

AVALIAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DO USO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS NA SINTERIZAÇÃO – PARTE II*

Victor Freire de Oliveira¹
Maurício Covcevich Bagatini²

Resumo

A deterioração progressiva das propriedades dos minérios de ferro e o avanço de legislações ambientais vêm motivando estudos do uso de resíduos siderúrgicos na sinterização. Entretanto, a prática industrial indica que tais materiais possuem propriedades químicas e granulométricas potencialmente prejudiciais à sinterização e ao alto-forno. A fim de avaliar o potencial de reciclagem de resíduos pela rota de sinterização, o presente estudo testou misturas com 4.5 a 50% de resíduos em temperaturas elevadas que simularam as condições termodinâmicas das etapas de aquecimento e resfriamento da sinterização e confrontou os resultados experimentais com predições de um modelo de equilíbrio termodinâmico. Para tais condições, o impacto observado foi a presença mais pronunciada de wustita no sinter a partir de 25% de resíduos na mistura, corroborado pelas predições termodinâmicas. Os resultados indicaram que há, na indústria, espaço para o aumento do uso de resíduos na sinterização.

Palavras-chave: Sinterização; Resíduos; Minério de Ferro; Reciclagem.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE USAGE OF RESIDUES FOR SINTERMAKING – PART II

Abstract

The progressive deterioration of iron ore properties and the advances in environmental regulations have motivated studies focused on using metallurgical residues in sintermaking. The industrial practice, however, indicates these materials have chemical and size distribution properties that are potentially harmful to the sintering and blast furnace process. In order to assess the recycling potential of residues via sintermaking, the present study tested mixtures containing 4.5 to 50% of residues in high temperatures, simulating the thermodynamic conditions of the heating and cooling phases of sintering, and confronted the experimental results with a thermodynamic equilibrium model's predictions. Under these conditions, the observed impact was the increased presence of wustite in the produced sinter beyond 25% of residues in the mixture, corroborated by the thermodynamic predictions. The results indicated that there is space in the industry for increasing the usage of residues via sintermaking.

Keywords: Sintermaking; Residues; Iron Ore; Recycling.

¹ Engenheiro Químico, MSc., Engenheiro de Projetos, Tecnologia e Processos, Paul Wurth SMS Group, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Dr., Professor Adjunto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Estudos voltados às matérias-primas para produção de aço indicam uma progressiva deterioração das propriedades dos minérios de ferro e o avanço de legislações ambientais, fatores que motivam estudos do uso de resíduos siderúrgicos na sinterização [1,2, 3]. Os requisitos de permeabilidade e qualidade química da carga do alto-forno tornam essenciais rotas de aglomeração como a sinterização e a pelletização, ao passo em que a sinterização permite, ainda, a reciclagem de resíduos siderúrgicos para a produção do sinter. Estudos setoriais realizados nos EUA e na União Européia [4,5] indicam que pós e lamas de alto-forno e aciaria, bem como carepas e escórias de aciaria (incluindo as do pré-tratamento de gusa) são comumente utilizados na sinterização. Entretanto, esses estudos também indicam que até 41% de resíduos específicos ainda são descartados em aterros, uma prática insustentável a longo prazo, especialmente quando fabricantes de aço são, progressivamente, mais pressionados por legislações ambientais para a melhoria de performances de reciclagem [3]. Por outro lado, a reciclagem de resíduos na sinterização é limitada por restrições ambientais (emissão de dioxinas resultantes do processamento de carepas contaminadas com óleo, emissão de metais pesados resultantes do processamento de resíduos de aciaria), limites operacionais do sistema de limpeza de gases (álcalis e cloretos reduzem a eficiência de precipitadores eletrostáticos), perda de produtividade na máquina de sinterização devido à perda de permeabilidade (os resíduos, normalmente, possuem distribuições granulométricas mais finas que podem prejudicar a eficiência de aglomeração), além de requisitos de qualidade para a operação do alto-forno. Elementos como os álcalis (Na_2O e K_2O) e o zinco são recirculantes no reator e causam problemas como formação de cascões, arriamentos de carga, aumentos de consumo de combustíveis e perda de produtividade. Eles são provenientes, em grande proporção, do sinter carregado no forno [6, 7, 8]. Fabricantes de aço em todo o mundo costumam limitar, pois, o carregamento desses elementos no reator. Como exemplo, podem-se citar a prática européia [9] para álcalis (1.5 – 5.0kg/tgusa) e zinco (0.05 – 0.25kg/tgusa), bem como a norte-americana para zinco, de 0.5 – 1.0kg/tgusa [8].

Um estudo prévio dos autores [10] avaliou o efeito do uso de resíduos sobre o sinter produzido simulando, experimental e teoricamente, a etapa de aquecimento da sinterização. Observou-se que o uso de resíduos não gerou impactos negativos nas propriedades químicas ou nas fases minerais do sinter em proporções até 5% da mistura a sinterizar, resultado corroborado por predições termodinâmicas. Sabe-se que a etapa de resfriamento do sinter é central para os fenômenos de cristalização das fases líquidas do sinter e para a reoxidação dos óxidos de ferro reduzidos na etapa de aquecimento. Ambos são fatores fortemente influentes sobre as propriedades metalúrgicas do sinter, notadamente sua resistência mecânica e redutibilidade [11]. No presente estudo, buscou-se complementar o trabalho anterior a partir da realização de ensaios que contemplam a etapa de resfriamento em experimentos de escala de laboratório e através de simulações termodinâmicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Resíduos siderúrgicos e materiais utilizados

Amostras de resíduos siderúrgicos foram obtidas junto a uma usina siderúrgica integrada localizada em Minas Gerais, Brasil. Os resíduos utilizados foram pó e lama de alto-forno, pó e lama fina de aciaria e carepa de laminação. Adicionalmente a esses materiais, foram também utilizados sínter feed, cal, calcário e dolomita. As composições químicas dos resíduos siderúrgicos e do sínter feed são apresentadas na tabela 1 e suas distribuições granulométricas são apresentadas no gráfico da figura 1.

Tabela 1. Composição química do sínter feed e resíduos siderúrgicos utilizados

	Sínter feed	Carepa de laminação	Pó de aciaria	Lama de alto-forno	Lama fina de aciaria	Pó de alto-forno
Fe _T	63.59	73.84	53.85	43.66	71.65	34.56
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	46.09	0.00
Fe ₂ O ₃	89.09	38.79	73.22	60.42	0.00	44.82
FeO	1.65	60.09	3.40	1.81	32.88	4.13
SiO ₂	7.56	0.60	7.13	6.38	1.10	7.80
Al ₂ O ₃	1.170	0.078	1.372	3.107	0.107	2.365
Mn	0.155	0.159	0.168	0.076	0.158	0.054
P ₂ O ₅	0.146	0.052	0.115	0.125	0.208	0.117
CaO	0.034	0.107	5.932	0.599	15.294	5.632
MgO	0.069	0.016	0.617	0.347	3.019	0.522
TiO ₂	0.001	0.000	0.000	0.305	0.000	0.164
Na ₂ O	0.027	0.033	0.016	0.037	0.061	0.035
K ₂ O	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005
S	0.02	0.02	0.03	0.22	0.05	0.41
ZnO	0.004	0.000	0.021	0.213	0.430	0.321
Cd	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.14	< 0.01
Cr	0.002	0.010	0.003	0.005	0.014	0.009
Pb	0.00	< 0.01	< 0.01	< 0.04	< 0.01	< 0.09
C	0.00	0.00	7.89	26.09	0.00	33.21
Umidade	10.874	2.606	9.641	16.949	29.941	9.074

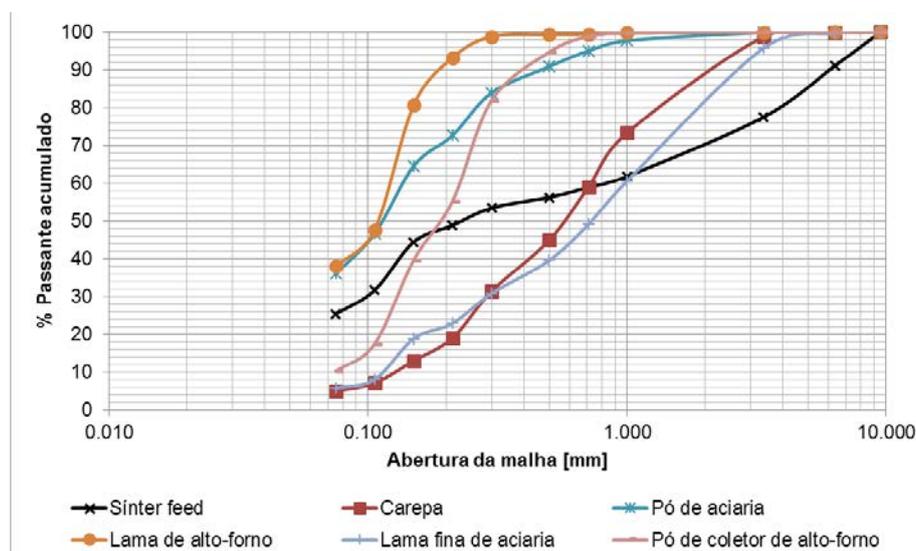


Figura 1. Distribuição granulométrica do sínter feed e resíduos siderúrgicos utilizados

2.2 Preparo de misturas e briquetes

De modo a avaliar o potencial de reciclagem dos resíduos de interesse no presente estudo, testes laboratoriais foram conduzidos com quatro casos de análise:

1. Sínter sem resíduos na mistura (sínter feed, calcário, dolomita e cal)
2. Sínter com 4.5% de resíduos na mistura (correspondente à reciclagem de 100% da geração de resíduos da usina)
3. Sínter com 25% de resíduos na mistura
4. Sínter com 50% de resíduos na mistura

O caso 1 foi tomado como um experimento controle para evidenciar quaisquer mudanças causadas pela adição de resíduos à mistura. O caso 2 focou em avaliar qual seria o resultado de se reciclar, pela rota de sinterização, 100% da geração de cada um dos resíduos estudados, o que resultou em 4.5% da mistura. Os casos 3 e 4 focaram em amplificar possíveis impactos de elementos negativos à operação do alto-forno, tais quais álcalis e zinco. Cada uma das misturas foi planejada com base em um balanço de massas englobando a geração de resíduos na usina, a qualidade de ferro-gusa desejada no alto-forno, o percentual de sínter na carga ferrosa do alto-forno, bem como a basicidade alvo do sínter de 1.77, conforme descrito em trabalho prévio dos autores [10]. Para os casos 1 e 2, 70% de sínter na carga do alto-forno foi assumido, ao passo em que, nos casos 3 e 4, assumiu-se 100% de sínter, de modo a amplificar um possível carregamento aumentado de zinco e álcalis, decorrente do uso de resíduos na sinterização. A composição calculada das misturas é apresentada na tabela 2.

Tabela 2. Composição percentual mássica das misturas a sinterizar

Parâmetro	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Pó de alto-forno	0.00	0.55	3.07	6.15
Lama de alto-forno	0.00	0.75	4.17	8.34
Pó de aciaria	0.00	0.44	2.48	4.96
Lama fina de aciaria	0.00	1.26	7.02	14.04
Carepa de laminação	0.00	1.48	8.26	16.52
Sínter feed	81.86	78.28	61.99	42.12
Cal	3.41	3.45	3.62	3.84
Calcário	10.79	9.98	6.12	1.44
Dolomita	3.94	3.82	3.27	2.60
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00
Fração de resíduos	0.00	4.47	25.00	50.00
Fração de sínter na carga ferrosa do alto-forno	70.26	71.11	100.00	100.00

Para cada uma dessas misturas, briquetes foram preparados para os testes de temperaturas elevadas. 80g de cada mistura foram preparados com umidade de 8% conforme indicado na literatura [12, 13, 14]. A massa homogeneizada foi prensada sob a forma de briquetes de 4g com um diâmetro de 11.5mm a 10MPa (pressão mantida por 1min) em uma prensa hidráulica.

2.3 Ensaios de alta temperatura

Os briquetes foram secos por 3h a 110°C [13] e utilizaram-se 72g em cada ensaio, realizado em duplicatas. Os testes de temperaturas elevadas seguiram um perfil controlado de temperatura com um máximo de 1300°C e a composição do gás de reação foi, no aquecimento, uma mistura de baixo potencial de oxigênio (1% CO, 24% CO₂ e 75% N₂) e ar atmosférico no resfriamento [13]. O perfil de temperatura e de composição dos gases, bem como uma figura esquemático forno utilizado são apresentados nas figuras 2 e 3, respectivamente. Um porta-amostras permitiu o posicionamento das amostras e regiões de temperaturas distintas do forno, enquanto um painel de controle permitiu o ajuste da composição volumétrica do gás de reação. O porta-amostras estava equipado com um termopar tipo S em contato próximo aos briquetes para medição da temperatura desses.

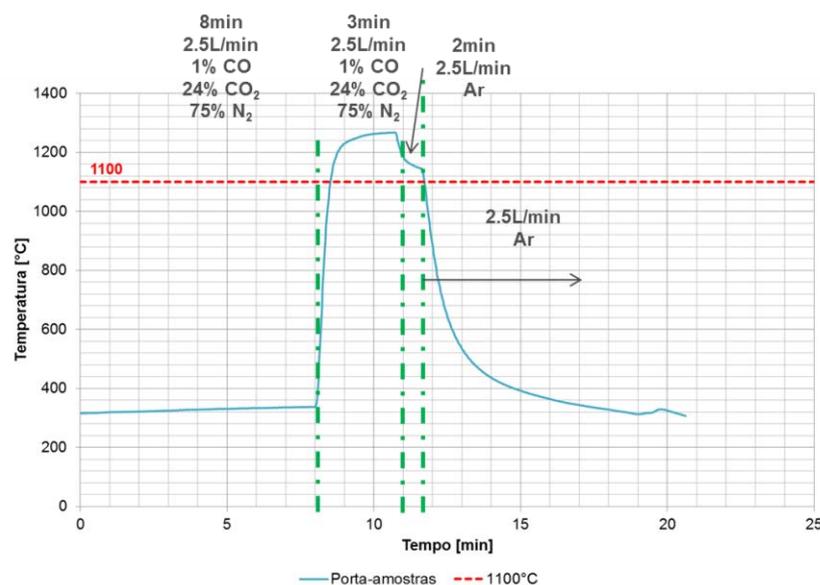


Figura 2. Perfil de temperatura e composição de gás dos testes de temperaturas elevadas

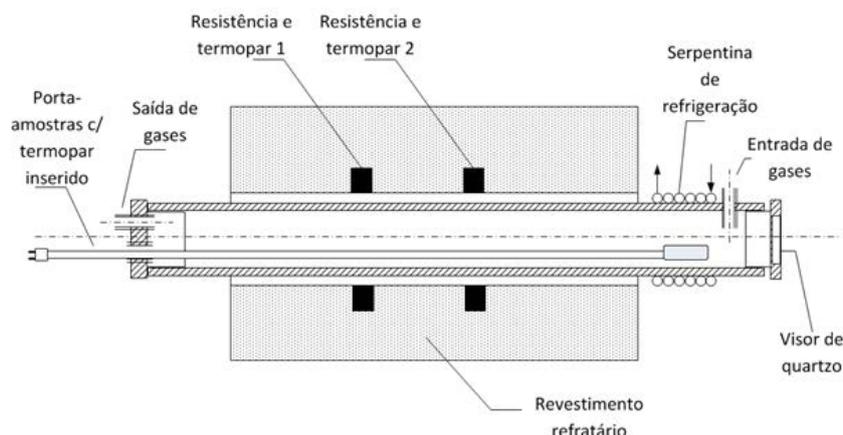


Figura 3. Forno resistivo tubular utilizado nos testes de temperaturas elevadas

Os produtos obtidos tiveram sua composição química aferida por via úmida (ferro total e FeO), espectrometria de absorção atômica (Ca, Mg, K, Na, Al, Mn, Ti, P, Zn, Cr), fluorescência de raios-X (Pb, Cd) e gravimetria (Si). O conteúdo de enxofre foi medido utilizando-se um equipamento da marca LECO. As fases minerais dos produtos foram investigadas a partir da técnica de difração de raios-X (DRX).

2.4 Predições termodinâmicas de composição química e fases minerais do sinter

Aplicou-se o modelo termodinâmico programado pelos autores em trabalho prévio [10] às etapas de aquecimento e resfriamento ilustradas no gráfico da figura 2e os resultados obtidos no modelo foram comparados com aqueles obtidos de forma experimental.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química

O aspecto macroscópico dos briquetes antes e depois dos testes em temperaturas elevadas é apresentado na figura 4. Observou-se pouca variação dimensional e um aspecto macroscópico homogêneo, porém com maior porosidade que os briquetes antes do aquecimento. A porosidade deve estar relacionada à evolução de dióxido de carbono proveniente da calcinação do calcário e dolomita. Embora tenham apresentado um aspecto mais poroso, os briquetes obtidos após os ensaios de alta temperatura não se mostraram friáveis.



Figura 4. Briquetes antes e após os testes de alta temperatura

As composições químicas dos produtos obtidos são apresentadas em conjunto com as predições termodinâmicas na tabela 3. No geral, observa-se que o aumento do percentual de resíduos do caso 1 ao 4 levou a um aumento do teor de ferro total, o que dever ser, conforme indicado na tabela 1, resultante dos maiores teores de ferro dos resíduos de aciaria, comparativamente ao sinter feed. O conteúdo de álcalis não teve aumento nas formulações com 4.5 e 25% de resíduos. Com 25% de resíduos, o conteúdo de K_2O subiu de 0.03 a 0.05% em massa. Quanto ao ZnO , os resultados indicam um aumento progressivo junto ao aumento do percentual de resíduos, embora os níveis permaneçam abaixo de 0.10% em massa. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores [7] que indicaram que a remoção de zinco no processo de sinterização é desprezível. Portanto, um maior aporte de zinco na mistura pelos resíduos (conforme a tabela 1 sugere) implica em um maior conteúdo de zinco no sinter produzido. Não foi observado aumento do conteúdo de metais pesados, o que indica que eles são, majoritariamente, volatilizados no processo. Como a tabela 1 indica que o conteúdo de cromo dos resíduos de aciaria pode ser até 7 vezes superior ao do sinter feed, essa invariabilidade do conteúdo de metais pesados pode apontar para um aumento de emissões gasosas de cromo para os casos 2 a 4. Os conteúdos de fósforo também permaneceram inalterados, o que indica que não haveria comprometimento do conteúdo de fósforo do ferro-gusa. O enxofre aumentou progressivamente entre os casos 1 a 4. Porém, a fonte mais importante de enxofre no alto-forno é o coque e não o sinter, indicando que tal

aumento não seria de relevância. Os resultados do caso 2 indicam que a reciclagem de 100% da geração de resíduos da usina na rota de sinterização não causou nenhum impacto na qualidade química do sinter.

Tabela 3. Composição química percentual mássica experimental e teórica dos briquetes submetidos aos ensaios de alta temperatura

Medida	Caso 01		Caso 02		Caso 03		Caso 04	
	0% de resíduos		4.5% de resíduos		25% de resíduos		50% de resíduos	
	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.
Fe _T	57.28	55.07	57.39	55.38	59.64	56.82	63.14	59.62
S	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00
Cd	<1ppm	0.00	<1ppm	0.00	<1ppm	0.00	<1ppm	0.00
SiO ₂	6.97	6.86	6.58	6.69	6.17	5.93	5.47	5.13
Al ₂ O ₃	1.02	1.11	1.01	1.10	0.96	1.09	1.06	1.09
CaO	10.6	12.14	10.2	11.86	9.29	10.50	7.97	9.09
MgO	0.94	0.93	0.93	0.94	1.01	1.01	1.15	1.11
TiO ₂	0.07	0.00	0.06	0.00	0.08	0.02	0.08	0.04
Na ₂ O	0.1	0.00	0.1	0.00	0.1	0.00	0.1	0.00
K ₂ O	0.03	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
P ₂ O ₅	0.119	0.00	0.115	0.00	0.113	0.00	0.118	0.00
MnO	0.15	0.22	0.19	0.22	0.35	0.22	0.56	0.23
Cr ₂ O ₃	<0.01	0.00	<0.01	0.00	<0.01	0.00	<0.01	0.01
PbO	<0.01	0.00	<0.01	0.00	<0.01	0.00	<0.01	0.00
ZnO	<0.01	0.006	0.02	0.003	0.05	0.000	0.07	0.000

As predições termodinâmicas corroboraram os resultados obtidos para os metais pesados, atestando a sua volatilização no processo. No tocante aos conteúdos de ferro total, as predições termodinâmicas seguiram a mesma tendência dos resultados experimentais, de aumento seguindo o aumento do conteúdo de resíduos. Houve diferenças entre as predições e os resultados experimentais, que se mantiveram em todos os casos, o que deve estar relacionado ao fato de que o modelo atinge estados de oxidação distintos do ferro (como discutido mais adiante) e, logo, uma massa total de produto distinta para o mesmo aporte de ferro total no processo. O enxofre previsto não concordou com os resultados experimentais, indicando que sua forma no sinter é a de sulfatos e sulfetos e não enxofre elementar, como considerado pelo modelo termodinâmico. Essa observação é corroborada pela literatura [9]. A mesma observação pode ser feita para os álcalis, modelados como Na₂O e K₂O no modelo de cálculo. Sua presença no sinter como NaCl, KCl, Na₂CO₃ e K₂CO₃ é possível, gerando estados termodinamicamente mais estáveis que reduziriam a sua eliminação para a fase gasosa, prevista pelo modelo. Adicionalmente, efeitos cinéticos como uma elevada resistência à transferência de massa entre sólidos e gases pode influenciar os resultados, em concordância com o modelo predominante de núcleo não reagido, sugerido por [15]. Observou-se que a eliminação de zinco também foi menor que a prevista pelo modelo. Essa diferença pode ser atribuída a efeitos cinéticos (reduzibilidade da franklinita – ZnFe₂O₄) e também pelo fato de os resíduos aportarem carbono à mistura a sinterizar, em especial o pó e a lama de alto-forno, conforme a tabela 1 indicou. De acordo com a metodologia apresentada na seção 2.3, a atmosfera de teste foi constante entre ensaios. Um aporte de carbono à mistura reduz o potencial de oxigênio do meio o que, termodinamicamente, aumenta a tendência à redução de óxidos. Nesse sentido, a franklinita e a zincita (ZnO) tenderiam a se reduzir, liberando o zinco para

a fase gasosa. Para os componentes majoritários do sinter, entretanto, as predições seguiram as mesmas tendências dos resultados experimentais, indicando que o modelo matemático pode ser usado como indicativo para analisar diferentes composições de misturas ou a influência de materiais específicos.

3.2 Fases minerais

As fases minerais obtidas são apresentadas nos difratogramas da figura 5 (a) a (d).

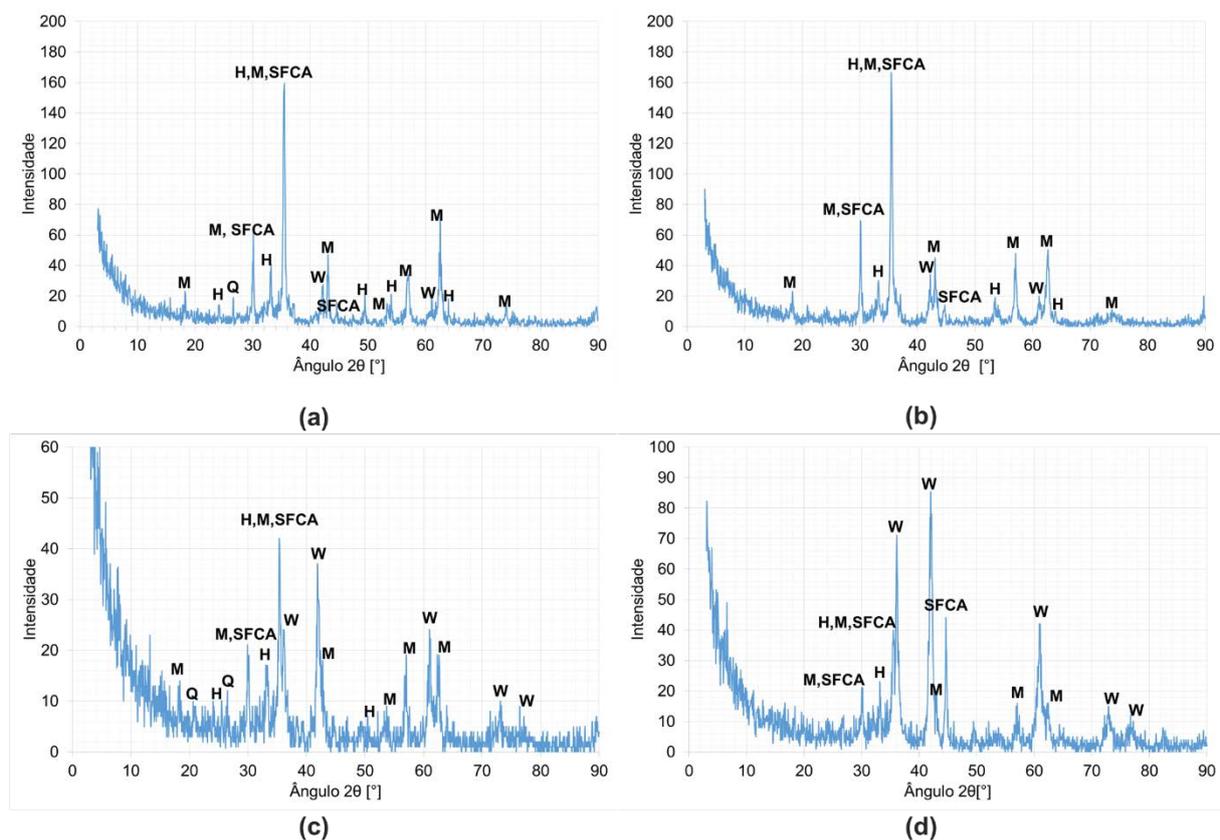


Figura 5. Difratogramas de raios-x dos produtos dos casos 1(a), 2(b), 3(c) e 4(d) – M: magnetita, H: hematita, W: wustita, Q: quartzo, SFCA: sílico ferritas de cálcio e alumínio

Não foi observada diferença entre os casos 1 e 2, para os quais as fases majoritárias foram hematita (Fe_2O_3), magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), wustita (FeO) e sílico ferritas de cálcio e alumínio (SFCA). As SFCA encontradas no estudo, segundo os padrões de DRX utilizados, se aproximavam da forma da Hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) e Safirina ($\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$). Para os casos 3 e 4, entretanto, observou-se o surgimento muito mais pronunciado de wustita (FeO). Uma das explicações para esse resultado é o aporte (previamente mencionado) de carbono proveniente dos resíduos. Loo [11] indica que o calor sensível transferido à mistura de sinterização acima de 1100°C exerce grande influência sobre a formação de fases líquidas no sinter, bem como sobre os fenômenos de oxi-redução dos óxidos de ferro. Um maior aporte de carbono para um nível de temperatura e atmosferas de reação iguais entre experimentos distintos, conforme descrito na seção 2.3, representa um maior aporte de combustível e, conseqüentemente, um maior aporte de calor acima de 1100°C . Isso leva a uma maior redução dos óxidos de ferro contidos na mistura, o que aumenta o conteúdo de magnetita e wustita. Adicionalmente, a tabela 1 indicou que

resíduos de aciaria possuem wustita em sua composição. O aumento do conteúdo desses materiais nas misturas a sinterizar também promove a formação de um sínter mais rico em wustita[16], em especial quando se tem em conta que esse óxido é mais compacto e menos redutível do que a hematita. O resfriamento do sínter, etapa em que a atmosfera é oxidante, reoxida parte da wustita e da magnetita, bem como cristaliza as fases líquidas formadas [11]. Esses fenômenos, em especial a cristalização, são fortemente influenciados por transferência de massa e, portanto, por efeitos cinéticos. Nesse sentido, a wustita formada na fase de aquecimento não se reoxida completamente na etapa de resfriamento, levando a um maior conteúdo de wustita no produto.

As previsões termodinâmicas de fases minerais dos produtos dos testes de temperaturas elevadas são apresentadas na tabela 4. Observa-se que as previsões corroboraram a obtenção das fases majoritárias hematita, magnetita e silicato dicálcico (representando as SFCA's), bem como comprovaram a maior formação de magnetita e wustita na fase de aquecimento dos casos 3 e 4 (25 e 50% de resíduos, respectivamente), para os quais os conteúdos de carbono na mistura eram maiores, conforme previamente discutido. Os resultados numéricos, entretanto, diferem das observações experimentais. Isso era esperado, uma vez que as previsões termodinâmicas partem de um modelo de equilíbrio e o processo de sinterização ocorre em condições de não-equilíbrio [13].

Tabela 4. Previsões termodinâmicas de fases minerais dos produtos dos testes de temperaturas elevadas

Parâmetro	Caso 01			Caso 02			Caso 03			Caso 04		
	Início	Aquecimento	Resfriamento									
Fe ₂ O ₃	72.05	3.80	52.69	70.50	8.49	79.17	63.50	0.00	81.23	54.91	0.00	27.31
Fe ₃ O ₄	0.00	74.42	25.85	0.00	70.22	0.00	0.00	40.44	0.00	0.00	0.00	56.00
FeO	1.33	0.00	0.00	2.61	0.00	0.00	8.49	39.74	0.00	15.68	82.17	0.00
SiO ₂ - β	6.40	0.15	0.00	6.27	0.00	0.00	5.66	0.00	0.00	4.91	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	1.03	0.78	0.51	1.03	0.55	0.53	1.04	0.60	0.57	1.04	0.68	0.64
MnO	0.16	0.18	0.23	0.16	0.18	0.22	0.16	0.18	0.22	0.17	0.19	0.23
MgO	0.09	0.95	0.93	0.13	0.97	0.94	0.32	1.07	1.01	0.56	1.19	1.11
ZnFe ₂ O ₄	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃ .SiO ₂	0.00	0.56	0.96	0.00	0.93	0.90	0.00	0.87	0.82	0.00	0.77	0.72
2CaO.SiO ₂ - β	0.00	19.13	18.81	0.00	18.66	18.21	0.00	17.07	16.12	0.00	14.95	13.96

3.3 Considerações gerais

Conforme indicado na seção 1, o uso de resíduos na sinterização é tido como desafiante devido ao seu possível impacto na aglomeração e, conseqüentemente, na permeabilidade do leito de sinterização, fator que impacta diretamente a

produtividade da máquina de sinterização. A aplicação da distribuição granulométrica apresentada na figura 1 às composições de mistura da tabela 2 permite estimar a distribuição granulométrica de cada mistura. Entretanto, o resultado apresentado na tabela 5, à luz do comportamento de aglomeração a frio sugerido por estudos na área de aglomeração [17, 18], não indica impactos expressivos em relação aos percentuais de resíduos testados no presente estudo. Em particular, o caso 2 indica que 100% de reciclagem de resíduos pela rota de sinterização não oferece qualquer prejuízo, comparativamente a um caso sem resíduos na mistura.

Tabela 5. Distribuição granulométrica em percentual mássico por tipo de partículas para as misturas estudadas

Parâmetro	Tamanho de partículas [mm]	Caso 1 0% resíduos	Caso 2 4.5% resíduos	Caso 3 25% resíduos	Caso 4 50% resíduos
Super grossas	> 6.3	7	7	6	4
Nucleantes	1.0 – 6.3	24	24	23	22
Intermediárias	0.3 – 1.0	7	7	11	16
Aderentes	0.1 – 0.3	18	19	23	27
Superfinas	< 0.1	26	26	24	22
Total (sem cal, calcário e dolomita)		82	83	87	92

No tocante à qualidade do sinter produzido, os resultados da seção 3.1 não indicaram impactos negativos ao reciclar-se 100% da geração de resíduos da usina pela rota de sinterização (caso 2 *versus* caso 1). O conteúdo de wustita e zinco aumentou para os testes realizados com 25 e 50% de resíduos, proporções distantes da realidade industrial. Embora a wustita possa promover uma maior resistência mecânica no sinter [11], ela também diminui sua redutibilidade, uma vez que é uma fase mais compacta que a hematita. Isso, associado ao caráter recirculante do zinco no alto-forno, poderia sugerir um impacto negativo no uso do sinter no alto-forno. Entretanto, os resultados da tabela 6, obtidos aplicando-se as composições químicas da tabela 1 às composições de misturas da tabela 2, indicam que o carregamento de álcalis e zinco no alto-forno estaria compatível com práticas europeias e dos EUA (que também condizem com as brasileiras), especialmente para o caso 2.

Tabela 6. Carregamento de álcalis e zinco no alto-forno para os casos estudados

Parâmetro	Unidade	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Fração de resíduos	%	0	4.5	25	50
Proporção de sinter na carga ferrosa do alto-forno	%	70	71	100	100
Consumo específico de sinter no AF	kg/tgusa	1154	1165	1577	1489
Carregamento de ZnO	kg/tgusa	0.12	0.23	0.79	1.04
Carregamento de Zn	kg/tgusa	0.09	0.19	0.63	0.84
Carregamento de álcalis	kg/tgusa	1.50	1.51	2.37	2.23
Limites europeus de zinco carregado [9]	kg/tgusa		0.05 – 0.25		
Limites dos EUA de zinco carregado [4]	kg/tgusa		0.5 – 1.0		

4 CONCLUSÃO

A adição de resíduos, para as condições testadas, não afetou a distribuição granulométrica da mistura a sinterizar. Quanto à composição química e às fases minerais dos produtos, não foram observadas diferenças significativas nas amostras contendo as proporções de resíduo testadas. O conteúdo de zinco aumentou apenas para os casos testados de 25 e 50% de resíduos e, mesmo então, se manteve coerente com práticas operacionais de altos-fornos dos EUA e da União Européia. Para esses dois casos, também se observou o surgimento mais pronunciado de wustita dentre as fases minerais majoritárias. Esse resultado provavelmente está relacionado à maior proporção de carbono decorrente do uso de pó e lama de alto-forno, que aumentou a redução de hematita a magnetita e wustita durante a etapa de aquecimento do processo de sinterização (conforme demonstrado pelas predições termodinâmicas do modelo matemático utilizado), e também ao aporte de wustita proveniente do uso de resíduos de aciaria (especialmente carepa de laminação e lama fina). O modelo termodinâmico utilizado no estudo se mostrou uma ferramenta interessante na predição de tendências para componentes majoritários tanto em termos de composição química quanto de fases minerais do sinter. Os seus resultados quantitativos apresentam diferenças em relação aos experimentais, o que pode estar relacionado a fenômenos de natureza cinética. No geral, os resultados indicaram que há, na indústria siderúrgica, potencial para maior utilização de resíduos na sinterização.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Paul Wurth SMS Group, à CAPES-PROEX, ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 CARVALHO PSL, SILVA MM, ROCIO MAR, MOSZKOWICZ J. Minério de ferro. BNDES Setorial. 2014: p. 197 - 233.
- 2 YELLISHETTY M, RANJITH PG, THARUMARAJAH A. Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? Resources, Conservation and Recycling. 2010; 54(12): p. 1084 - 1094.
- 3 GUDENAU HW, STOESSER K, DENECKE H, SCHEMMANN V. Environmental aspects and recycling of filter dusts by direct injection or use of agglomerates in shaft furnaces. ISIJ International. 2000; 40(3).
- 4 REMUS R, MONSONET MAA, ROUDIER S, SANCHO LD. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. Luxembourg: European Commission; 2010. Report No.: ISBN 978-92-79-26475-7.
- 5 U.S. Department of Energy. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Website. [Online].; 2001 [cited 2016 Janeiro 28. Available from: <http://energy.gov/eere/amo/downloads/steel-industry-technology-roadmap>.
- 6 BESTA P, JANOVSÁ K, HAVERLAND J. Negative elements in blast furnace process. In Metal 2012; 2012; Brno.

- 7 BESTA P, JANOVSKÁ K, SAMOLEJOVÁ A, BERÁNKOVÁ A, VOZNÁKOVÁ I, HENDRYCH M. The cycle and effect of zinc in the blast-furnace process. *Metalurgija*. 2013; 52(2): p. 197 - 200.
- 8 ESEZOBOR DE, BALOGUN SA. Zinc accumulation during recycling of iron oxide wastes in the blast furnace. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006; 33(5): p. 419-425.
- 9 BABICH A, SENK D, GUDENAU HW, MAVROMMATIS KT. *Ironmaking Aachen: RWTH Aachen*; 2008.
- 10 OLIVEIRA VF, BAGATINI MC. Avaliação teórica e experimental do uso de resíduos siderúrgicos na sinterização - parte I. In 5º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minérios [ABM WEEK 2017]; 2017; São Paulo. p. 252 - 263.
- 11 LOO CE. A perspective of goethitic ore sintering fundamentals. *ISIJ International*. 2005; 45(4): p. 436-448.
- 12 LWAMBA E, GARBERS-CRAIG AM. Control of the grain size distribution of the raw material mixture in the production of iron sinter. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2008 Maio; 108: p. 293 - 300.
- 13 HSIEH LH, WHITEMAN JA. Sintering Conditions for Simulating the Formation of Mineral Phases in Industrial Ore Sinter. *ISIJ International*. 1989; 29(1): p. 24 - 32.
- 14 WARE N, MANUEL J. Fundamental nucleus assimilation behaviour of haematite and goethite containing ores in iron ore sintering. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016: p. 149 - 155.
- 15 VENKATARAMA R, GUPTA SS, KAPUR PC, RAMACHANDRAN N. Mathematical modelling and simulation of the iron ore sintering process. *Tata Search*. 1998: p. 25-30.
- 16 UMADEVI T, BRAHMACHARYULU A, KARTHIK P, P.C. M, PRABHU M, RANJAN M. Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant. *Ironmaking and Steelmaking*. 2012; 39(3).
- 17 LITSTER JD, WATERS AG. Influence of the material properties of iron ore sinter feed on granulation effectiveness. *Powder Technology*. 1988; 55(2): p. 141 - 151.
- 18 VIEIRA CB, ROSIÉRE CA, PENA EQ, SESHADRI V, ASSIS PS. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. *Revista Escola de Minas*. 2003; 56(2): p. 97-102.