

# Processos de Preparação de Matérias-Primas Siderúrgicas

Capítulo

# 02

Cyro Takano

O objetivo deste capítulo é o de fornecer informações básicas sobre as matérias-primas siderúrgicas e quais são as influências das composições químicas, principalmente das impurezas, e da umidade na produção de aço. Serão analisadas, também, as características físicas desejáveis das matérias-primas para a sua utilização e serão analisados resumidamente os processos de secagem, calcinação, aglomeração e coqueificação. A abordagem será mais do ponto de vista de princípios do que de descrição.

Pouca atenção tem sido dada ao assunto, embora muitas das conseqüências danosas sejam resultantes ou provenientes das matérias-primas. Especificações destas devem ser dinâmicas e coerentes com o desenvolvimento tecnológico e com a disponibilidade-preço. Os fornecedores precisam entender as exigências dos compradores, assim como os utilizadores saberem analisar as conseqüências das pequenas alterações nas especificações, para as alterações necessárias nos processamentos, sempre com objetivo de um menor custo final do produto, porém, atendendo à qualidade do mesmo.

## **2.1 As Matérias-Primas nos Processos Siderúrgicos Integrados e Semi-Integrados**

---

As matérias-primas essenciais para siderúrgicas integradas são: minérios, redutores, combustíveis, fundentes, sucatas, ferros-liga, desoxidantes, dessulfurantes e refratários. As utilidades são água, oxigênio e energia elétrica.

As siderúrgicas semi-integradas ou aciarias elétricas necessitam, essencialmente, de: sucatas, fundentes, ferros-liga, refratários e as mesmas utilidades de uma usina integrada, porém, com grande consumo de energia elétrica.

## 2.2 Principais Impurezas Provenientes das Matérias-Primas e Insumo

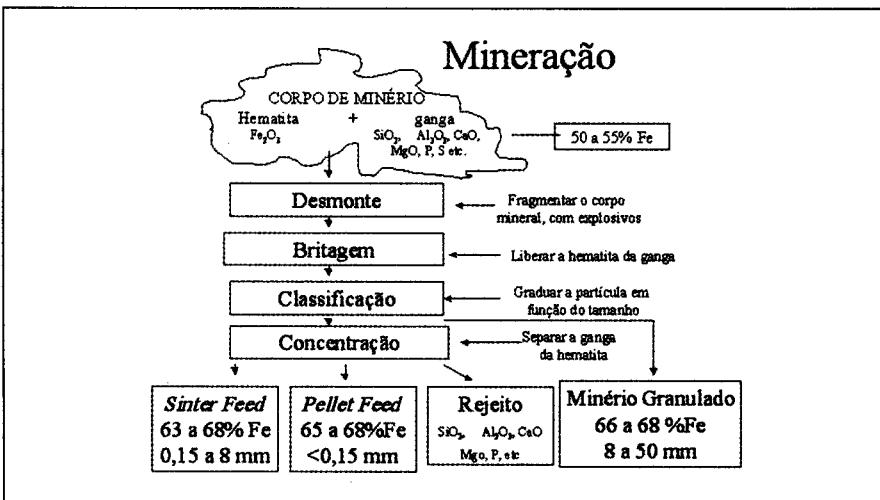
### 2.2.1 Minérios, aglomerados, combustíveis e redutores

Os minérios de ferro podem ser hematíticos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetíticos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ilmeníticos ( $\text{FeTiO}_3$ ), limoníticos (óxido de ferro hidratado), e outros, porém os de maior importância são os hematíticos e magnetíticos. Os minérios brasileiros são na maioria hematíticos com altos teores de Fe (até 70%) e pouca ganga. Os mesmos são considerados, em qualidade, um dos melhores do mundo. A grande ocorrência de minério de ferro na crosta terrestre (Brasil, África do Sul, Austrália, China, Índia etc.) permite a sua exploração sem receios de exaustão.

A Figura 2.1 mostra um fluxograma para produção de diversos tipos de minério (minério granulado, *pellet feed* e *sinter feed*). Apenas o minério granulado é utilizado diretamente nas usinas siderúrgicas. Os *pellet feed* e os *sinter feed* são utilizados para produção de pelotas e de sinter. Esses processamentos estão descritos mais adiante.

O redutor mais utilizado é o coque metalúrgico, embora o carvão vegetal também tenha sua grande importância. O coque é o produto (resíduo) obtido pela destilação de carvão metalúrgico. O processo de coqueificação está descrito mais adiante.

FIGURA 2.1 - Fluxograma simplificado para produção de minérios de ferro (MOURÃO, 1986).<sup>1</sup>



Como o produto é um aço, com determinadas propriedades, numa primeira etapa produz-se um ferro de alta pureza para, então, elaborá-lo com adições de elementos de liga (ferro-ligas). Assim, as impurezas contidas nas matérias-primas devem ser eliminadas durante os processos de redução ou fusão e refino.

A maioria das impurezas provenientes das gangas do minério, dos aglomerados e das cinzas dos combustíveis e redutores sólidos é eliminada durante o processo de fusão/redução na forma de escória, tais como alumina, óxido de cálcio e sílica (parte é incorporada ao gusa na forma metálica). Alguns elementos (óxidos mais facilmente reduzidos que o de ferro) são totalmente incorporados ao gusa, tais como o fósforo, cobre etc., e outros são parcialmente incorporados ao metal líquido, como o enxofre, o silício, o manganês e o carbono.

Durante a etapa de refino (purificação), a maioria das impurezas, menos nobres que o ferro, contidas no metal líquido, são eliminadas por oxidação seletiva, tais como o silício, o carbono e o manganês. As mais críticas são as impurezas mais nobres que o ferro, tais como o cobre e o fósforo. O enxofre é uma das impurezas especiais indesejáveis. O fósforo e o enxofre são considerados os “inimigos” do aço pela dificuldade (altos custos) na sua eliminação, e por serem os elementos que afetam negativamente nas propriedades do aço, mesmo em quantidades muito pequenas (menores que 0,003%).

### **2.2.2 Fluxantes, escorificantes e fundentes**

Fluxantes também denominados de escorificantes ou fundentes (normalmente utilizados como sinônimos de maneira não correta) são os materiais adicionados à carga para formação das escórias (escorificantes: reter as impurezas com baixa atividade na escória), durante a fusão/redução ou durante a elaboração do aço, para controlar a composição, basicidade/acidez e potencial de oxidação das escórias ou para melhorar a fluidez destas (fluxante: aumenta a fluidez e facilita as reações e separação metal-escória). Os fundentes são materiais que dissolvem a ganga/escória e formam uma solução com menor temperatura *liquidus*, permitindo assim que o processo seja viabilizado a baixas temperaturas. Em consequência dessa propriedade os

fundentes agem também como fluxantes. Normalmente os fluxantes, escorificantes e fundentes são óxidos ou carbonatos, fluoretos e eventualmente cloretos.

Os óxidos e carbonatos são os mais utilizados por serem ambientalmente mais saudáveis: óxidos de cálcio, de magnésio, de silício, de bário etc., ou os correspondentes carbonatos contendo estes componentes, tais como o calcário, dolomita, magnesita. Os carbonatos durante o processamento são decompostos em óxidos correspondentes e dióxido de carbono (evolução de gases) por uma reação bastante endotérmica, portanto, consumindo calor. Os carbonatos só podem ser utilizados se o balanço térmico e o perfil térmico dos processos forem favoráveis.

O fluoreto de cálcio (fluorita) é um eficiente fluxante, melhorando a fluidez das escórias siderúrgicas, porém, a sua característica de dissolver óxidos, também, afeta negativamente pelo desgaste mais intenso dos refratários. Além disso, os gases emanados não são ambientalmente saudáveis.

Os cloretos são muito raramente utilizados na siderurgia. As utilizações mais comuns são em sais de tratamentos térmicos e em processamento de metais não ferrosos.

As impurezas indesejáveis são o fósforo, o enxofre, os álcalis (Na, K) e metais voláteis (Zn, Cd) e, em alguns casos, cloretos. Entre os utilizados na aciaria, as mais críticas são enxofre e fósforo.

### 2.2.3 Sucatas

Nas siderúrgicas integradas as sucatas são adicionadas (até aproximadamente 20%) nas cargas dos conversores com benefícios econômicos, e servem para controlar a temperatura final do aço.

Nas siderúrgicas semi-integradas, de aciaria elétrica, a sucata é a matéria-prima mais importante.

As sucatas geradas internamente, normalmente, não contêm impurezas indesejáveis, a menos das sucatas geradas de aços especiais contendo elementos mais nobres que o ferro, por exemplo: cobre, chumbo etc., e geradas de aços revestidos com zinco ou estanho (galvanizados ou estanhados).

As sucatas adquiridas de terceiros contêm impurezas das mais diversas, tais como, enxofre, cobre, antimônio, arsênio, chumbo, zinco, cromo, níquel, cobalto, vanádio, tungstênio, molibdênio, silício, nióbio etc., além de contaminações com óxidos de silício, alumínio, cálcio, ferro etc.

As impurezas nocivas podem ser classificadas segundo:

- *As mais nocivas*: S (para sua eliminação exige condições especiais de alta basicidade e redutoras); Cu, As, Sb, Ni (estes, por serem elementos mais nobres que o ferro, não podem ser eliminados, por oxidação seletiva, na fase oxidante da fabricação de aços).
- *Nocivas*: P (exige condições oxidantes e de alta basicidade); Zn (por conter teores elevados diminui o teor de ferro contido, gera mais gases, aquece as tubulações do sistema de limpeza dos gases por re-oxidação com o ar e gera mais poeiras).
- *Impurezas menos nocivas*: elementos facilmente oxidáveis durante a fase oxidante da fabricação de aços não são críticos, principalmente se as especificações finais nos aços não exigem teores muito baixos destes. Estão nesta categoria: Al, Ti, Zr, Nb, Cr, V, Si, Mn, C.

Elementos que são mais nobres que o ferro, porém, por apresentarem alta pressão de vapor, nas temperaturas de elaboração de aços, são eliminados para a fase gasosa. Estes são: Pb, As, Sb, Cd, Hg.

#### **2.2.4 Desoxidantes, dessulfurantes, ferros-liga e outras adições finais**

Os desoxidantes principais na siderurgia são: Fe-Si, Fe-Si-Mn e Al. Como contêm componentes que apresentam alta afinidade pelo oxigênio, são oxidados pelo oxigênio dissolvido no aço e formam os correspondentes óxidos estáveis que devem ser incorporados nas escórias. De qualquer forma, a fase de desoxidação é uma fase redutora do processo de fabricação de aços e, assim sendo, os teores de impurezas de elementos mais nobres que o dos elementos desoxidante são indesejáveis, pois tendem a ser incorporados no aço. O fósforo é a impureza mais crítica, pois não há possibilidade de ser removida nas etapas posteriores. O enxofre, também, é uma outra impureza crítica, principalmente nos processos que não passam pela dessulfuração final.

Os dessulfurantes, como Ca, Mg, Ca-Si, Terras Raras, CaO, MgO, Ca-Mg, se utilizados na etapa final da fabricação do aço, não devem conter principalmente o fósforo.

Os ferros-liga são basicamente ligas-mãe que são utilizadas para adições de elementos de ligas nos aços (Fe-Mn, Fe-V, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W, Fe-Ni, Fe-Zr, Fe-Nb etc.). Como são adições finais na elaboração dos aços todas impurezas contidas nos ferros-liga vão ser incorporadas a eles. Assim, todas impurezas contidas nos ferros-liga podem ser críticas de acordo com as especificações dos aços. Em relação aos aços microligados, por conterem baixos teores de elementos de liga, as impurezas contidas nas adições não afetam tanto quanto em aços-ligas, contendo teores médios (aços de construção mecânica, aços ferramenta), e altos de elementos de liga (aços inoxidáveis, aços resistentes às altas temperaturas). Novamente, as impurezas mais críticas são o fósforo e o enxofre. Os ferros-liga produzidos por redução carbotérmica, por conterem alto teor de carbono, normalmente, não permitem a sua utilização como adições finais. Os ferros-liga produzidos por redução metalotérmica, normalmente, contêm teores de Si ou Al como impurezas, porém comumente não são críticas. Adições finais para acerto de composição, também, podem ser feitas por metais “puros” e as impurezas devem ser controladas tal como descrito anteriormente.

Estas adições por serem feitas nas etapas finais exigem, também, que o controle de umidade seja rigoroso para alguns tipos de aços cujos teores de hidrogênio são críticos. Parte da água (umidade) será reduzida e o hidrogênio será incorporado ao banho.

### **2.2.5 Impurezas provenientes de outros insumos**

Combustíveis podem conter enxofre que pode, parcialmente, ser absorvido no metal. Os comburentes, tais como o ar e o oxigênio, também podem contaminar os aços com oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (este proveniente da umidade do ar).

Dependendo do tipo de aço, as contaminações podem vir pelas reações de redução de óxidos metálicos contidos nos refratários, pela reação entre os elementos do metal líquido e o refratário.

## 2.3 Características Físicas Desejáveis das Matérias-Primas

---

### 2.3.1 Granulometria

Os princípios básicos que regem as especificações quanto ao tamanho e distribuição das partículas ou materiais são:

- *Permeabilidade*: Em processos de leito fixo ou praticamente fixo (exemplos: redução em alto-forno, sinterização de minérios e alguns casos de secagem e calcinação), onde há contra-corrente de gases, há necessidade de que a carga apresente uma permeabilidade mais homogênea possível para que o fluxo gasoso (por exemplo, os gases redutores no alto-forno) se distribua, também, de maneira mais homogênea possível. Presença de partículas finas conduzem à inviabilização do processo ou à geração excessiva de poeiras (particulados carregados pelos gases). Sob esse aspecto, seria desejável que as matérias-primas ou aglomerados se distribuíssem dentro de uma pequena faixa granulométrica. Pelotas seriam desejáveis em relação ao minério bitolado para carga nos altos-fornos.
- *Velocidade de reação*: As reações que ocorrem topoquimicamente, tais como as de redução, calcinação, combustão, dissolução, são dependentes do tamanho das partículas. Partículas menores são desejáveis, tais como na combustão de particulados sólidos e na dissolução de sólidos em líquidos. Os processos endotérmicos, tais como os de calcinação e redução, são mais dependentes do tamanho das partículas. As restrições que ocorrem quanto ao menor tamanho para cada processo são: quanto à geração de poeiras durante a manipulação e carregamento por fluidização em processos envolvendo fase gasosa (ex. redução, calcinação, secagem, fusão etc.); e para que a permeabilidade da carga não seja afetada em processos de leito fixo envolvendo fases gasosas (reduções carbotérmicas e por hidrogênio, calcinações, ustulações etc.), como visto antes.
- *Fluidização*: É a propriedade de uma dada partícula sólida de se manter em suspensão num fluido com uma dada viscosidade e com uma dada velocidade no sentido ascendente. É função também do tamanho das partículas, das formas das partículas, da densidade da partícula, da tensão superficial e superfície específica. Os processos de leito fluidizado, no entanto, exigem que os materiais de mesma natureza apresentem tamanho

de partículas dentro de uma faixa granulométrica estreita, pois para dadas propriedades do fluido e sua velocidade, as partículas pequenas seriam carregadas pelo fluido e as grandes sofreriam decantação.

- *Transmissão térmica*: Processo como o de calcinação em que a reação é fortemente endotérmica e que ocorre de maneira topoquímica (interface de reação que vai avançando da superfície para o interior da partícula), normalmente, é controlado por transmissão térmica. O calor necessário para suprir a reação endotérmica precisa, a partir da superfície da partícula, ser conduzido através da camada já calcinada até a interface de reação. Quanto menor a partícula mais facilmente este objetivo é atingido, porém, valem as restrições apontadas quanto à fluidização, ao carregamento e à permeabilidade da carga. Partículas com distribuição granulométrica estreita são desejadas, admitindo-se uma boa distribuição térmica no reator.
- *Segregação*: Materiais de mesma natureza e mantidas as demais características constantes apresentam ângulos de repouso diferentes, em função do tamanho das partículas. Assim, num empilhamento as partículas maiores tendem a rolar mais facilmente e se concentrar mais na base do que no topo. O mesmo comportamento ocorre no carregamento de um grande reator, por exemplo, num alto-forno.

### 2.3.2 Densidades aparente e real

A densidade real é uma característica do próprio material, porém, a densidade aparente depende do material, da distribuição granulométrica, da forma das partículas e das porosidades. A mistura de materiais de densidades diferentes é dificultada pois há tendência à segregação durante o manuseio, carregamento e distribuição da carga, dentro de um reator. Outra influência da densidade é na adição das matérias-primas durante a desoxidação, dessulfuração ou acerto de composição química de aços. Materiais com densidade menor que a da escória sobrenadam nela, se não forem agitadas ou mergulhadas no banho para que sofram dissolução. Para materiais com densidade intermediária (maioria das adições) entre escória e o banho metálico, as velocidades de reação melhoram, porém, normalmente, são recomendadas as técnicas de injeção. Materiais de alta densidade, mas de

densidade aparente baixa, associada às partículas pequenas, por efeito de tensão superficial, podem também flutuar sobre a escória ou sobre o banho.

### 2.3.3 Área superficial

A área superficial está relacionada com o tamanho, a forma e a porosidade das partículas. Como já comentado, ela influi favoravelmente na maioria das reações metalúrgicas, principalmente, as controladas por reação química na superfície (reduções, dissoluções). As inconveniências são: maior friabilidade e menor densidade aparente.

### 2.3.4 Tensão superficial / Molhabilidade

Esta propriedade afeta principalmente a aglomeração e a dissolução de adições de partículas sólidas no banho metálico ou na escória. Quanto mais o material é molhado pela fase líquida melhor, isto é, quanto menor for o ângulo ( $\theta$ ) de contato entre o material e o líquido (Figura 2.2).

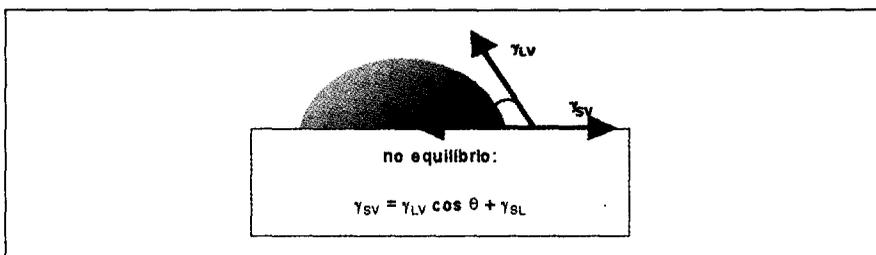


FIGURA 2.2 - Diagrama ilustrativo do equilíbrio de vetores.

## 2.4 Características Estruturais

Dependendo de como são as estruturas das matérias-primas elas podem influenciar as velocidades das reações metalúrgicas. Assim, os materiais formados de cristais (grãos) pequenos, com porosidades abertas, e trincas (fissuras) são mais desejáveis que os materiais de estrutura compacta. Durante os processos de redução controlados por difusão, as características citadas são importantes. Quando o material é submetido às altas temperaturas (acima de 300° C), a vaporização brusca da água contida no material compacto pode

levar à sua degradação (fenômeno de crepitação, com geração de partículas finas), quando as pressões internas superam a resistência mecânica do material. Estruturas compactas, também, são mais susceptíveis ao inchamento, pois diminuem os pontos de nucleação se comparados com materiais mais porosos.

### 2.5 Características Químicas e Mineralógicas

---

Em relação à composição química, quanto mais pura for a matéria-prima menos energia consumirá, gerará menos escória, necessitará de menos adições/corretivos e o processo será mais eficiente. Componentes puros apresentam as suas atividades químicas elevadas (por definição, na escala Raoultiana a atividade de componente puro é igual a 1). As matérias-primas normalmente vêm associadas às impurezas, e quando estas formam soluções sólidas ou compostos (simples ou complexos) com o componente principal, a atividade química deste diminui e, assim, diminui também as reações desejadas – por exemplo, as reações de redução de monóxido de ferro – “FeO” para Fe° fica dificultada se durante a sinterização do minério de ferro formar a fayalita ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ). A presença de fases hidratadas, umidades ou matérias voláteis em matérias-primas, dependendo do processo, poderá conduzir à crepitação ou à projeção de banho/escória. Na etapa final de fabricação do aço, materiais contendo fases hidratadas ou contendo umidade ou matérias voláteis devem ser evitados. A dissolução dos ferros-liga nas adições em aços depende, também, da composição química, a qual influi na temperatura *liquidus* do ferro-liga, assim como nas fases presentes nestas.

### 2.6 As Propriedades Desejadas das Matérias-Primas e os seus Ensaios

---

#### 2.6.1 Propriedades a frio

Os materiais durante o manuseio, transporte, carregamento dos reatores, mistura e eventual classificação não devem se degradar por ruptura (fratura) ou desgaste. Esta resistência à degradação (geração de partículas finas por abrasão ou ruptura) pode ser avaliada pelos ensaios de tamboreamento, queda, compressão. A descrição dos ensaios pode ser encontrada em Mourão (1986).<sup>1</sup>

## 2.6.2 Propriedades a quente

As matérias-primas quando carregadas nos reatores necessitam apresentar comportamentos tanto físicos (degradação) como químicos (redução e reatividades), os quais viabilizem o processo. As principais propriedades ensaiadas são: resistência à degradação por crepitação; degradação por inchamento; degradação a baixas temperaturas e por perda de resistência à compressão a altas temperaturas; redutibilidade e reatividade.

- *Crepitação*: Crepitação é o fenômeno de degradação por ruptura de material em partículas menores, quando submetido bruscamente a temperaturas acima de 300° C. A causa principal é a presença de umidade interna ou matérias voláteis ou água de cristalização ou carbonatos que, com o aquecimento, se vaporizam ou se decompõem formando fase gasosa, podendo aumentar a pressão no interior dos materiais, fraturando-os em partículas menores. É função do nível e da natureza de porosidade, assim como da quantidade e natureza dos componentes passíveis de formação da fase gasosa.
- *Inchamento*: Inchamento é o fenômeno de aumento de volume que alguns minérios de ferro e aglomerados apresentam durante a sua redução por carbono. Há o inchamento estrutural quando a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é reduzida para magnetita ou wustita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou “FeO”). Durante esta transformação estrutural acabam gerando trincas e, portanto, inchando. Os inchamentos, propriamente ditos, os catastróficos, ocorrem na etapa de redução carbotérmica de “FeO” para o Fe metálico, e são originados pelo crescimento filamentar de ferro durante a redução carbotérmica, que ocorrem na faixa de temperatura de 900° C a 1.050° C. Quando isso ocorre praticamente inviabiliza os processos de redução. Maiores detalhes podem ser encontrados em Mourão, Nascimento e Capocchi (1997).<sup>2</sup>
- *Degradação durante redução à temperatura baixa*: Este é um fenômeno que ocorre, principalmente, devido à transformação estrutural quando a hematita é reduzida à magnetita ou à wustita, a temperaturas baixas, da ordem de 550° C. A hematita do tipo romboédrico parece apresentar maior susceptibilidade a esta degradação, assim como o aumento dos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, pequenos teores de  $\text{Cl}_2$  e/ou  $\text{SO}_2$ ,

normalmente presentes em Alto-Fornos, podem diminuir drasticamente este tipo de degradação (DAWSON, 1993).<sup>3</sup>

- *Resistência à compressão:* Perda de resistência à compressão a altas temperaturas (600° C a 1.000° C). A perda de resistência a altas temperaturas está associada ao inchamento e aos materiais aglomerados com cura a frio. Os aglomerados de cura a frio que utilizam aglomerantes orgânicos perdem a resistência com a decomposição desses componentes. Já nos aglomerados com aglomerantes inorgânicos (por exemplo, o cimento), a alta resistência é obtida pela hidratação dos componentes e estes, quando se decompõem com a temperatura (na faixa de 600° C a 900° C), também, perdem a resistência mecânica (MANTOVANI e TAKANO, 2000).<sup>4</sup>
- *Redutibilidade:* Redutibilidade é a propriedade do minério ou do aglomerado de ser mais ou menos facilmente reduzido pela fases gasosas (CO, H<sub>2</sub> ou CO + H<sub>2</sub>). Ela depende principalmente da estrutura do material, granulometria, porosidade, mineralogia e trincas. A Tabela 2.1 mostra que a redutibilidade da fayalita (2FeO.SiO<sub>2</sub>) é praticamente 50 vezes menor do que da hematita natural (SRB e RUZICKOVA, 1988).<sup>5</sup> Os ensaios são padronizados (SRB e RUZICKOVA, 1988).<sup>5</sup>

TABELA 2.1 - Efeito da composição mineral na redutibilidade de minério de ferro.

MINERAL	REDUTIBILIDADE (%)
Hematita natural	49,9
Magnetita natural	26,7
CaO. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,1
2CaO. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5
2FeO.SiO <sub>2</sub> (fayalita)	1

- *Reatividade:* É uma propriedade cinética importante dos carvões e coque. São normalmente classificadas em oxireatividade (nas reações de combustão com ar ou O<sub>2</sub>); carboreatividade (nas reações com CO<sub>2</sub> -Boudouard); hidroxireatividade (reação com H<sub>2</sub>O); e tioreatividade (reação com o S). Do ponto de vista metalúrgico quando se fala em reatividade confunde-se com a carboreatividade. Ela depende principalmente da estrutura, da mineralogia, da porosidade e da granulometria dos carvões e coques. O carvão vegetal por apresentar uma estrutura bem porosa e, portanto, com alta superfície específica, é o que tem maior reatividade em relação ao carvão mineral e ao coque. Os ensaios também são padronizados (MOURÃO, 1986).<sup>1</sup>

## 2.7 Os Processos de Preparação das Matérias-Primas

---

### 2.7.1 Os tratamentos de minérios

O processo de tratamentos de minérios visa adequar os minérios para sua utilização nas indústrias processadoras (metalúrgica, construção civil, química, cerâmica etc.), principalmente quanto à granulometria e aos teores de impurezas (diminuição dos teores de ganga). Não será objeto de análise deste capítulo, pois foge do escopo e pode ser encontrado em Chaves (1996).<sup>6</sup> Basicamente as operações unitárias envolvidas são: cominuição (britagem e moagem); separação granulométrica (peneiramento e classificação); separação para concentração (flutuação, separação magnética, gravítica, por meio denso etc.); separação sólido-líquido (filtração e decantação ou espessamento) e separação sólido-gás (filtração, lavagem, precipitadores eletrostáticos).

### 2.7.2 Secagem

A secagem tem por objetivo a eliminação da umidade do material (água superficial e água interna contidas nas porosidades), porém, não as águas de cristalização. A umidade pode ser de água adsorvida (fisicamente) ou absorvida (quimicamente) nas superfícies.

A necessidade de secagem de materiais decorre de diversos fatores, tais como: necessidade técnica para manuseio, para mistura e homogeneização de materiais, para evitar incorporação de hidrogênio no aço, para evitar geração excessiva de gases, para evitar crepitação; necessidade de segurança para evitar explosões pela evolução instantânea de vapor de água (exemplo: vazamento de metal líquido sobre material muito úmido); necessidade econômica para diminuir o custo de transporte.

De modo geral, o processo de secagem necessita de muita energia (a reação de vaporização da água é uma reação endotérmica que consome 44,5 kJ/mol de água), porém, a temperatura não necessita ser alta (acima de 100° C e da ordem de 200° C a 300° C, a pressão de 1 atmosfera). Assim, muitos processos industriais dispõem de gases efluentes a estas temperaturas ou de combustíveis de baixo poder calorífico.

A secagem, também, pode ser feita em atmosferas com pressão de vapor menor que a de equilíbrio, a temperaturas inferiores a 100° C.

Em alguns casos, a temperatura máxima fica limitada para que o material não oxide ou entre em combustão ou elimine componentes voláteis (por exemplo, secagem de carvão).

O princípio termodinâmico está na pressão máxima de vapor d'água definido pela reação de vaporização e calculado por:

$$H_2O_{(1)} = H_2O_{(v)} \quad (2.1)$$

onde  $\Delta H_{298} = + 44.500 \text{ J/mol}$  (endotérmico) (GASKELL, 1973)<sup>7</sup> e a variação de energia livre pode ser representada por :

$$\Delta G^\circ = A + BT \quad (2.2)$$

e considerando o equilíbrio líquido-vapor tem-se:

$$\Delta G^\circ = A + BT = - RT \ln p_{H_2O} \quad (2.3)$$

Portanto, a pressão máxima de vapor d'água ( $p_{H_2O}$ ) em função da temperatura pode ser calculada pela expressão:

$$\ln p_{H_2O} = - \frac{A}{RT} - \frac{B}{R} \quad (2.4)$$

onde A e B são também função de temperatura e que podem ser estimadas por  $A = \Delta H$  (variação da entalpia de vaporização em função da temperatura),  $B = \Delta S$  (variação da entropia da mesma reação em função da temperatura),  $R =$  constante universal dos gases e  $T =$  temperatura absoluta em K.

A expressão final acaba ficando complexa e não será reproduzida aqui. Maiores detalhes consultar Chaves (1996)<sup>6</sup> onde estão também as tabelas contendo as pressões máximas de vapor d'água para as variações de temperatura.

A Figura 2.3 mostra de maneira esquemática o diagrama de fase de água, onde o equilíbrio líquido-vapor está representado pela curva BB'.

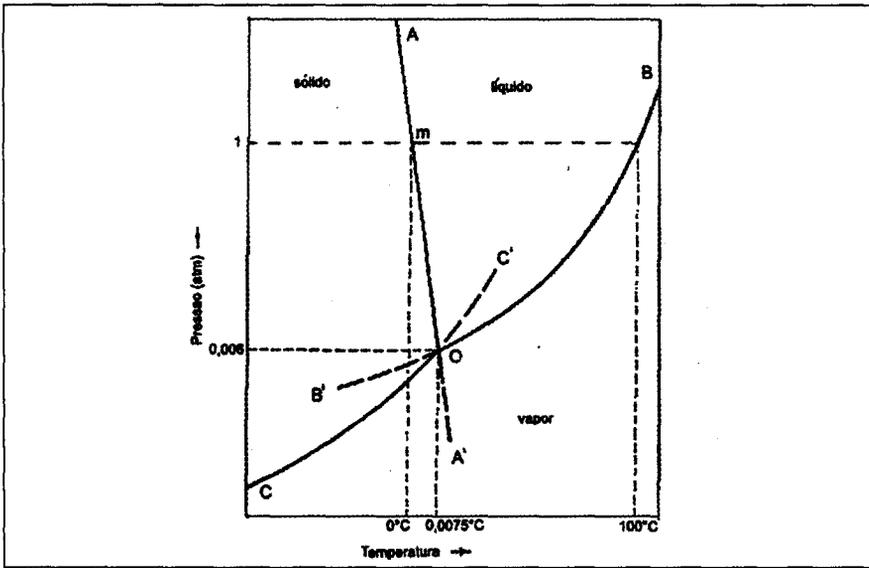


FIGURA 2.3 - Representação esquemática do diagrama de fase de água (GASKELL, 1973).<sup>7</sup> A curva BB' representa pressão máxima de vapor da água em função da temperatura.

De outro lado, a reação reversa de condensação, também, é determinada pela expressão descrita. Assim, se num leito de secagem, os gases quentes atingirem a saturação (equilíbrio entre a umidade no material e o vapor d'água contido nos gases), a uma dada temperatura T, ela deixará de prosseguir com a secagem.

Se num instante posterior este gás saturado atingir regiões de temperaturas inferiores a T, o vapor contido condensará aumentando a umidade desta região. A análise de um processo de secagem consiste em correlacionar as seguintes variáveis: umidade inicial, umidade final, transmissão térmica, velocidade de secagem, temperaturas iniciais e finais dos gases e do material, pressões parciais de vapor d'água para diferentes temperaturas (perfil térmico), balanços térmicos etc.

### 2.7.3 Calcinação

O processo de calcinação deriva da reação de decomposição de carbonato de cálcio, porém o termo tem uma abrangência maior. O termo é utilizado, também, para todos carbonatos (ex. dolomita, magnesita) e para eliminação da água de hidratação (alumina hidratada, cal hidratada etc).

É um processo bastante endotérmico, muito mais que o de secagem, e portanto exige fornecimento de energia em grande quantidade para as transformações de carbonatos e hidratos em óxidos correspondentes. Além disso, necessita de temperaturas relativamente elevadas, normalmente de 600° C a 1.100° C e por ser endotérmica a frente de reação vai avançando da periferia da partícula para o seu interior à medida que as condições termodinâmicas (temperatura e pressão) e cinéticas sejam satisfeitas. O aporte térmico para “a frente de reação” é prejudicado pela baixa condutividade térmica do óxido formado.

As reações de calcinações podem ser genericamente representadas por:



e a variação da energia livre de Gibbs pode ser descrita como

$$\Delta G^\circ = A + BT \quad (T \text{ em Kelvin}), \quad (2.7)$$

onde os coeficientes e as constantes são semelhantes ao definido na reação (2.4) de secagem.

Para as condições de equilíbrio, tem-se, com o mesmo raciocínio empregado na secagem, que as pressões de equilíbrio de  $CO_2$  e  $H_2O_{(v)}$  podem ser determinadas em função de temperatura por:

$$\Delta G^\circ = A + BT = -RT \ln k = -RT \ln p_{H_2O} \text{ ou } -RT \ln p_{CO_2} \quad (2.8)$$

Portanto:

$$\ln p_{CO_2} \text{ ou } \ln p_{H_2O} = -\frac{A}{RT} - \frac{B}{R} \quad (2.9)$$

Assim, para a reação de decomposição do carbonato de cálcio tem-se:



onde  $\Delta H_{298} = +177.800 \text{ J/mol}$  e

$$\Delta G^\circ = +168.406 - 143,93T \text{ J/mol} \quad (2.11)$$

que resulta na expressão aproximada de:

$$\ln p_{\text{CO}_2} = 17,374 - \frac{20.238,28}{T}, \text{ com } p_{\text{CO}_2} \text{ em atm} \quad (2.12)$$

Os resultados estão mostrados na Figura 2.4.

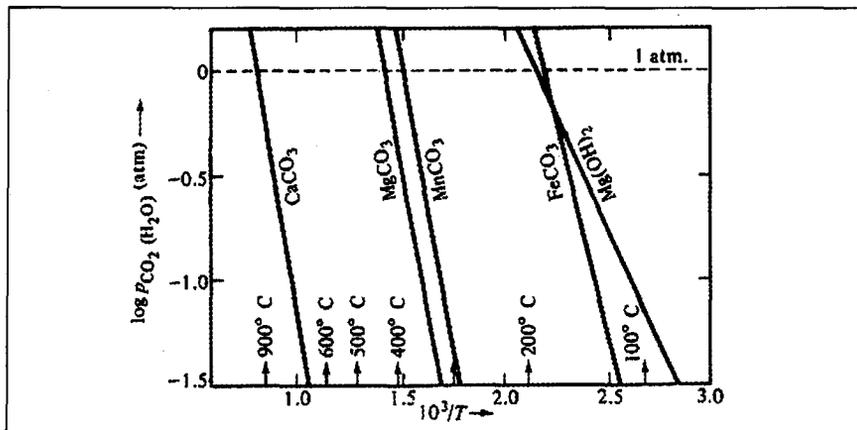


FIGURA 2.4 - Pressões de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2\text{O}$  em função de temperatura na calcinação (ROSENQUIST, 2004).<sup>8</sup>

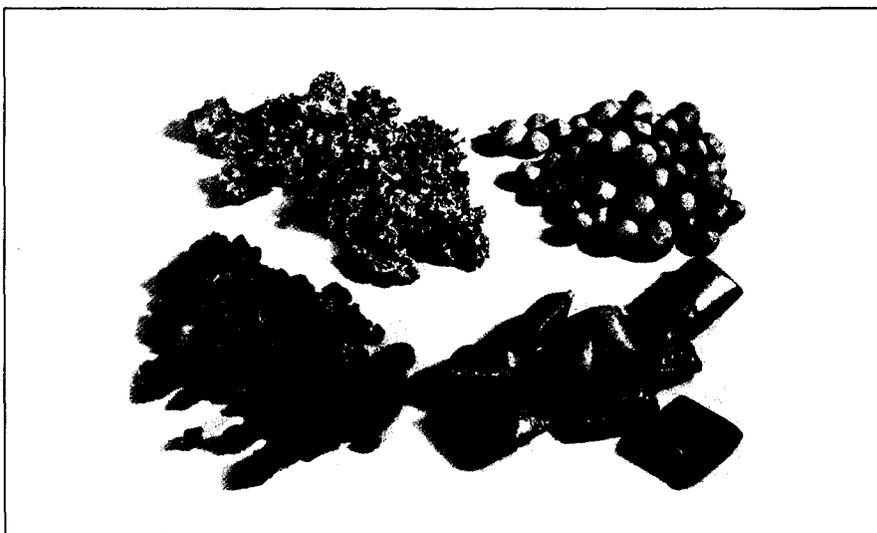
Pode-se verificar na Figura 2.4 que o processo é bastante sensível às variações de temperatura (reação bastante endotérmica).

Resumidamente, pode-se dizer que as características importantes do processo de calcinação são: é uma reação bastante endotérmica; o produto calcinado é pouco condutor térmico; a reação vai ocorrendo da parte externa da partícula para a região central; tendo aporte térmico suficiente, a reação é controlada por transmissão térmica; o processo é favorecido com granulometrias menores, desde que seja também evitada a perda por arraste por gases e permita permeabilidade homogênea dos gases; os parâmetros de controle são: perfil de temperatura, o balanço térmico estagiado (em pelo menos zonas de combustão e superaquecimento, de calcinação propriamente dita e zona de preaquecimento), granulometria da carga, fração não calcinada do produto, e reatividade do produto.

## 2.7.4 Aglomeração

Os processos de aglomeração (sinterização, pelletização e briquetagem) objetivam transformar os finos de matérias-primas em aglomerados que viabilizem a utilização em processos metalúrgicos. Podem, também, ser utilizados para permitir manuseios (transporte e carregamento de reatores com menor geração de poeira). Os finos podem ser gerados durante a extração, numa mina, de minério granulado (bitolado). Esses finos podem ser gerados por cominuição, para permitir a concentração do minério, ou deliberadamente cominuído para que seja passível de aglomeração. Os processos de aglomeração surgiram primeiramente com o objetivo de aproveitar a grande quantidade de finos que ficavam acumulados durante a produção de minérios granulados ou para aproveitamento de minérios pobres em ferro que necessitavam de concentração prévia (os taconitos dos Estados Unidos). Os comportamentos mais eficientes dos aglomerados em relação aos minérios bitolados, principalmente de redução em alto-fornos, fizeram que os minérios fossem deliberadamente cominuídos para se tornarem passíveis de aglomeração. Os processos de aglomeração largamente utilizados na siderurgia são o de sinterização e o de pelletização. Na Figura 2.5 podem ser vistos os aglomerados de minério de ferro.

FIGURA 2.5 - Aspectos dos aglomerados de minério de ferro. Sínter (topo a esquerda) e no sentido horário, pelotas; briquetes; e nódulos (WAKELIN, 1999).<sup>9</sup>



- *Processo de sinterização de minério* - O processo de sinterização consiste em aglomerar, por fusão incipiente, uma mistura de finos, porém não tão finos, de minério, de coque ou carvão vegetal, de fundentes, de sínter de retorno e água. O calor necessário é fornecido pela combustão de coque ou de carvão vegetal contido na carga com o oxigênio do ar. O ar é sugado pela parte de baixo da carga. Uma vez iniciada a ignição na parte superior da carga a combustão prossegue à medida que o ar entra em contato com as partículas de coque ou carvão vegetal formando uma “frente de combustão”. Assim, o ar frio que é sugado esfria o sínter e este preaquece o ar antes da queima do coque ou carvão. A combustão localizada provoca uma fusão parcial da carga na região mais quente (frente de combustão) e o gás quente de combustão constituído principalmente de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  vai preaquecendo a carga logo abaixo. É um processo com bom rendimento térmico. No entanto, para que isso aconteça é necessário que haja um bom controle da permeabilidade da carga, isto é, possibilite a passagem homogênea dos gases e do ar, com vazão certa. Para isso, a água que é adicionada atua de maneira preponderante, fazendo que as partículas bastante finas fiquem aderidas (aderentes) às mais grossas (nucleantes). Quando as partículas são muito finas, pode-se fazer uma micropelotização prévia.

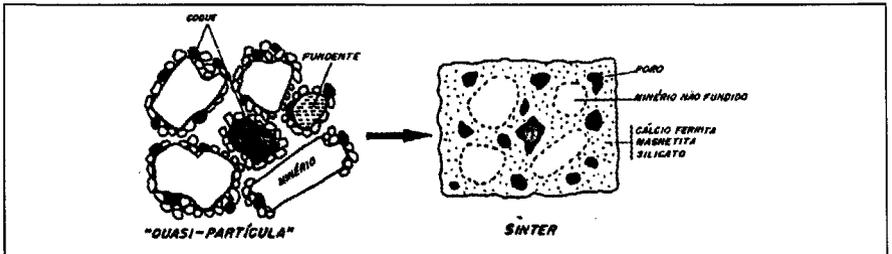
Verifica-se, portanto, que a granulometria das matérias-primas é importante. O desejável seria que as partículas de minério estivessem preponderantemente na faixa de 0,5 mm a 7 mm e do coque entre 1 mm e 3 mm. No entanto para efeitos industriais é possível admitir, para minérios, faixas mais largas com frações maiores até 10 mm e até 25% de fração fina menor que 0,100 mm. A quantidade de coque utilizada é da ordem de 4% da carga. A temperatura máxima atingida na zona de combustão deve ser da ordem de 1.300° C a 1.400° C. Temperaturas menores resultam em sínter menos resistente e temperaturas maiores resultam em fusão exagerada da carga com formação da fase líquida e esta fase diminui drasticamente a permeabilidade comprometendo o processo. Além disso, temperaturas elevadas resultam num sínter com maior quantidade de materiais vítreos e cristalino, os quais são menos redutíveis.

Durante o processamento, parte do enxofre contido na carga é eliminada na forma gasosa ( $\text{SO}_2$ ), juntamente com os gases de combustão.

# Processos de Preparação de Matérias-Primas Siderúrgicas

A Figura 2.6 mostra um esquema simplificado da mistura, com as partículas finas (aderentes) aglomeradas sobre as partículas maiores e estrutura porosa de um sinter.

FIGURA 2.6 - Esquema da mistura úmida da carga e o sinter resultante (ROCHA, 1986).<sup>10</sup>



As Figuras 2.7 e 2.8 ilustram o processo.

FIGURA 2.7 - Esquema do avanço da frente de combustão, deixando a parte superior sinterizada e fria, e a parte inferior ainda a sinterizar (ROCHA, 1986).<sup>10</sup>

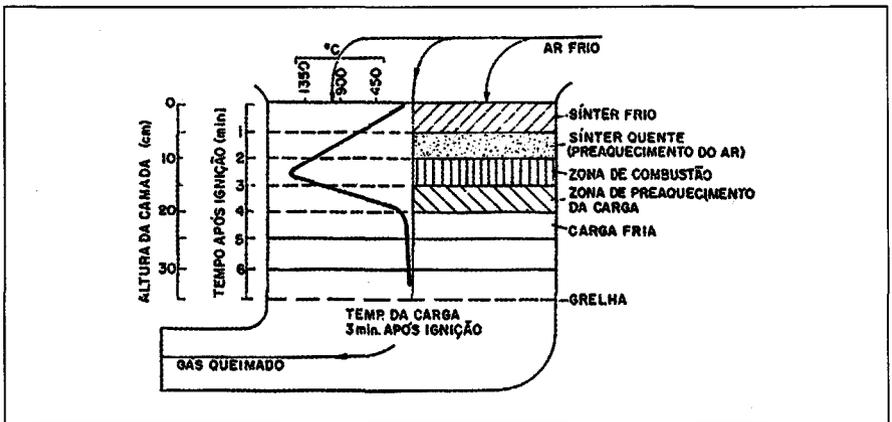
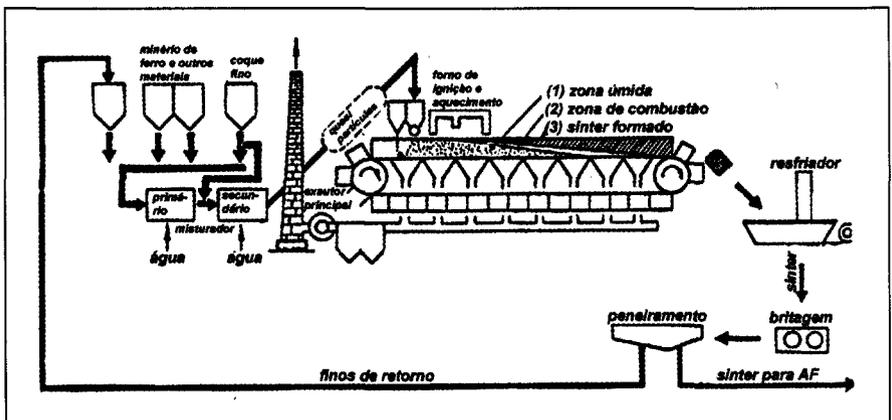


FIGURA 2.8 - Processo de sinterização em grelha móvel (ROCHA, 1986).<sup>10</sup>



Os mecanismos básicos de sinterização são:

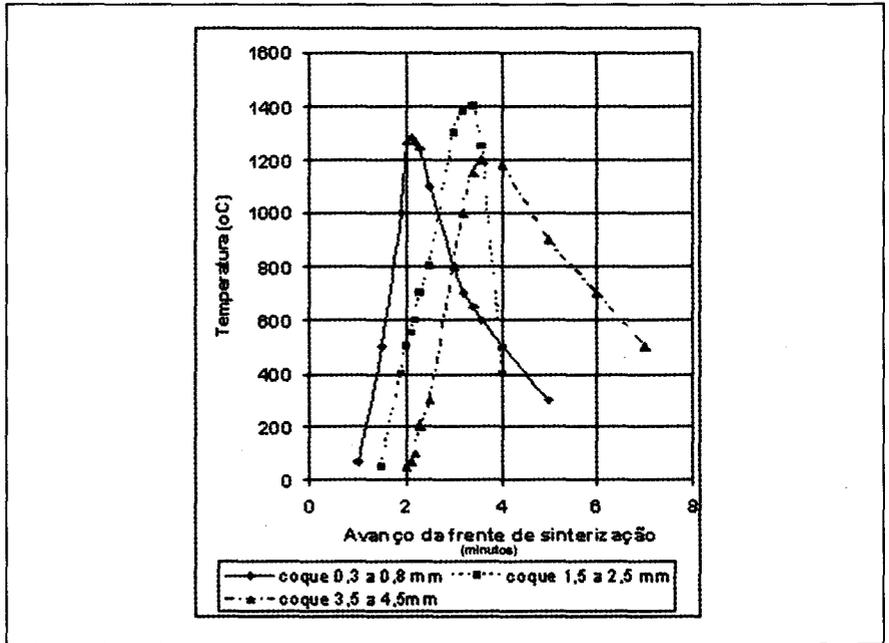
- a combustão de finos de coque com o ar eleva localmente a temperatura para 1.300° C a 1.400° C o que faz que a mistura de particulados finos - aderentes (óxidos de ferro e adições de cal ou calcário) - forme ferritas de cálcio, que se fundem parcialmente e, a seguir, dissolvam os componentes silicosos da ganga do minério (DAWSON, 1993);<sup>3</sup>
- durante o aquecimento, a fusão parcial e o resfriamento, há reações de formações de fases de ferritas de cálcio ( $n\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) assim como de fases vítreas contendo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ;
- o ar que está sendo sugado deixa porosidade nesta fase líquida antes de solidificá-la, resultando em um produto típico com grande porosidade interconectada.

Em relação à qualidade do sinter, deseja-se uma boa redutibilidade e uma boa resistência mecânica. Para conferir boa redutibilidade é importante que se formem ferritas de cálcio e, para tanto, é necessária uma composição da mistura com relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  maior que 1,8 (DAWSON, 1993).<sup>3</sup> Picos de temperaturas elevadas, excedendo 1.300° C, conferem maior resistência mecânica, provavelmente, devido à formação de maior quantidade da fase líquida, porém, diminuem as quantidades de ferritas de cálcio (DAWSON, 1993)<sup>3</sup> e, também, a produtividade pela diminuição de permeabilidade.

A produtividade na sinterização é bastante dependente do tipo de perfil térmico e da velocidade de seu avanço, que, por sua vez depende do tamanho das partículas, da reatividade do combustível e das permeabilidades da mistura durante a sinterização.

Deseja-se um perfil térmico estreito e de alta temperatura. O combustível deve se queimar num tempo entre 1 a 3 minutos. Mantidas as permeabilidades, a distribuição granulométrica do combustível (finos de coque) que resulta em melhor perfil é entre 1,5 mm e 2,5 mm (Figura 2.9). Na prática, recomenda-se entre 0,3 mm a 3 mm. Tamanhos maiores resultam em tempo maior para queima e alargam o perfil térmico, diminuindo o pico de temperatura. Partículas finas fazem que a frente de combustão avance com maior velocidade que a de transmissão térmica.

FIGURA 2.9 - Efeito do tamanho do coque no perfil térmico da frente de sinterização (BORDON e TAKANO, 1995).<sup>11</sup>



As permeabilidades durante o processo de sinterização são essenciais para que o ar atinja a frente de combustão e que os gases gerados percolem a camada ainda não sinterizada. A camada já sinterizada, praticamente, não apresenta resistência ao fluxo gasoso, dada à sua grande porosidade interconectada. As duas principais resistências ao fluxo gasoso são decorrentes da camada da mistura a sinterizar e da presença da fase líquida viscosa na zona da frente de combustão.

A permeabilidade da mistura a sinterizar (camada compacta antes da ignição) depende:

- da quantidade de finos menores que 0,2 mm (aderentes); e
- da quantidade de água adicionada durante a mistura. O comportamento do escoamento de ar nesta camada pode ser descrita pela equação de Ergun (ROSENQUIST, 2004):<sup>8</sup>

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{15\eta V(1-\epsilon)^2}{\phi^2 d^2 \rho \epsilon^3} + \frac{1,75\mu V^2(1-\epsilon)}{\phi d \rho \epsilon^3} \quad (2.13)$$

onde,

$d_p$  = diâmetro da partícula (m) ;

$l$  = altura da cama (m);

$\Delta p$  = diferença da pressão da cama ( $N/m^2$ );

$V$  = velocidade superficial do gás (m/s);

$\epsilon$  = fração de vazios, fração de volume não ocupado por sólidos;

$\eta$  = viscosidade do gás ( $N.s/m^2$ ), onde  $N.s/m^2 = kg/s.m = 10$  poise;

$\rho$  = densidade do gás ( $kg/m^3$ ); e

$\phi$  = fator de forma.

Verifica-se que o escoamento de ar aumenta com os aumentos do fator de forma, do diâmetro médio das partículas e da fração de vazios. As partículas finas diminuem o escoamento pela obstrução dos vazios deixados pelos nucleantes (partículas maiores). Para evitar esta obstrução, é essencial que as partículas finas fiquem aderentes às nucleantes. Isto é obtido com adição correta de água durante a mistura, pois a água é o componente que liga as partículas por tensão superficial (efeito menisco). A umidade ótima pode ser estimada, para uma dada mistura, pelas medidas de volume específico aparente para adições crescentes de água. O máximo volume específico aparente corresponde à umidade ótima (Figura 2.10).

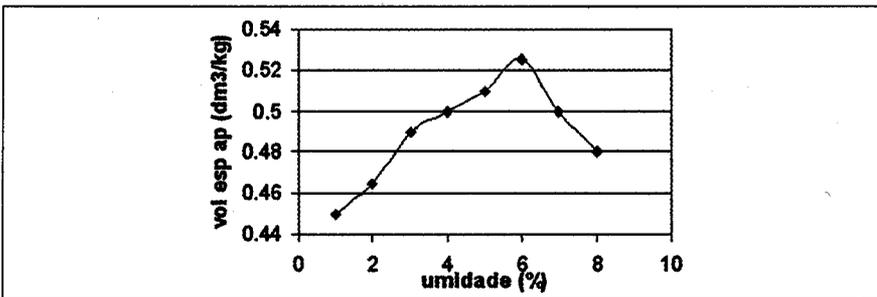


FIGURA 2.10 - Efeito da umidade da mistura a sinterizar no volume específico aparente. A umidade ótima desta mistura é de 6% (BORDON e TAKANO, 1995).<sup>11</sup>

A permeabilidade durante a sinterização é, também, afetada pela formação da fase líquida na frente de combustão. Para uma dada mistura, perfis térmicos com altas temperaturas e largas (altas temperaturas por tempo maior) conduzem à formação de uma camada maior de fase líquida. Estas condições são obtidas quando há excesso de combustível e agravadas com partículas de coque maiores que 4 mm.

Dawson (1993)<sup>3,12-14</sup> apresenta em seus trabalhos revisões contendo uma análise bastante completa sobre o processo de sinterização.

- *Processo de pelletização* - O processo de pelletização consiste na aglomeração de finos na forma de esferas da ordem de 10 mm a 15 mm de diâmetro. Esta operação é feita por rolamento em discos ou tambores rotativos (Figura 2.11). O princípio está em gerar continuamente uma quantidade de núcleos que devem crescer até o tamanho desejado. Para isso, é essencial que o poder de aglomeração ditado pelo conjunto água e material a pelletizar seja alto. A coesão das partículas se dá pela força capilar do conjunto material-água, em que a água atua como agente de ligação entre as partículas (Figuras 2.12 e 2.13). Portanto, o poder de aglomeração pode ser medido pela molhabilidade. Assim, os materiais hidrofílicos são facilmente pelletizados e os hidrofóbicos, tais como os resíduos sólidos contendo óleos na superfície, são de difícil pelletização. Como visto, desde que a água é o componente de ligação, quanto maior a superfície específica do material, mais a aglomeração fica facilitada. Portanto, deseja-se tamanho menor possível das partículas (na prática especifica-se: 100% menores que 0,150 mm) e de porosidade alta. A cal é um componente que confere plasticidade à pelota e facilita também a pelletização. Além disso, por ser um componente básico, é utilizado na mistura para a produção de pelotas autofundentes.

As pelotas, assim obtidas, são designadas pelotas verdes ou cruas e necessitam apresentar resistência mínima para manuseio local, da ordem de 100 N/pelota, porém é insuficiente para transporte a grande distância e para carga nos altos-fornos. A resistência mecânica necessária (resistência à compressão de ~ 3.000N/pelota e índice de abrasão < que 10% menores que 5 mm) é obtida submetendo-se a pelota ao “tratamento térmico” a altas temperaturas (~1.300° C), normalmente conhecido como a operação de queima (sinterização) da pelota. Após a queima, a porosidade típica é de 22% a 30%. O equipamento utilizado para queima é do tipo contínuo de esteiras com zonas de secagem, preaquecimento, queima, pós-queima e resfriamento. A Figura 2.14 ilustra o processo de pelletização.

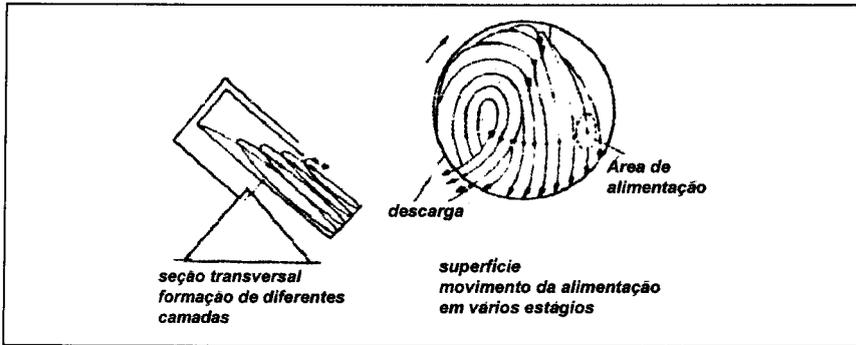


FIGURA 2.11 - Formação da pelota crua, crescimento e descarga do produto, num disco pelletizador (MOURÃO, 1986).<sup>1</sup>

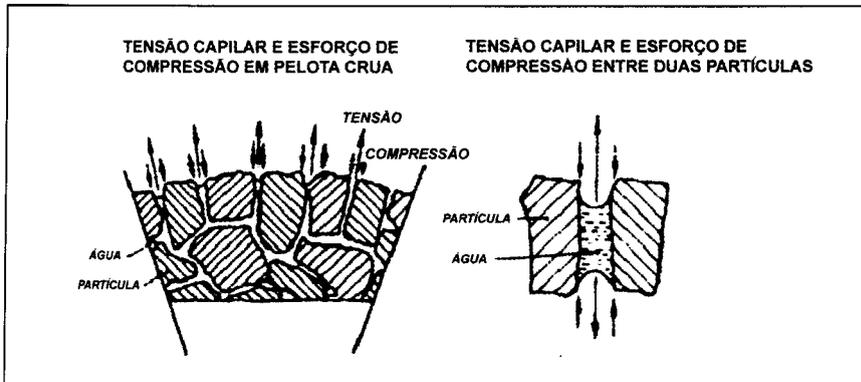


FIGURA 2.12 - Influência das forças capilares no mecanismo de ligação (MOURÃO, 1986).<sup>1</sup>

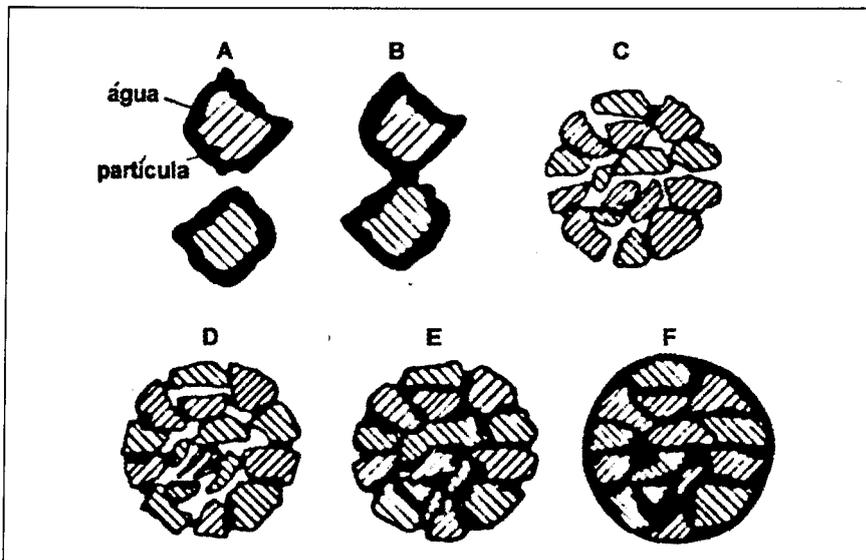
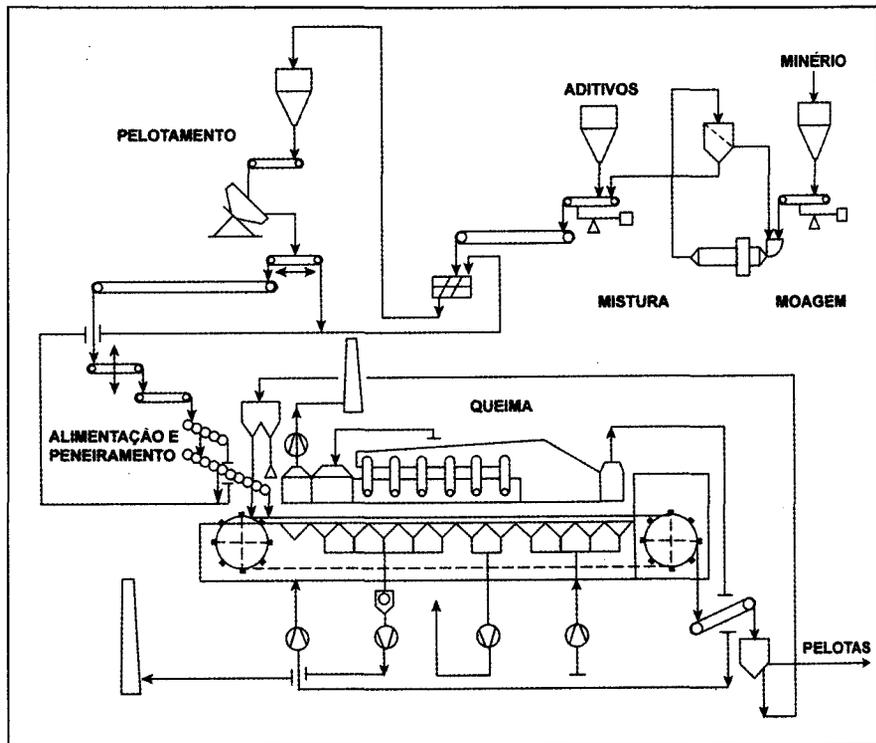


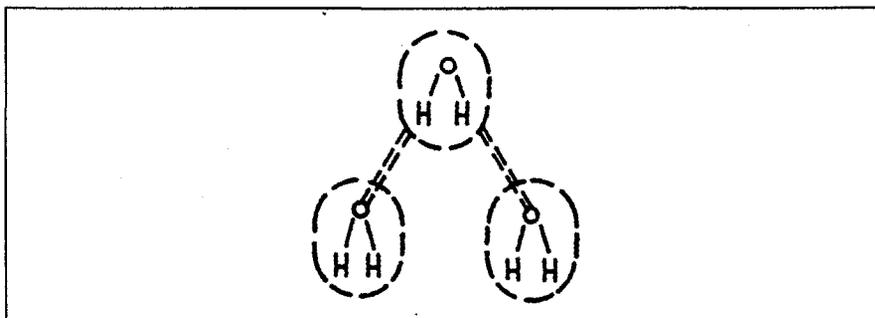
FIGURA 2.13 - Atuação da água na pelletização (SRB e RUZICKOVA, 1988).<sup>5</sup>

FIGURA 2.14 - Fluxograma do processo de pelotização.



- *Teoria da aglomeração (pelotas verdes)* - Na obtenção de pelotas verdes a água atua como componente fundamental na ligação entre partículas pela sua força capilar. A energia de superfície de partículas faz que os dipolos de água fiquem orientados segundo as linhas de força, formando cadeias, orientadas para o volume de líquido. Os filmes de água adsorvidos nas superfícies de partículas são ligados por pontes de hidrogênio (Figura 2.15).

FIGURA 2.15 - Vista esquemática de ponte de hidrogênio (SRB e RUZICKOVA, 1988).<sup>5</sup>



Dependendo do preenchimento pela água dos espaços interpartículas podem-se definir 3 estados: o estado pendular em que a água está presente apenas nos pontos de contato; o estado funicular é um estado intermediário, no qual, além dos pontos de contatos, alguns poros estão completamente preenchidos com água; e o estado capilar, em que todos os poros estão preenchidos com água e não há formação de filme de água na superfície da pelota.

A teoria mostra que a maior coesão é verificada no estado capilar. Quando há presença de partículas menores que 5 micra, o modelo visco-capilar se adapta melhor aos resultados reais. Neste modelo, admite-se que as partículas extremamente finas formem uma solução coloidal que age como aglomerante e pode superar a coesão dada pela força capilar.

Durante a secagem, a evaporação total de água deveria conduzir à desintegração do aglomerado, porém isso não ocorre, devido à ação de novas forças, tais como: ligação mecânica pela acomodação e entrelaçamento entre partículas resultantes das irregularidades das superfícies; ligações pelas formações de pontes de fases sólidas, que contribuem bastante no endurecimento durante a secagem e ocorrem em regiões bastante compactas, sendo decorrentes da precipitação de alguns sais que estavam dissolvidos na água (por exemplo, quando se usa água do mar, e/ou pelas ligações formadas pelos aglomerantes, tais como bentonita ou cal); e ligações pelas forças de atração entre partículas sólidas, tais como as de Van Der Waals e eletrostáticas, que, no entanto, só se tornam importantes quando as distâncias entre partículas são menores que 10 nm.

- *Mecanismos de nucleação e crescimento de pelotas* - O controle da adição de água atua de maneira preponderante na nucleação e crescimento de pelotas.

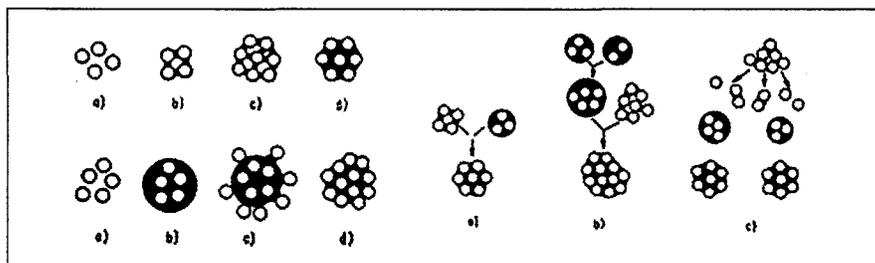


FIGURA 2.16 -  
Mecanismos de formação  
de núcleos de pelotas  
(SRB e RUZICKOVA,  
1988).<sup>5</sup>

A Figura 2.16 mostra os diversos mecanismos para formação de núcleos de pelotas: no primeiro caso, há partículas úmidas se ligando pelas forças capilares; no segundo, a super-umidificação local, por exemplo, pela gota d'água, forma-se o primeiro núcleo e outras partículas são atraídas por tensão superficial d'água; e no terceiro, os núcleos já formados podem se desintegrar e formar novos núcleos. Na realidade, estes mecanismos atuam simultaneamente pelas ações das colisões e gotas de água.

O crescimento ocorre pela incorporação de novas partículas ou de núcleos menores em maiores, pela ação capilar e pelos impactos. A aderência de partículas de diâmetro  $d$  em pelotas de diâmetro  $D$  depende de tamanhos relativos. Assim, o tamanho máximo para essa aderência é dada na Tabela 2.2. Verifica-se que uma pelota de 10 mm de diâmetro pode incorporar partículas úmidas e esféricas com diâmetro máximo de 0,400 mm. Uma vez aderente à superfície da pelota, a partícula penetra, pelo impacto, para o interior da mesma compactando-a e endurecendo-a.

TABELA 2.2 - Tamanho máximo de partículas esféricas ( $d$ ) que podem aderir numa pelota de diâmetro ( $D$ ) (SRB e RUZICKOVA, 1988).<sup>5</sup>

D/d	Partícula seca	Partícula úmida
	11,2	25

Nota-se que, para o material apresentar boas propriedades de pelotamento e resistência mecânica suficiente, são importantes: distribuição granulométrica com tamanho de partículas todas menores que 0,150 mm e pelo menos 60% menores que 0,040 mm; área superficial específica de 1.600  $\text{cm}^2/\text{g}$  a 2.100  $\text{cm}^2/\text{g}$ ; minério que apresente boa molhabilidade; e forma irregular. A determinação da umidade ótima é também essencial.

Os aglomerantes normalmente utilizados, como bentonita, cal hidratada, cimento, orgânicos (por exemplo, *carboxi-metil-celulose*) etc., atuam para melhorar o pelotamento, a resistência a verde, e alguns deles podem melhorar a resistência a seco e após a queima. A bentonita natural de sódio tem apresentado melhores resultados, com adição de apenas 0,5%. A característica principal da bentonita, que contém principalmente montmorilonita, é a capacidade de sorção devido à presença de valências livres.

A cal é outro aditivo que apresenta a propriedade de melhorar o pelotamento e melhorar a resistência mecânica, devido à reação de carbonatação na presença de  $\text{CO}_2$ . No entanto, a sua grande utilização é como

escorificante de  $\text{SiO}_2$ , controlando a basicidade final da escória na redução.

O cimento é mais utilizado em pelotas de cura a frio (não endurecidas por queima). O endurecimento a frio ocorre pelas reações de formação de hidratos de silicatos de cálcio.

- *Endurecimento de pelotas por queima oxidante* - O mecanismo de endurecimento de pelotas é basicamente semelhante ao de queima (sinterização) de produtos cerâmicos. Na queima de pelotas, dois mecanismos são importantes: pela formação de novas fases e recristalização; e pela formação de novas fases com fusão parcial destas.

O ciclo de tratamento térmico, para determinar melhores temperaturas e tempo, deve ser estabelecido experimentalmente para cada composição de pelota. Normalmente, utilizam-se temperaturas de  $1.200^\circ\text{C}$  a  $1.300^\circ\text{C}$  durante 10 minutos (Figura 2.17).

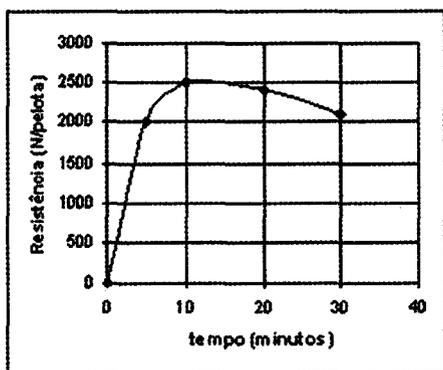


FIGURA 2.17 - Resistência à compressão de pelotas, típica, para  $1220^\circ\text{C}$  (SRB e RUZICKOVA, 1988).<sup>5</sup>

Para temperaturas altas e tempos longos, há crescimento exagerado de cristais (diminui a resistência mecânica). Para pelotas ácidas, há formação de maiores quantidades de fayalita, de baixa redutibilidade (Tabela 2.1). Para pelotas autofundentes (com adições de cal), a formação de ferritas de cálcio e silicatos complexos de cálcio e ferro (Olivinas de Ca-Fe) é favorecida.

O endurecimento por formação de fase líquida de silicatos não é desejado, por inibir a redução, evitando o contato de gases redutores com cristais de óxidos de ferro e cálcio-ferritas.

Embora a principal fonte de contaminação por enxofre na siderurgia não seja a partir de minérios, em pelotas queimadas em condições oxidantes há uma substancial eliminação deste. Os sulfatos eventualmente presentes se decompõem à temperatura de queima e são eliminados com os gases do forno.

### 2.7.5 Coqueificação

O coque deve apresentar propriedades de alta resistência para evitar a degradação dentro do forno, assim como conter alto teor de carbono (carbono fixo), apresentar baixa reatividade (carboreatividade: reação com  $\text{CO}_2$ ) e baixo teor de enxofre ( $< 1\%$ ).

O coque metalúrgico é o produto de destilação de carvão mineral à temperatura de, aproximadamente,  $1.000^\circ \text{C}$ . Coqueificações feitas a temperaturas maiores ou por maior tempo, a uma dada temperatura, conduzem a um produto de menor reatividade. Embora haja uma disponibilidade enorme, principalmente no Hemisfério Norte, nem todo carvão mineral apresenta propriedades de coqueificação, e que satisfaça às composições químicas. O carvão mineral metalúrgico deve apresentar propriedade de, durante o aquecimento, sem a presença de ar, tornar-se plástico, e à medida que vai eliminando as matérias voláteis volte a solidificar numa nova estrutura. Dependendo, também, dos teores de matérias voláteis. Os com baixos teores tendem a inchar durante a formação da fase plástica. Assim, são feitas misturas de carvões para que os voláteis estejam na faixa de 23% a 35%.

Devido a essas características necessárias, a disponibilidade, a baixo custo, de carvão metalúrgico está se tornando cada vez mais crítica. O carvão metalúrgico brasileiro não é competitivo, por ora, porque, para diminuir o teor de enxofre aos limites necessários, há necessidade de uma cominuição intensa (granulometria bastante fina para liberar as piritas-  $\text{FeS}_2$  presentes) para concentração posterior.

A coqueificação é feita numa bateria contendo retortas (longas, altas e estreitas) e com aquecimento entre elas (Figura 2.18). A Figura 2.19 mostra a evolução da coqueificação e a Figura 2.20 mostra o coque sendo descarregado da retorta. Após o descarregamento, o coque é resfriado bruscamente (extinção) com água ou nitrogênio.

Embora a principal fonte de contaminação por enxofre na siderurgia não seja a partir de minérios, em pelotas queimadas em condições oxidantes há uma substancial eliminação deste. Os sulfatos eventualmente presentes se decompõem à temperatura de queima e são eliminados com os gases do forno.

### 2.7.5 Coqueificação

O coque deve apresentar propriedades de alta resistência para evitar a degradação dentro do forno, assim como conter alto teor de carbono (carbono fixo), apresentar baixa reatividade (carboreatividade: reação com o  $\text{CO}_2$ ) e baixo teor de enxofre ( $< 1\%$ ).

O coque metalúrgico é o produto de destilação de carvão mineral à temperatura de, aproximadamente,  $1.000^\circ \text{C}$ . Coqueificações feitas a temperaturas maiores ou por maior tempo, a uma dada temperatura, conduzem a um produto de menor reatividade. Embora haja uma disponibilidade enorme, principalmente no Hemisfério Norte, nem todo carvão mineral apresenta propriedades de coqueificação, e que satisfaça às composições químicas. O carvão mineral metalúrgico deve apresentar propriedade de, durante o aquecimento, sem a presença de ar, tornar-se plástico, e à medida que vai eliminando as matérias voláteis volte a solidificar numa nova estrutura. Dependendo, também, dos teores de matérias voláteis. Os com baixos teores tendem a inchar durante a formação da fase plástica. Assim, são feitas misturas de carvões para que os voláteis estejam na faixa de 23% a 35%.

Devido a essas características necessárias, a disponibilidade, a baixo custo, de carvão metalúrgico está se tornando cada vez mais crítica. O carvão metalúrgico brasileiro não é competitivo, por ora, porque, para diminuir o teor de enxofre aos limites necessários, há necessidade de uma cominuição intensa (granulometria bastante fina para liberar as piritas-  $\text{FeS}_2$  presentes) para concentração posterior.

A coqueificação é feita numa bateria contendo retortas (longas, altas e estreitas) e com aquecimento entre elas (Figura 2.18). A Figura 2.19 mostra a evolução da coqueificação e a Figura 2.20 mostra o coque sendo descarregado da retorta. Após o descarregamento, o coque é resfriado bruscamente (extinção) com água ou nitrogênio.

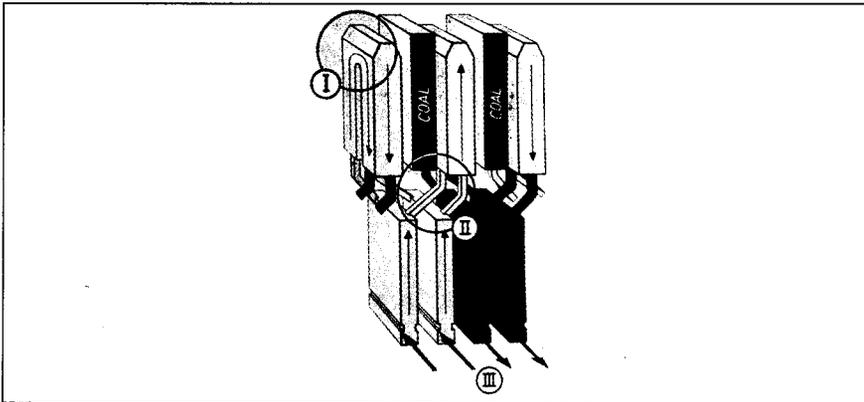


FIGURA 2.18 - Esquema de uma parte da bateria de coque mostrando as retortas contendo carvão e o sistema de aquecimento (I, II e III) das retortas (ARAÚJO, 1967).<sup>15</sup>

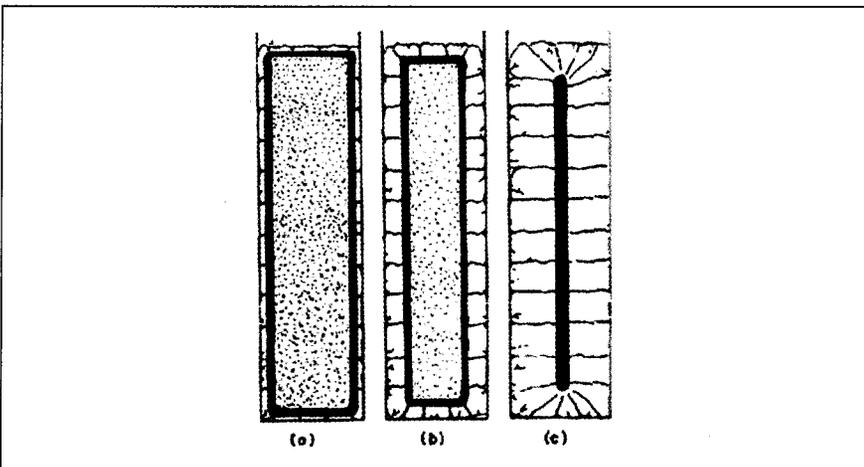


FIGURA 2.19 - Ilustração da evolução do processo de coqueificação dentro de uma retorta, da periferia para a parte central, à medida que ocorre o aquecimento. Aquecimento, evolução das matérias voláteis e a formação da fase plástica, e eliminação dos voláteis com a consolidação final na forma de coque sólido (ARAÚJO, 1967).<sup>15</sup>

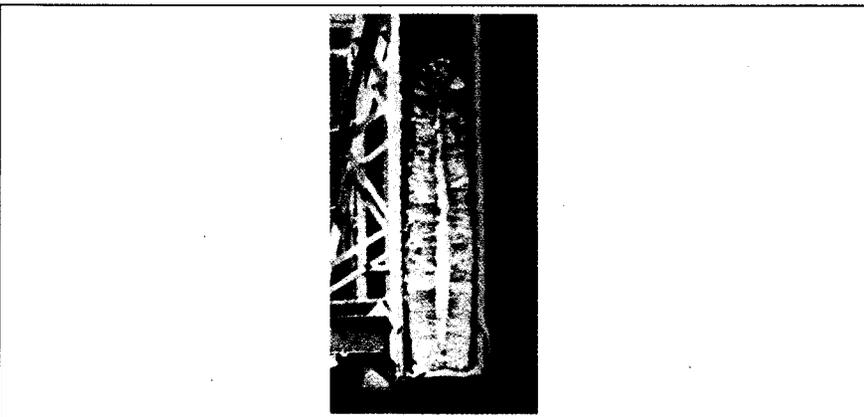


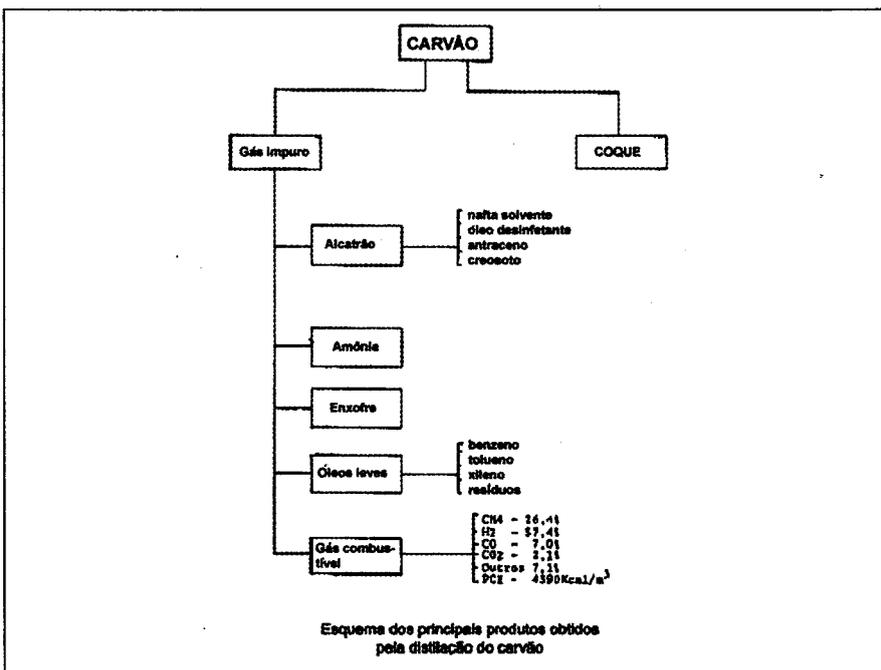
FIGURA 2.20 - Fotografia de coque já formado sendo desenformado da retorta (WAKELIN, 1999).<sup>9</sup>

A produção de coque metalúrgico gera importantes subprodutos, que são os diferentes hidrocarbonetos (matérias voláteis) derivados da destilação do carvão. São hidrocarbonetos desde os aromáticos, os longos e os mais simples. Estes vêm a constituir o gás de coqueria. Alguns desses componentes são considerados nocivos ao meio ambiente. Por esta razão e pelo custo, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a produção de aço, sem a utilização de coque.

As matérias voláteis são separadas por destilação fracionada. A Figura 2.21 apresenta um exemplo dos subprodutos obtidos.

O gás combustível (gás de coqueria) é um excelente combustível gasoso, pois a sua composição é principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ), de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). O poder calorífico do gás de coqueria ( $\sim 18.000 \text{ kJ/Nm}^3$ ) é praticamente igual à metade do poder do gás natural ( $\sim 35.000 \text{ kJ/Nm}^3$ ) e 5 vezes maior que o gás de alto-forno ( $\sim 3.600 \text{ kJ/Nm}^3$ ). Nas usinas integradas este gás é totalmente utilizado para aquecimentos na própria coqueria, parte no preaquecimento de ar no alto-forno e nos fornos de aquecimento.

FIGURA 2.21 - Principais subprodutos obtidos do processo de coqueificação. Notar o alto poder calorífico do gás de coqueria (ARAÚJO, 1967).<sup>15</sup>



## 2.8 Resumo

---

As matérias-primas essenciais para siderúrgicas integradas são: minérios, redutores, combustíveis, fluxantes, sucatas, ferros-liga, desoxidantes, dessulfurantes e refratários. As utilidades são água, oxigênio e energia elétrica.

As usinas semi-integradas ou aciarias elétricas necessitam, essencialmente, de: sucatas, fluxantes, ferros-liga, refratários e as mesmas utilidades de uma usina integrada, porém, com grande consumo de energia elétrica.

As impurezas contidas nas matérias-primas podem ser mais ou menos nocivas, dependendo das dificuldades técnicas para sua eliminação e dos efeitos dessas impurezas no produto final, mesmo em teores bastante baixos. Podem ser classificadas segundo:

- *As mais nocivas*: S (para sua eliminação exige condições especiais de alta basicidade e redutoras); Cu, As, Sb, Ni (estes por serem elementos mais nobres que o ferro não podem ser eliminados, por oxidação seletiva, na fase oxidante da fabricação de aços).
- *Nocivas*: P (exige condições oxidantes e de alta basicidade); Zn (por conter teores elevados diminui o teor de ferro contido, gera mais gases, aquece as tubulações do sistema de limpeza dos gases por re-oxidação com o ar e gera mais poeiras).
- *Impurezas menos nocivas*: elementos facilmente oxidáveis durante a fase oxidante da fabricação de aços não são críticos, principalmente se as especificações finais nos aços não exigem teores muito baixos destes. Estão nesta categoria: Al, Ti, Zr, Nb, Cr, V, Si, Mn, C.

Geralmente, são desejados tamanhos de partículas entre 8 mm a 50 mm. Partículas menores que 8 mm normalmente são aglomeradas, por exemplo, por sinterização ou pelotização. Partículas grandes levam mais tempo para as reações se completarem, e as finas geram mais poeiras ou simplesmente inviabilizam alguns processos (ex. Alto-Forno).

## REFERÊNCIAS

---

- 1 MOURÃO, J. M. Pelotização de minérios de ferro. In: BRADASCHIA, C. *Siderurgia para não-siderurgistas*. São Paulo: ABM, 1986. v. 1, p. 107-176.

- 2 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D. Microstructures of self-reducing pellets bearing iron ore and carbon. *ISIJ International*, v. 37, n.11, p. 1050-1056, 1997.
- 3 DAWSON, P.R. Recent development in iron ore sintering. Part 2: Research studies on sintering and sinter quality. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 20, n. 2, p. 137-143, 1993.
- 4 MANTOVANI, M.C.; TAKANO, C. The strength and the high temperature behaviors of self-reducing pellets containing EAF Dust. *ISIJ International*, v. 40, n. 3, p. 224-230, 2000.
- 5 SRB, J.; RUZICKOVA, Z. *Pelletization of fines*. Amsterdam: Elsevier, 1988. (Developments in mineral processing, 7).
- 6 CHAVES, A. P. *Teoria e prática do tratamento de minérios*. São Paulo: Signus, 1996.
- 7 GASKELL, D.R. *Introduction to metallurgical thermodynamics*. Tokyo: McGraw Hill, 1973. p. 173.
- 8 ROSENQVIST, T. *Principles of extractive metallurgy*. 2.ed. Trondheim: Tapir Academic Press, 2004. p. 208-209.
- 9 WAKELIN, D.H. (ed.). *The making, shaping and treating of steel: ironmaking volume*. 11.ed. Pittsburgh: AISE Steel Foundation, 1999. p. 434, 628.
- 10 ROCHA, G. T. Sinterização. In: BRADASCHIA, C. *Siderurgia para não-siderurgistas*. São Paulo: ABM, 1986. v. 1, p. 177-192.
- 11 BORDON, M.A.; TAKANO, C. Efeito da granulometria do coque no perfil de temperatura na sinterização de minério de ferro. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 50., 1995, São Pedro, SP. *Anais...* São Paulo: ABM, 1995. v. 3, p. 141-154.
- 12 DAWSON, P.R. Recent development in iron ore sintering. Part 1: Introduction. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 20, n. 2, p. 135-136, 1993.
- 13 DAWSON, P.R. Recent development in iron ore sintering. Part 3: Granulation and strand feeding. *Ironmaking and Steelmaking.*, v. 20, n. 2, p. 144-149, 1993.
- 14 DAWSON, P.R. Recent development in iron ore sintering. Part 4: The sintering process. *Ironmaking and Steelmaking.*, v. 20, n. 2, p. 150-159, 1993.
- 15 ARAÚJO, L.A. *Siderurgia*. São Paulo: FTD, 1967. p. 44, 58 e 69.