

RECICLAGEM DE RESÍDUO DA PLANTA DE SINTERIZAÇÃO DE SIDERÚRGICA EM CERÂMICA ARGILOSA¹

Carlos Maurício Fontes Vieira²

Ilson dos Santos Azevedo³

Mônica Manhães Ribeiro⁴

Rubén Sánchez⁵

Sergio Neves Monteiro⁶

Resumo

Este trabalho tem por objetivo caracterizar e incorporar em cerâmica argilosa um resíduo na forma de pó proveniente do precipitador eletrostático da etapa de sinterização de uma usina siderúrgica integrada. O resíduo foi submetido a ensaios de caracterização mineralógica, química e física. Formulações foram preparadas com incorporações de resíduo em até 10% em peso em massa argilosa caulinitica. Foram preparados corpos de prova retangulares por prensagem uniaxial a 20 MPa com 8% de umidade para queima a 800°C. As propriedades físicas e mecânicas avaliadas foram: retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. Os resultados indicaram que o resíduo apresenta granulometria apropriada para incorporação em cerâmica vermelha. O resíduo é predominantemente constituído de hematita, magnetita e calcita. A incorporação do resíduo melhorou as propriedades avaliadas da cerâmica argilosa. Desta forma, concluiu-se que o setor de cerâmica vermelha apresenta potencial para a reciclagem deste resíduo.

Palavras-chave: Cerâmica argilosa; Incorporação; Resíduo; Siderurgia.

RECYCLING OF WASTE FROM THE SINTERING PLANT OF SIDERURGIC INTO CLAYEY CERAMIC

Abstract

This work has as its objective to characterize a waste from the electrostatic precipitator of the sintering stage from an integrated steel making plant and to investigate its incorporation into a clayey ceramic. The waste was submitted to mineralogical, chemical and physical characterization. Formulations were prepared with incorporation of the waste up to 10 wt.% into a kaolinitic clayey ceramic body. In order to determine the physical and mechanical properties such as linear shrinkage, water absorption and flexural rupture strength, specimens were prepared by uniaxial mold-press at 20 MPa and then fired in a laboratory furnace at 800°C. The results showed that the waste has a particle size appropriated for its incorporation into red ceramics. The waste is predominantly composed of hematite, magnetite and calcite. The waste incorporation enhanced the evaluated properties on the clayey ceramic. In this way, the red ceramic sector shows potential to recycle this type of waste.

Key words: Clayey ceramic; Incorporation; Waste; Steel making industry.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Professor associado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. vieira@uenf.br.

³ Aluno de IC. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. ilson_azevedo@yahoo.com.br.

⁴ Doutoranda Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. mmanhaes@cefetcampos.br.

⁵ Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sanchez@uenf.br.

⁶ Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sergio.neves@ig.com.br.

1 INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas suas diversas etapas de processamento.⁽¹⁻⁵⁾ Os resíduos podem ser classificados em três grupos: resíduos recicláveis, contendo ferro em quantidades de 25 a 85% em peso, resíduos carboquímicos e escórias. Em uma usina integrada brasileira, cada tonelada de aço gera cerca de 200 kg de resíduos sólidos ricos em ferro.

A etapa de sinterização de um processo siderúrgico consiste em aglomerar uma mistura de minério de ferro, coque ou carvão vegetal, fundentes, sínter de retorno e água.⁽⁵⁾ É também uma prática comum na sinterização o emprego dos resíduos sólidos ricos em ferro tais como poeiras e lamas. Entretanto, partículas com tamanho inferior a 0,15 mm diminuem a permeabilidade da carga e conseqüentemente a produtividade da sinterização. O pó proveniente desta etapa, retido em precipitador eletrostático foi o material estudado neste trabalho. Este pó é geralmente reciclado na própria sinterização, embora sua retirada aumente o rendimento do processo.

A incorporação em cerâmica vermelha, atualmente, apresenta-se como uma das principais soluções tecnológicas para a disposição final de resíduos sólidos industriais e municipais. A variabilidade natural das características das argilas associada a técnicas de processamento relativamente simples e ainda a baixa performance exigida para os produtos permitem a presença de níveis de impurezas relativamente elevados. Com isso, pode-se deliberadamente incorporar outros tipos de materiais resultantes das mais diversas fontes de geração.⁽⁶⁻¹⁰⁾

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar a influência da incorporação de um resíduo proveniente do precipitador eletrostático da planta de sinterização de uma usina siderúrgica integrada nas propriedades de uma massa argilosa usada na fabricação de cerâmica vermelha.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa caulínica⁽¹¹⁾ empregada na fabricação de cerâmica vermelha proveniente do município de Campos dos Goytacazes e resíduo na forma de pó proveniente do precipitador eletrostático da planta de sinterização de uma usina siderúrgica integrada. O resíduo será aqui denominado **PPE**, pó do precipitador eletrostático.

Inicialmente o **PPE** foi caracterizado em termos de sua composição mineralógica, composição química e distribuição de tamanho de partícula. A composição mineralógica qualitativa do resíduo foi realizada por meio de difração de raios-X (DRX) utilizando um equipamento Bruker-D4 endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02⁽¹²⁾ em software Bruker Diffrac^{Plus}.

As análises termo-diferencial e diferencial termo-gravimétrica foram realizadas em equipamento com módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instrumentos. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min com atmosfera de ar. A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X em espectrômetro Philips, modelo PX 2400. Para a determinação do carbono orgânico,

utilizou-se o método calorimétrico, sendo a amostra do resíduo digerida em uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, aquecida por 1 (uma) hora a temperatura de 150°C e então resfriada. Em seguida, adicionou-se cloreto de bário para facilitar a decantação. A leitura da amostra foi realizada em um espectrofotômetro SPEKOL UV VIS – 3.0.

A distribuição de tamanho de partículas do **PPE** foi obtida usando as técnicas de sedimentação por gravimetria e peneiramento de acordo com norma técnica da ABNT.⁽¹³⁾

Foram elaboradas cinco composições, correspondentes à incorporação do **PPE** na massa argilosa, nos seguintes percentuais: 0%; 2,5%; 5%; 7,5% e 10% em peso. Estas composições foram homogeneizadas a seco em galga misturadora de pista lisa por 30 minutos.

Corpos-de-prova retangulares foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa nas dimensões 114 x 25 x 11 mm. Os corpos-de-prova foram inicialmente secos em estufa a 110°C até peso constante para queima em forno de laboratório a 800°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3°C/min e isoterma de 60 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno. As propriedades físicas e mecânicas determinadas foram: retração linear de queima, absorção de água⁽¹⁴⁾ e tensão de ruptura à flexão em três pontos.⁽¹⁵⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo. Com relação às fases cristalinas, o **PPE** é constituído predominantemente de óxidos de ferro, como a hematita (H) e a magnetita (M), e de calcita (Cc). São observados ainda picos de difração de baixa intensidade associados ao quartzo (Q), a dolomita (D) e a silvita (S) - cloreto de potássio. Deve-se ressaltar que, devido a uma composição química complexa, que será apresentada mais adiante, podem existir outras fases cristalinas minoritárias como silicatos complexos.

A Figura 2 mostra as curvas de ATD/TG/DTG do **PPE**. Inicialmente ocorrem duas reações endotérmicas a 46,27°C e 127,43°C, associadas a perda de água de umidade e de desidratação de sulfato de cálcio, respectivamente. Em seguida ocorre uma reação exotérmica a 327,97°C que pode ser atribuída à oxidação da magnetita. Na temperatura de 546,19°C ocorre um pico exotérmico bastante pronunciado que corresponde à combustão de finos de coque. A perda de massa desta reação é de 4,48%. Já a 696,30°C ocorre uma reação endotérmica que pode ser atribuída à decomposição da calcita. A perda de massa é de 4,41%. A partir daí ocorre uma perda de massa de 2,69% que pode estar associada à fusão da silvita – cloreto de potássio e à decomposição da dolomita.

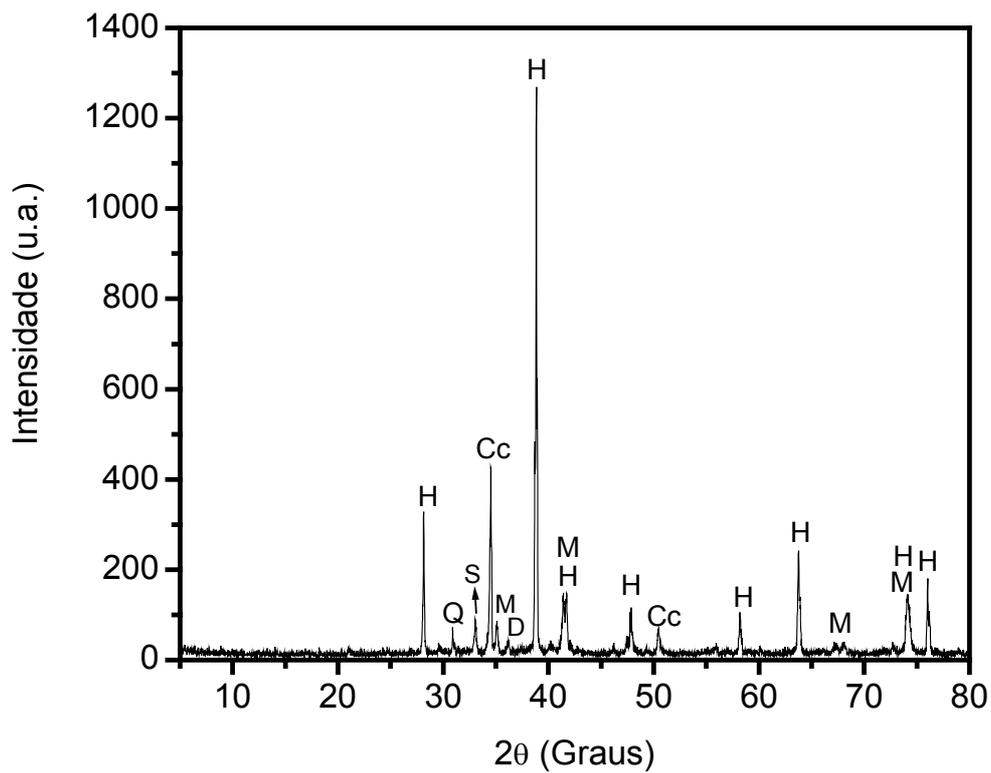


Figura 1: Difratoograma de raios-X do resíduo PPE.

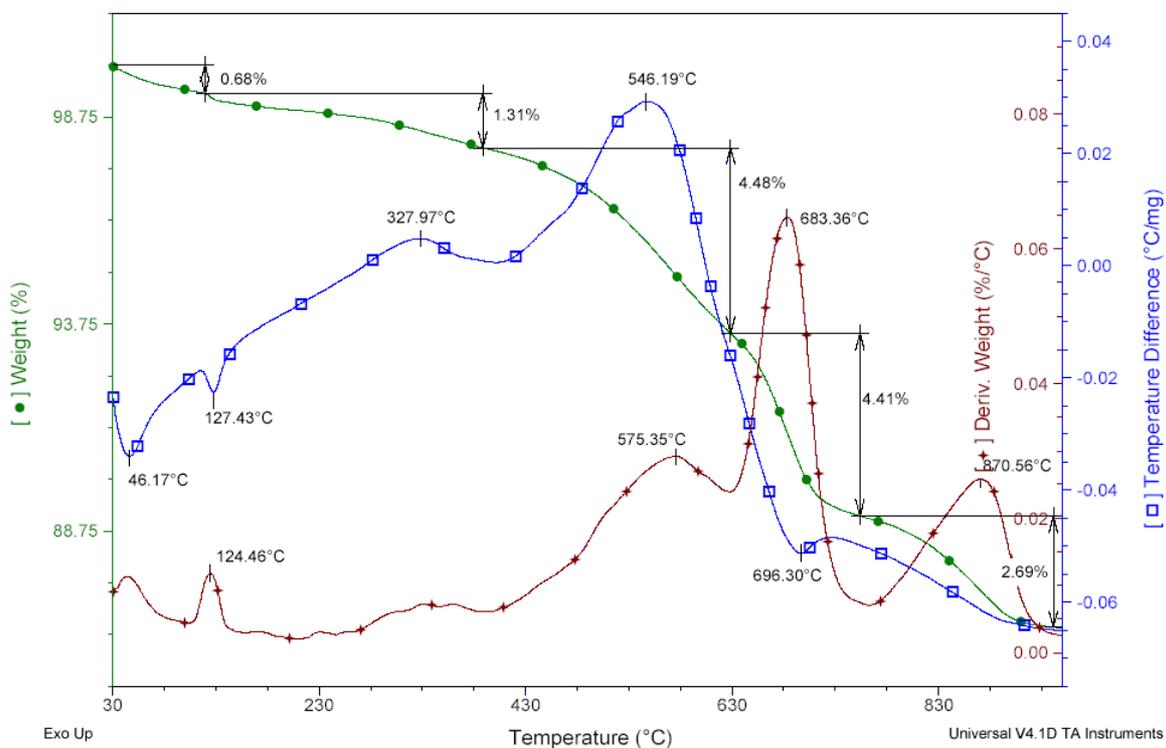


Figura 2: Curvas de ATD/TG/DTG do resíduo PPE.

A Tabela 1 mostra a composição química da massa argilosa e do **PPE**. A massa argilosa apresenta uma composição típica de material caulinitico. A caulinita é o constituinte mineralógico principal nas argilas de Campos dos Goytacazes.⁽¹⁶⁾ Observa-se um baixo percentual relativo de óxidos fundentes alcalinos bem como uma elevada perda ao fogo. A elevada perda ao fogo está associada, sobretudo, à perda de água de constituição da caulinita. Já o **PPE** é constituído predominantemente de compostos de ferro, conforme indicado na Figura 1. Observa-se também um considerável percentual de perda ao fogo que está associado à combustão dos finos de coque, decomposição da calcita, desidratação de sulfato de cálcio e fusão do cloreto de potássio. O CaO está, sobretudo, na forma de carbonatos e de sulfato. Já a sílica, SiO₂, está na forma de quartzo livre e possivelmente formando silicatos complexos. O teor de 3,3% de carbono orgânico é atribuído à presença de finos de coque.

Tabela 1. Composição química da massa argilosa e do **PPE**.

| Constituintes | Matérias-primas | |
|--------------------------------|-----------------|-------|
| | Massa argilosa | PPE |
| SiO ₂ | 48,84 | 6,82 |
| Al ₂ O ₃ | 25,94 | 1,20 |
| Fe ₂ O ₃ | 9,14 | 70,70 |
| TiO ₂ | 1,30 | - |
| CaO | 0,30 | 9,70 |
| MgO | 0,83 | 2,27 |
| K ₂ O | 1,91 | 0,46 |
| Na ₂ O | 0,46 | - |
| ZnO | - | 0,72 |
| MnO ₂ | - | 0,82 |
| P ₂ O ₅ | - | - |
| SO ₃ | - | 2,28 |
| C | - | 3,30 |
| PF | 12,60 | 10,70 |

A Figura 3 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula do **PPE**. Observa-se uma distribuição de tamanho de partícula bastante apropriada para cerâmica que geralmente utiliza material laminado abaixo de 2 mm - 3 mm. Praticamente 100% das partículas deste resíduo apresentam tamanho inferior a 1 mm, o que possibilita sua incorporação em cerâmica vermelha sem a necessidade de peneiramento ou cominuição. Nota-se ainda que aproximadamente 80% das partículas apresentam-se com tamanho inferior a 0,150 mm, consideradas problemáticas à produtividade da planta de sinterização de uma siderúrgica.⁽⁵⁾

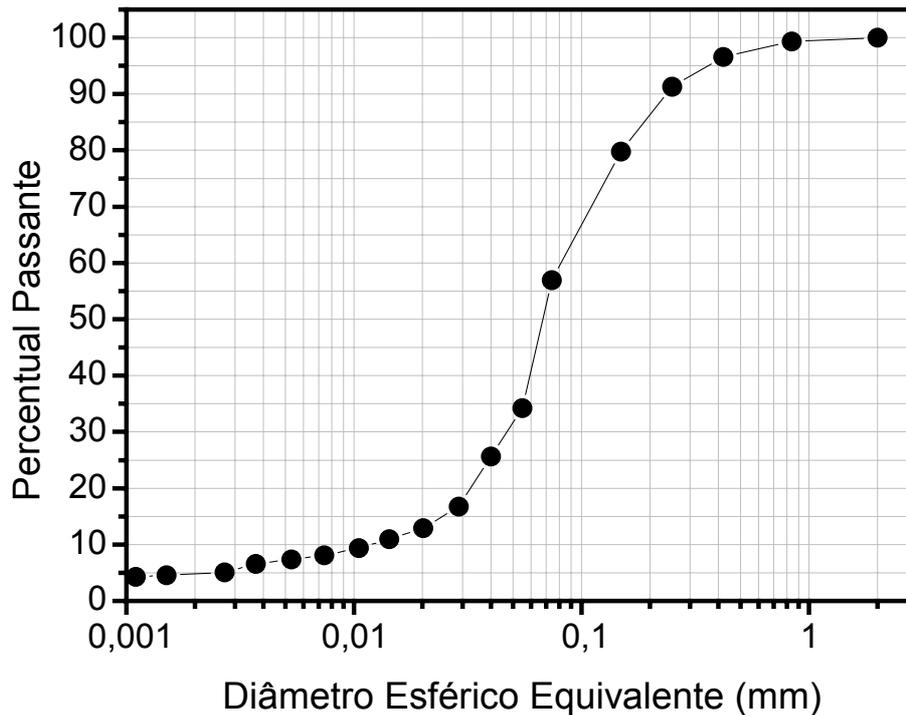


Figura 3: Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo **PPE**.

A Figura 4 apresenta tanto as propriedades físicas: retração linear e absorção de água, quanto à tensão de ruptura à flexão, das cerâmicas queimadas a 800°C em função da quantidade de **PPE** incorporada na massa argilosa. Analisando os valores médios obtidos, observa-se que tanto a absorção de água quanto a retração linear da cerâmica diminuem com o aumento da quantidade deste resíduo incorporado. Com 10% de **PPE** incorporado, a absorção de água e a retração linear reduziram 7,2% e 20,9%, respectivamente. Estes resultados podem estar associados a uma melhoria no grau de empacotamento da cerâmica argilosa e à redução da perda de massa durante a queima. Além disso, a pequena quantidade de finos de coque pode estar contribuindo para o processo de sinterização, possibilitando assim uma maior coesão das partículas e fechamento da porosidade, por meio de sua combustão no interior das peças. Com relação à tensão de ruptura à flexão é possível observar que a incorporação do **PPE** possibilitou um incremento da resistência mecânica da cerâmica argilosa. Este incremento foi maior para 2,5% em peso de incorporação, com aumento de 80,8%. A partir de 2,5% de incorporação a tensão de ruptura à flexão tende a se reduzir. Entretanto, para todas as quantidades de **PPE** incorporadas os valores ainda são superiores ao da cerâmica argilosa pura.

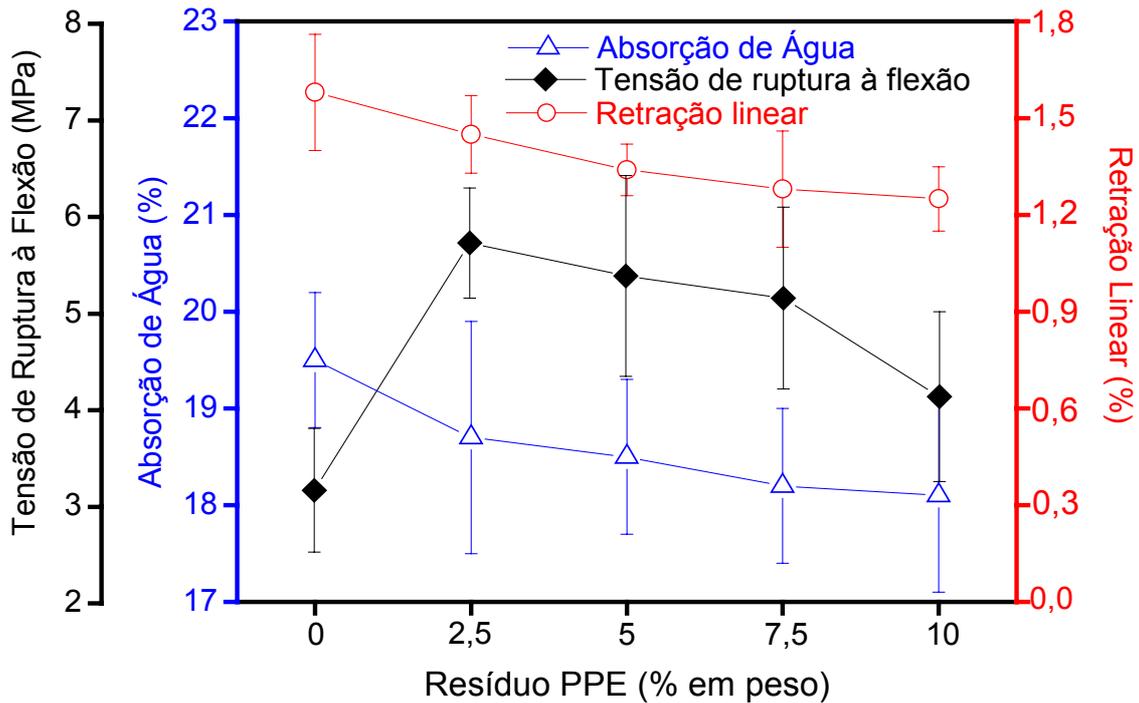


Figura 4: Propriedades de queima das cerâmicas queimadas a 800°C.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho de caracterização de um resíduo na forma de pó proveniente do precipitador eletrostático da planta de sinterização de uma usina siderúrgica integrada e de avaliação da sua incorporação nas propriedades físicas e mecânicas de uma cerâmica argilosa queimada a 800°C, obteve-se as seguintes conclusões:

- O resíduo é constituído predominantemente por óxidos de ferro, hematita e magnetita, e de calcita. Como fases cristalinas secundárias foram identificados o quartzo, silvita e dolomita. A quantidade de finos de coque obtida foi de 3,3%.
- O resíduo contribuiu para melhorar as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica. Foram obtidas reduções expressivas de 7,2 e 20,9% para a absorção de água e retração linear, respectivamente com 10% de incorporação. Com relação à resistência mecânica foi obtido um incremento de 80,8% para 2,5% em peso de resíduo incorporado. Para incorporação de 10%, o incremento foi de 30,6%.
- Baseado nos resultados obtidos, o resíduo avaliado apresenta grande potencial para reciclagem em cerâmica vermelha.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE.

REFERÊNCIAS

- 1 SOBRINHO, P.J.N., TENÓRIO, J.A.S. Geração de Resíduos Durante o Processo de Fabricação de Ferro e Aço, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55, 2000, Rio de Janeiro, São Paulo: ABM, 2000. p. 2607-2617.
- 2 NASCIMENTO, R.C., LENZ, G., DOS SANTOS, D.M., CAPOCCHI, J.D.T., TAKANO, C., MOURÃO, M.B. Caracterização e Viabilização para Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55, 2000, Rio de Janeiro, São Paulo: ABM, 2000. p 2647-2656.
- 3 GONÇALVES, I.N., ARAÚJO, S., MACHADO, O. Gerenciamento de resíduos sólidos da Acesita: Caracterização e potencial de aplicação, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55, 2000, Rio de Janeiro, São Paulo: ABM, 2000. p 2819-2828.
- 4 MAKKONEN, H.T., HEINO, J., LAITILA, L., HILTUNEN, A., PÖYLIÖ, E., HÄKKI, J. Optimisation of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 35, n. 1-2, p. 77-84, 2007.
- 5 MOURÃO, M.B. Siderurgia para não Siderurgistas. São Paulo: ABM, 2004.
- 6 DAS, B., PRAKASH, S., REDDY, P.S.R., MISRA, V.N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 1, p. 40-57, 2007.
- 7 SEGADÃES, A.M., KNISS, C., ACCHAR, W., KUHNEN, N.C., HOTZA, D. Pre-laboratory assessment of the reuse-potential of industrial wastes in clay-based products, In: *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, 2004, Madrid, Spain: 2004, p. 503-511.
- 8 ANDRÉS, A., CARMEN DÍAS, M., COZ, A., VIGURI, J.R., IRABIEN, A. Utilisation of Waste Materials in Clay Building Bricks, In: *GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY*, 2004, Madrid, Spain, 2004. p. 171-181.
- 9 DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. *Tile & Brick Int* , v. 13, n. 3, p. 218-225, 1997.
- 10 DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (part 2). *Tile & Brick Int.*, v. 13, n. 4, p. 302-309, 1997.
- 11 MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil, *Applied Clay Science*, v. 27, n.3-4, p. 229-234, 2004.
- 12 THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA – ICDD. PDF02, 2006.
- 13 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Determinação da Análise Granulométrica de Solos, NBR 7181, Rio de Janeiro, 1984.
- 14 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72, USA, 1972.
- 15 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C 674-77, USA, 1977.
- 16 MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F. Characterization of clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State, *Tile & Brick Int.*, v.18, n. 3, p. 152-157, 2002.