÇÃO PARA TRANSFORMAR BIOMASSA EM ENERGIA LIMPA, 32–36.
- Khraisheh, M. A. M., Cooper, T. J. R., & Member, T. R. A. M. (1997). TRANSPORT MECHANISMS OF MOIUSTURE DURING AIR DRYING PROCESSES.
- Ljung, A.-L., Staffan Lundström, T., Daniel Marjavaara, B., & Tano, K. (2011). Convective drying of an individual iron ore pellet – Analysis with CFD. International Journal of Heat and Mass Transfer, 54(17-18), 3882–3890. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.040
- Martins, M. F. (2008). The structure of a combustion front propagating in a fixed bed of crushed oil shale: co-current configuration. Université de Toulouse.

- Martins, M. F., Salvador, S., Thovert, J.-F., & Debenest, G. (2010a). Co-current combustion of oil shale – Part 1: Characterization of the solid and gaseous products. *Fuel*, 89(1), 144–151. doi:10.1016/j.fuel.2009.06.036
- Martins, M. F., Salvador, S., Thovert, J.-F., & Debenest, G. (2010b). Co-current combustion of oil shale Part 2: Structure of the combustion front. *Fuel*, *89*(1), 133–143. doi:10.1016/j.fuel.2009.06.040
- Mathews, J. P., Krishnamoorthy, V., Louw, E., Tchapda, A. H. N., Castro-Marcano, F., Karri, V., ... Mitchell, G. D. (2014). A review of the correlations of coal properties with elemental composition. *Fuel Processing Technology*, *121*, 104– 113. doi:10.1016/j.fuproc.2014.01.015
- Moura, A. P. De. (2010). MELHORIA DA QUALIDADE DE SERVIÇO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO NO SETOR DE CARBONIZAÇÃO: UM ESTUDO DE CASO, 8.
- Ooi, T. C., Thompson, D., Anderson, D. R., Fisher, R., Fray, T., & Zandi, M. (2011). The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. *Combustion and Flame*, 158(5), 979– 987. doi:10.1016/j.combustflame.2011.01.020
- Patra, K. C., Rautray, T. R., Tripathy, B. B., & Nayak, P. (2012). Elemental analysis of coal and coal ASH by PIXE technique. *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, 70(4), 612–6. doi:10.1016/j.apradiso.2011.12.013
- Park, K., Antonio, G. C., Oliveira, R. A., & Park, B. (2007). Conceitos de processo e equipamentos de secagem. Retrieved from http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf
- SILVA, F. D. DA. (2010). REDUÇÃO DO DELTA DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO ENTRE PELOTAS PRODUZIDAS E EMBARCADAS NAS USINAS DE PELOTIZAÇÃO DA VALE – UMA ANÁLISE DE CAUSAS. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Teixeira, P. A. L. (n.d.). Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência. Universidade Nova de Lisboa.
- Telles, Victor Bridi, Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2013). PRODUÇÃO DE SÍNTER DE MINÉRIO DE FERRO UTILIZANDO POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA COMO MATÉRIA PRIMA, 72–77.
- Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., & Kotronakis, M. (2012). Fluidized bed combustion of residues from oranges' plantations and processing. *Renewable Energy*, 44, 231– 237. doi:10.1016/j.renene.2012.01.083

- Yang, W., Choi, S., Choi, E. S., Ri, D. W., & Kim, S. (2006). Combustion characteristics in an iron ore sintering bed—evaluation of fuel substitution. *Combustion and Flame*, 145(3), 447–463. doi:10.1016/j.combustflame.2006.01.005
- Yi, L., Huang, Z., & Jiang, T. (2013). Sticking of iron ore pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide mixtures: Behavior and mechanism. *Powder Technology*, 235, 1001–1007. doi:10.1016/j.powtec.2012.11.043
- Zandi, M., Martinez-Pacheco, M., & Fray, T. a. T. (2010). Biomass for iron ore sintering. *Minerals Engineering*, 23(14), 1139–1145. doi:10.1016/j.mineng.2010.07.010
- Loo, S. Van, & Koppejan, J. (2008). The Handbook of Biomass Combustion and Cofiring. *Fuel*, *81*(18), 442. Retrieved from http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236102001758
- Rezende, M. E. A. (2008). Carvão vegetal: potencialidades por realizar. Retrieved from http://www.revistaopinioes.com.br/cp/materia.php?id=253
- Cooke, Strathmore R. B.; Stowasser, William F., J. (1952). Microstructures In Iron Ore Pellets. *Mining Engineering*. Retrieved from http://www.onemine.org/search/summary.cfm/Microstructures-In-Iron-Ore-Pellets?d=02A592AFB460370710831BD027B928A48DE69F7B471B5E16A38F E0EB9FD0211342342&fullText=strathmore
- Crnkovic, P. M., Polito, W. L., Filho, C. G. da S., Milioni, F. E., & Pagliuso, J. D. (2004). O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão. Retrieved November 01, 2014, from http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000100012&script=sci_arttext
- Tolmasquim, M. T. (2012). Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. Retrieved November 01, 2014, from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142012000100017
- Rosolem, V. (2010). Pirólise de resíduos. Retrieved November 01, 2014, from http://www.ebah.com.br/content/ABAAABblEAD/producao-carvao-vegetal
- Nogueira, M. F. M. (2007). Biomassa energética: caracterização de biomassa. Retrieved November 01, 2014, from http://redenacionaldecombustao.org/escoladecombustao/arquivos/EDC2007/bio massa/Manoel_F_M_Nogueira-Caracterizacao_Biomassa.pdf

Mayer, K. (1995). Pelotização de Minério de Ferro.

- Rosa, R. A., Donária, M., Arantes, C., & Paes, J. B. (2012). Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico, *3*, 41–48.
- Santana, E. R. R. de, Sampaio, C. H., Calesso, E., Andréani, P.-A., Benezet, J.-C., Adamiec, P., ... Schütz. (2011). Caracterização de cinzas sulfatadas de carvão visando utilização na indústria de cimento - reconstrução mineralógica do carvão de Candiota (Brasil). *Revista Brasileira de Geociências*. Retrieved from http://ppegeo.igc.usp.br/pdf/rbg/v41n2/v41n2a05.pdf
- Silva, J. de S. e, Precci, R. L., Sobrinho, J. C., & Silva, J. N. da. (2001). Secagem e armazenamento de café - tecnologias e custos. Jard Editora Ltda. Retrieved from ftp://www.ufv.br/poscolheita/LIVRO SECAGEM E ARMAZENAGEM DE CAFE/capitulo4.pdf
- Gebreegziabher, T., Oyedun, A. O., & Hui, C. W. (2013). Optimum biomass drying for combustion A modeling approach. *Energy*, *53*, 67–73. doi:10.1016/j.energy.2013.03.004
- Niessen, W. R., & Dekker, M. (1995). Book Review Combustion and Incineration Processes -Applications in Environmental Engineering, *3449*(95), 22090.
- Hallett, W. L. H. (2005) "Packed bed combustion: An overview." Combustion Institute Canadian Section Spring Meeting.
- HAAS, L.A., NIGRO, J.C., MOE, R. Magnetite oxidation of acid and fluxed taconite pellets, Ironmaking Conference Proceedings, vol. 51, 1992, pp. 533-549.
- Dawson, P. R. (1993). Recent developments in iron ore sintering: part 1-4, Ironmaking and Steelmaking 20 (2), 135-151.