

AGLOMERAÇÃO A FRIO DO PÓ DE ACIARIA LD PROVENIENTE DO SISTEMA DE DESPOEIRAMENTO PRIMÁRIO À SECO *

*Luiz Cláudio Pinto Oliveira¹
Jerson Edwin Alvarado Quintanilla²
José Carlos D'Abreu³*

Resumo

Os pós ou lamas de aciaria gerados nos sistemas de despoeiramento dos gases de exaustão do conversor LD têm papel relevante entre os coprodutos siderúrgicos devido às suas significativas gerações, dificuldades no manuseio e acondicionamento e expressivo custo para processamento e/ou disposição em aterros controlados. Em contrapartida, o elevado teor de ferro que possuem torna viável a sua reciclagem. Neste trabalho foram caracterizados os particulados gerados no processo à seco do tratamento de gases de uma aciaria LD, com os objetivos de aglomerá-los via briquetagem e de reciclá-los como carga ferrosa nos processos de produção de ferro primário e/ou para o controle de temperatura do aço líquido do conversor LD. Um estudo prévio sobre suas estabilizações se fez necessário, considerando a possibilidade de ruptura dos briquetes produzidos por conta das expansões volumétricas durante a etapa de cura. Na etapa de briquetagem, que utilizou como aglomerantes o melaço e o cimento ARI, ficou demonstrada a importância da distribuição granulométrica dos coprodutos e da relação água/aglomerante. Comparativamente, o melaço foi quem gerou briquetes com melhores resultados de resistência à compressão, considerando os primeiros 18 dias de cura, enquanto que aos 28 dias os briquetes de ambos aglomerantes apresentaram desempenhos praticamente equivalentes.

Palavras-chave: Pó de aciaria LD; Reciclagem, Aglomeração a frio, Briquetagem.

COLD AGGLOMERATION OF BOF DUST FROM THE PRIMARY DRY DEDUSTING SYSTEM

Abstract

The dusts or sludges generated in the exhaust gas dedusting systems of the BOF converter play a relevant role among the steel by-products due to their significant generation, difficulties in handling and storage, associated with high cost for processing and / or disposal in controlled landfills. On the other hand, their high iron content makes recycling feasible. In this work, the particulates generated in the dry treatment of exhaust gases of the BOF converter were characterized, aiming to agglomerate them through briquetting, and use the resulting agglomerates as an alternative ferrous charge to produce virgin iron or to control the liquid steel temperature in the BOF converter. A previous study on its stabilization was necessary due to the briquettes volumetric expansions, considering the possibility of their further degradation. In the briquetting stage, which used molasses and ARI cement as binders, the importance of the by-product granulometric distribution and the water / binder ratio was demonstrated. In the comparison between the binders, the briquettes using molasses presented higher results for the compressive

strength, considering the first 18 days of cure, while at 28 days the both, briquettes with cement or molasses, showed practically the same performances.

Keywords: BOF dust; Recycling; Cold agglomeration; Waste oxide briquettes.

- ¹ *Engenheiro Metalurgista, Mestre, Consultor, ENSORESO Consultoria e Projetos, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ² *Engenheiro Metalurgista, Doutor, Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ³ *Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor Emérito, Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Dentre os coprodutos gerados pelo setor siderúrgico, os pós e as lamas de aciaria gerados nos sistemas primários de limpeza dos gases de exaustão das aciarias nas usinas siderúrgicas integradas, representam cerca de 24 quilogramas por tonelada de aço [1].

No Brasil, as usinas siderúrgicas integradas geram anualmente mais de 600 mil toneladas de pós e lamas provenientes dos despoeiramentos primários das aciarias (estimativa de 2015), que caso não reaproveitados, teriam como destino a estocagem interna ou a disposição em aterros. Por serem materiais com granulometria bastante fina, geralmente abaixo de 1 milímetro, tem elevado potencial poluidor, seja por arraste pela ação dos ventos, seja por carreamento para corpos hídricos pela ação das chuvas. Por outro lado, os pós e as lamas de aciaria [2] têm elevados teores de ferro, o que lhes garantem um efetivo potencial de substituição dos materiais primários nos processos metalúrgicos, desde que adequadamente processados.

Por razões tecnológicas e/ou econômicas, os pós de aciaria ainda não são totalmente aproveitados nos processos industriais, seja no Brasil ou no exterior, embora existam diversas tecnologias que preveem o aproveitamento deste coproduto. Quando não são reaproveitados, os pós de aciaria passam então à condição de resíduos de processo.

A aglomeração de coprodutos via briquetagem é uma prática operacional que tem sido adotada por uma parcela da indústria siderúrgica [3-10], mas ainda com uma aplicação bastante limitada. As limitações quanto à utilização desta tecnologia devem-se a aspectos econômicos (CAPEX e OPEX) e tecnológicos, uma vez que os coprodutos gerados em cada usina têm características particulares.

Neste trabalho são apresentados os tratamentos prévios e os resultados da briquetagem a frio dos pós de aciaria LD utilizando-se como aglomerantes o melaço [11;15] e o cimento ARI [12-15].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nas Tabelas 1 e 2 se encontram as caracterizações dos pós grosso e fino provenientes de dois conversores LD, referente a um período de geração de seis meses.

Tabela 1: Análise química média dos pós de aciaria

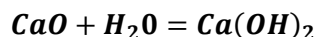
PO DESP PRIMARIO GROSSO - ACIARIA	Fe (t)	Fe_met.	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	C	S	Zn
MÉDIA (%)	61,40	47,45	2,85	0,23	20,12	5,99	0,15	0,20	1,08	0,06	0,34
DESVIO PADRÃO (%)	7,88	9,99	1,46	0,15	4,71	1,75	0,06	0,07	0,59	0,04	0,31
PO DESP PRIMARIO FINO - ACIARIA	Fe (t)	Fe_met.	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	C	S	Zn
MÉDIA (%)	52,36	17,95	1,93	0,20	16,61	4,93	0,40	0,60	1,49	0,10	0,79
DESVIO PADRÃO (%)	6,06	9,12	0,60	0,18	4,05	1,40	0,14	0,17	3,00	0,04	0,82

Tabela 2: Distribuição granulométrica média dos pós de aciaria

PO DESP PRIMARIO GROSSO - ACIARIA	Retida em 2 mm	Retida em 1 mm	Retida em 0,355 mm	Retida em 0,125 mm	Retida em 0,045 mm	Fundo
MÉDIA (%)	2,65	4,92	19,63	36,25	20,50	16,04
DESVIO PADRÃO (%)	3,27	3,07	8,13	15,09	9,81	9,49
PO DESP PRIMARIO FINO - ACIARIA	Retida em 2 mm	Retida em 1 mm	Retida em 0,355 mm	Retida em 0,125 mm	Retida em 0,045 mm	Fundo
MÉDIA (%)	8,62	3,99	8,27	17,10	21,75	40,28
DESVIO PADRÃO (%)	17,73	4,30	4,86	7,68	10,74	19,88

2.1 Estabilização do Pó de Aciaria

Para prevenir a expansão volumétrica do pó de aciaria devido principalmente a reação da cal livre, uma vez que o processo de aglomeração a frio é realizado na presença de água, foi providenciado sua passivação. A reação de hidratação da cal livre ocorre conforme a reação abaixo, havendo um acréscimo de volume do produto da reação de cerca de 97 %.



Para acompanhamento da evolução da reação de hidratação foi estabelecido o seguinte procedimento:

- Preparação de 20 amostras de pó de aciaria com 200g cada, sendo 10 da fração fina e 10 da fração grossa.
- Adição de água em excesso.
- Armazenamento das amostras por 1 dia, até o máximo de 10 dias, de forma a permitir uma hidratação plena.
- Retirada diária de uma amostra da fração grossa e outra da fração fina, ao longo de 10 dias, para remoção da umidade livre em estufa (110°C; 1 hora).

2.2 Análise Térmica Gravimétrica do Pó de Aciaria

Para uma medida mais precisa das variações de massa durante o aquecimento do pó de aciaria hidratado, foram realizadas análises térmicas gravimétricas – TG nas amostras, no aparelho da figura 1.



Figura 1: Analisador Térmico SHIMADZU Modelo TGA 51

2.3 Aglomerantes Utilizados

A Tabela 3 apresenta as características do melão utilizado.

Tabela 3: Características do melão

Características	Unidade	Resultado
Acidez total (ácido acético)	g/Kg	1,30
ART (açúcares redutores totais)	%	59,16
Amido	mg/kg	1.729
Brix refratômetro 20°C	%	82,92
Cálcio	mg/kg	121.156
Cinzas	% m/v	9,80
Frutose	% m/m	7,66
Glucose	% m/m	5,30
Magnésio	mg/kg	4.270
pH	-	5,70
Potássio	mg/kg	25.470
Sacarose	% m/m	39,41
Sódio	mg/kg	118
Umidade	%	18,40

A Tabela 4 apresenta a composição do cimento Portland ARI utilizado.

Tabela 4: Composição química do cimento ARI

Constituinte	(%) em massa
FeO	2,27
SiO ₂	18,56
Al ₂ O ₃	5,06
MgO	2,58
CaO	60,59
S	0,96
PPC	3,25
Outros	6,73

2.4 Ensaios de Aglomeração

A preparação dos aglomerados foi feita em prensa hidráulica (Figura 2), utilizando misturas contendo os pós de aciaria (fração fina e fração grossa) e os aglomerantes (cimento ou melão), em diferentes proporções (Figura 3).

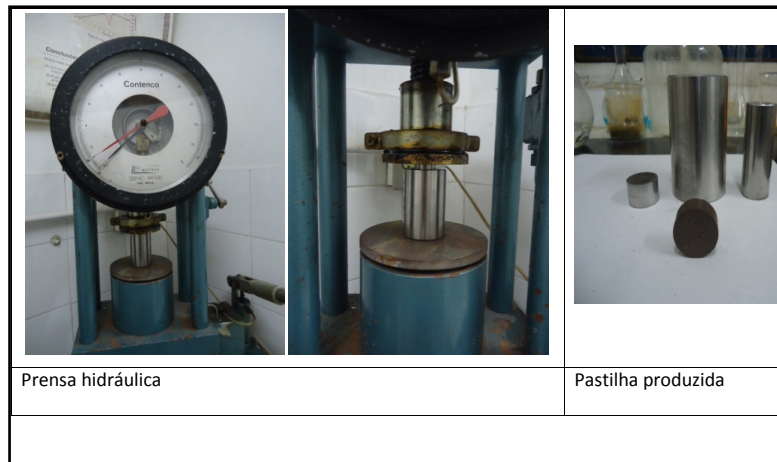


Figura 2: Prensa hidráulica e aglomerado produzido

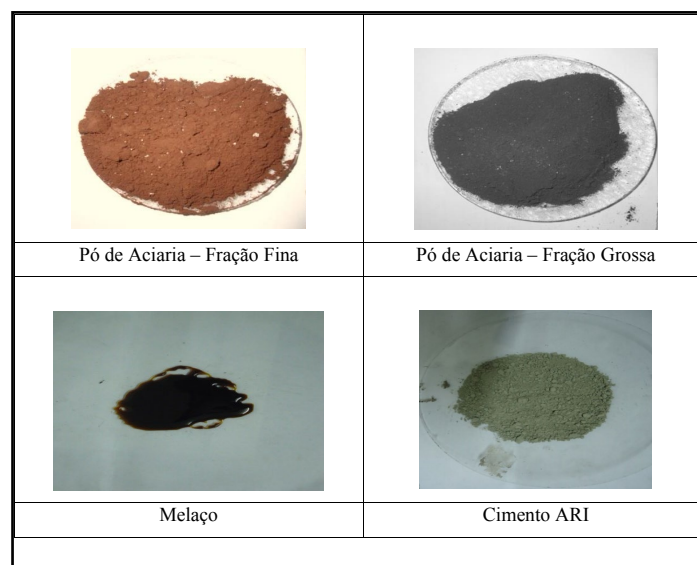


Figura 3: Materiais utilizados na preparação dos aglomerados

2.5 Ensaios de Compressão

A Figura 4 mostra o equipamento usado no procedimento dos ensaios de compressão. Os aglomerados foram sempre testados em triplicata, obtendo-se a média como resultado (kg/pastilha).





Figura 4: Ensaio de compressão

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estabilização do Pó de Aciaria

O gráfico 1 descreve o ganho de massa do pó de aciaria, fração fina, referente à reação de hidratação.

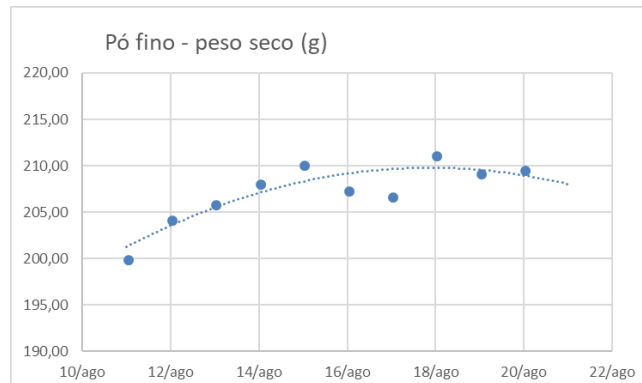


Gráfico 1: Ganho de massa do pó de aciaria, fração fina, pela hidratação

Ao longo de 10 dias houve um ganho de massa equivalente a 4,5% da massa seca, com algumas oscilações a partir do quarto dia. Durante os primeiros 3 dias o processo se mostrou linear, com elevado coeficiente de correlação ($R^2 = 0,96$), respondendo por cerca de 89% do ganho total de massa alcançado.

O gráfico 2 descreve o ganho de massa do pó de aciaria, fração grossa, quando submetido à reação de hidratação.

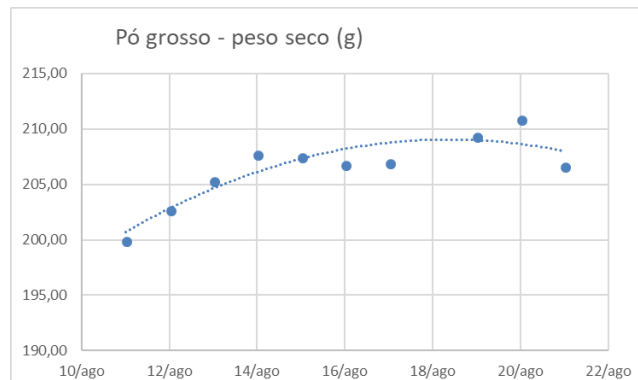


Gráfico 2: Ganho de massa do pó de aciaria, fração grossa, pela hidratação

Ao longo de 10 dias houve um ganho de massa equivalente a 4% da massa seca, apresentando oscilações de perdas e ganhos de massa a partir do terceiro dia.

Também se observou um desempenho linear no período inicial (primeiros 3 dias), com elevado fator de correlação ($R^2 = 0,99$).

3.2 Análise Térmica Gravimétrica (TG) do Pó de Aciaria Hidratado

Na Figura 5 observa-se que a fração grossa apresentou uma perda de massa equivalente a cerca de 4% da massa inicial da amostra, até uma temperatura próxima a 850 °C, sendo compatível com o ganho de massa observado durante o processo de hidratação.

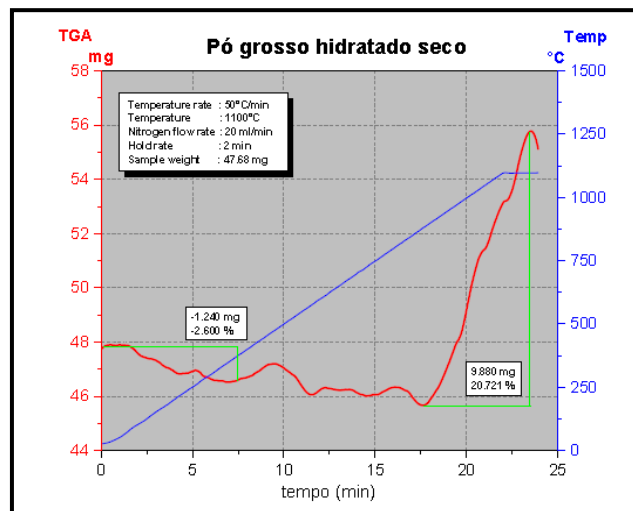


Figura 5: Análise termogravimétrica do pó de aciaria – fração grossa

Na Figura 6, relativa à fração fina, observa-se uma perda de massa equivalente a cerca de 6 % da massa inicial da amostra, até uma temperatura de 800 °C, sendo esta perda superior ao ganho de massa alcançado no ensaio de hidratação, o que sugere estar possivelmente relacionada a reações de decomposição de outros componentes oxidados, além do hidróxido de cálcio.

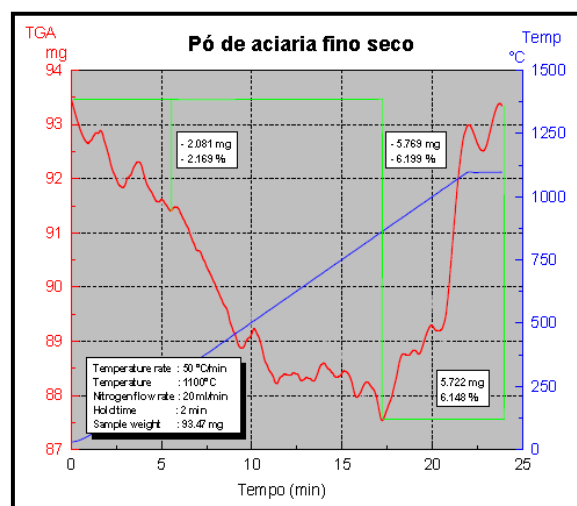


Figura 6: Análise termogravimétrica do pó de aciaria – fração fina

3.3 Ensaios de Compressão

3.3.1 Testes utilizando o cimento ARI como aglomerante

A tabela 5 apresenta a relação água/cimento das misturas e os teores de aglomerante e água utilizados.

Tabela 5: Teores de água e aglomerantes utilizados

Condições			Descrição	
a/c = 0.5	Cimento	2 - 6 %	a - b - c	mínimo
	Água	2 - 6 %	A - B - C	Máximo
			Resíduos (A - a) , Cimento (B - b) , Água (C - c)	

A tabela 6 apresenta a relação pó grosso/pó fino das misturas e os teores de aglomerante e água utilizados.

Tabela 6: Briquetes - Proporções dos pós de aciaria

Tratamento	Proporções			
	Fino	Grosso	Cimento	Água
aBc	50	50	6	2
Abc	70	30	2	2
aBC	50	50	6	6
I ₁	60	40	4	4
ABC	70	30	6	6
abc	50	50	2	2
abC	50	50	2	6
AbC	70	30	2	6
ABc	70	30	6	2

O gráfico 3 ilustra os resultados dos ensaios de compressão, utilizando-se o cimento AR como aglomerante.

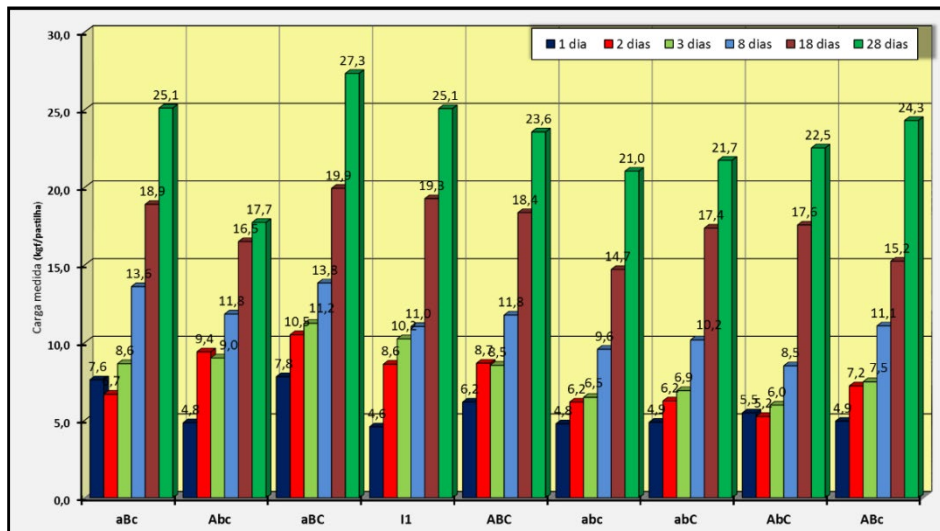


Gráfico 3: Representação dos resultados dos ensaios de compressão

De uma maneira geral o aumento da quantidade de cimento elevou a resistência mecânica das pastilhas, mas sem contribuição significativa quando acima de 4%. O menor resultado foi obtido com 2% de cimento.

Os resultados também mostraram que a resistência mecânica das pastilhas aumentou ao longo dos 28 dias de cura, de acordo com o preconizado na bibliografia. Além disso, o aumento da participação da fração fina na mistura contribuiu para uma tendência de redução na resistência mecânica dos briquetes.

3.3.2 Testes utilizando o melaço como aglomerante

A tabela 7 apresenta a relação água/melaço das misturas e os teores de aglomerante e água utilizados.

Tabela 7: Teores de água e aglomerantes utilizados

Condições			Descrição	
a/m = 0.7	Melaço	2 - 4 %	a - b - c	mínimo
	Água	2 - 4 %	A - B - C	Máximo
			Resíduos (A - a) , Melaço (B - b) , Água (C - c)	

A tabela 8 apresenta a relação pó grosso/pó fino das misturas e os teores de aglomerante e água utilizados.

Tabela 8: Briquetes - Proporções dos pós de aciaria

Tratamento	Proporções			
	Fino	Grosso	Melaço	Água
aBc	50	50	4	2
Abc	70	30	2	2
aBC	50	50	4	4
I ₁	60	40	3	3
ABC	70	30	4	4
abc	50	50	2	2
abC	50	50	2	4
AbC	70	30	2	4
ABc	70	30	4	2

O gráfico 4 ilustra os resultados dos ensaios de compressão, utilizando o melaço como aglomerante.

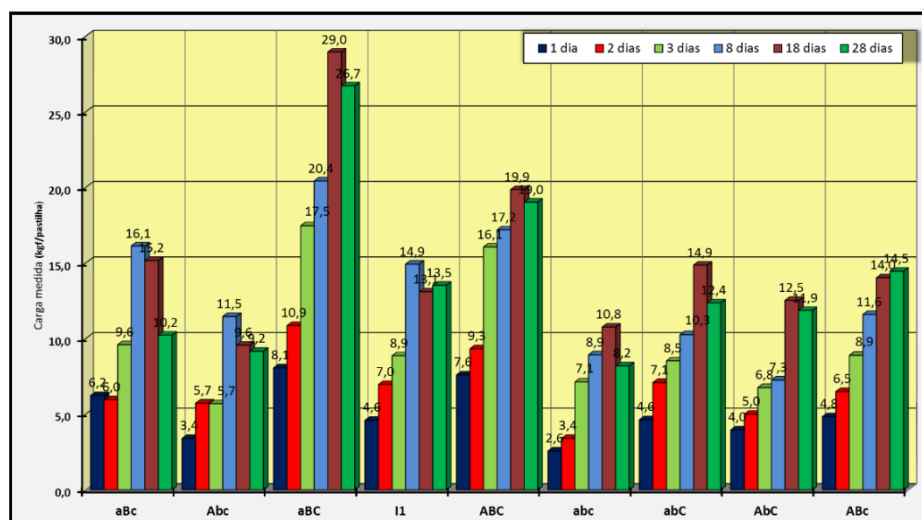


Gráfico 4: Representação dos resultados dos ensaios de compressão

De uma maneira geral verificou-se que o aumento da quantidade de melaço contribuiu para a elevação da resistência mecânica dos aglomerados. Além disso, os resultados sugerem que trabalhos futuros devem pesquisar teores de melaço além do utilizado nesta pesquisa (4%), devido a tendência observada de aumento de resistência mecânica dos aglomerados.

Como no caso do cimento ARI, o aumento de participação da fração fina na mistura também contribuiu para a redução na resistência mecânica dos briquetes.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se extrair as seguintes conclusões:

- Ao se considerar a aglomeração dos pós de aciaria para utilização nos processos siderúrgicos, se tornou imprescindível realizar sua estabilização volumétrica via a hidratação dos óxidos livres, de forma a se ter garantida a integridade dos aglomerados nas etapas subsequentes de manuseio e utilização.
- A distribuição granulométrica dos materiais constituintes desempenhou um papel relevante na resistência mecânica do aglomerado produzido. Uma distribuição granulométrica adequada entre grãos grossos e finos, tornando a mistura mais densa, contribuiu para o aumento da resistência mecânica do aglomerado.
- Foi constatado que os aglomerados com cimento ARI adquiriram aumento contínuo de resistência mecânica ao longo de 28 dias, alcançando valores 3 a 5 vezes maiores que no primeiro dia de cura.
- Foi constatado que o sistema com melaço promoveu aumento de resistência mecânica continuamente ao longo de 18 dias, com algumas oscilações após esse período de cura. A elevação de resistência até o 18º dia foi da ordem de 3 a 4 vezes maior que a do primeiro dia de cura.
- Verificou-se que o sistema com melaço alcançou resistências compatíveis com as do cimento ARI, tendo ainda como vantagem adicional a não inclusão de escória no processo.
- Comparando-se os aglomerantes nas condições máximas, cimento (6%) e melaço (4%), bem como a água e a fração grossa também nos seus valores máximos, constatou-se que o sistema com melaço foi mais resistente que o do cimento, até o 18º dia de cura. Após esse período ambos mostraram desempenhos equivalentes, até atingirem 28 dias.
- A quantidade de água utilizada no processo de aglomeração também desempenhou um importante papel em relação à resistência mecânica dos aglomerados. Com base nos resultados deste trabalho, sugere-se a adoção de teores iguais de aglomerante e água, acrescido de uma adição complementar para o cimento, de 50% de água para hidratação (relação água/cimento = 0,5) e, para o melaço, 70% de água para diluição (relação água/melaço = 0,7).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à PUC-Rio pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] - Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production – Industrial Emissions Directive 2010/75/EU – Integrated Pollution Prevention and Control – European Commission
- [2] – DORONIN, I. E. et al – Properties of Steelmaking Dust and the Mechanism of its Formation – Metallurgist, Vol. 55 – March 2012
- [3] – D’ALESSIO, G. – Cold Bond Agglomeration of Waste Oxides for Recycling – Iron & Steelmaker – 1996
- [4] – BALAJEE, S. R. et al – Production and BOF Recycling of Waste Oxide Briquettes at Inland Steel – ISS 78th Steelmaking Conference, 1995
- [5] – HEISS, J. et al – Hot Briquetting of LD Dust in the Steel Plant of VA-Linz
- [6] – HONG, R. et al – Recycling of BOS Waste Gas Dust – BHP Flat Products
- [7] – REES, M. – The Briquetting Approach Currently Used to Recycle BOS Plant Sludges at British Steel Port Talbot – Short Bros. Ltd.
- [8] – DUKELOW, D. A. et al – Use of Waste Oxides in the Great Lakes BOP – National Steel Corporation
- [9] – HARRISON, F. W et al – Recycling Dusts and Sludges in the BOF – Steelmaking Conference Proceedings – 1995
- [10] – DUARTE, J. C. et al – A Utilização de Briquetes de Lama de Aciaria em Substituição a Sucata na Carga Metálica de Convertedores na CST – Seminário de Aciaria – ABM – 1996
- [11] – HALT, J. A. et al – Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration – MINERALS & METALLURGICAL PROCESSING – 2014
- [12] – CHOUDHARY, H.K et al – Observation of phase transformations in cement during hydration – Construction and Building Materials – 2015
- [13] – SCRIVENER, K.L. et al – Advances in understanding hydration of Portland cement – Cement and Concrete Research – 2015
- [14] – D’ABREU et al – Contribuição ao Estudo da Aglomeração de Finos Utilizando Cimento ARI, Cimento AL-61 e Cal Hidratada – Tecnologia em Metalurgia e Materiais – 2004
- [15] – OLIVEIRA, L.C.P. –Reaproveitamento do Pó de Aciaria LD gerado no Sistema de Despoeiramento Primário à Seco[dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2016
- [16] –Quintanilla JEA, D’Abreu JC, Falero EET, Oliveira LCP - "Aglomerado Autorredutor de Resíduos de LD e Alto Forno: Metalização e Efeito Refrigerante" – 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias Primas – ABMWeek 2017