

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA AGLOMERAÇÃO DE FINOS UTILIZANDO CIMENTO ARI, CIMENTO AL-6I E CAL HIDRATADA

José Carlos D'Abreu (1)

Raimundo Nonato Rodrigues Filho (2)

Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados relativos à resistência intrínseca, na ruptura sob compressão, de aglomerados cilíndricos de cimento ARI, cal hidratada e cimento AL-6I, fabricados com relações água/cimento na faixa 0,05 - 0,50, visando permitir uma seleção criteriosa do tipo de aglomerante mais adequado à fabricação de briquetes de finos de minério de ferro ou de resíduos, de cura à frio. Os corpos de prova dos cimentos ARI e AL-6I foram mantidos ao ar por até 35 dias e os de cal hidratada carbonatados ao ar e em atmosfera de CO₂, estes últimos em forno tubular nas temperaturas de 80 °C, 130 °C e 200 °C. Para a obtenção das tensões de ruptura à compressão foi utilizada uma prensa instrumentada, com velocidade de avanço constante. Foram também realizadas Análises Térmicas Diferenciais das matérias-primas e dos briquetes, visando avaliar a estabilidade térmica das fases formadas após a cura. Com base nos dados experimentais, concluiu-se que os aglomerados de cimento AL-6I foram os que desenvolveram a mais alta resistência à compressão.

Palavras-chave: aglomeração a frio, briquetes, auto-redução

Study of Agglomeration of Fine Materials using ARI Cement, AL-6I Cement and Hydrated Lime

Abstract

This work presents the experimental results concerning the compression strengths of cylindrical briquettes containing ARI cement, AL-6I cement and hydrated lime as the unique solid phases in each type of agglomerate. The briquettes were produced with a water/solid ratio in the range of 0.05 - 0.50, being the briquettes of ARI and AL-6I cement cold bonded in air during a maximum of 35 days, and the hydrated lime briquettes chemically treated under a stream of CO₂ inside a tubular furnace maintained at temperatures of 80 °, 130 ° and 200 °C. Additionally, Differential Thermal Analysis – DTA were also carried out in order to verify the thermal stability of the phases. Finally, was concluded that the agglomerates of AL-6I cement generate the higher compression strength, in comparison with the ARI and hydrated lime briquettes.

Key-words: cold agglomeration, briquette, self-reduction

I. INTRODUÇÃO

Atualmente as leis ambientais estão bem mais rigorosas no que concerne à geração, transporte, tratamento e disposição final dos resíduos industriais. Isto tem feito com que as indústrias revejam suas políticas ambientais, afim de que não haja elevação no custo de produção.⁽¹⁾ A indústria siderúrgica, sendo grande consumidora de matérias-primas e energia, é responsável direta e indiretamente pela geração de enorme quantidade de resíduos. Por ser bastante significativo o impacto ambiental causado por estes materiais, intenso esforço tecnológico tem sido desenvolvido no sentido de minimizar suas gerações e/ou reduzir o descarte desses finos.⁽²⁾ As onerosas e ambientalmente limitadas unidades de sinterização e pelotização à quente, além das coquerias, não estão por isso presentes nos projetos das novas

tecnologias. Duas são as técnicas principais que se destacam na produção de aglomerados de cura à frio: a pelotização e a briquetagem.^(3,4)

Embora seja conhecido o efeito da quantidade de água na resistência mecânica de argamassas de cimento e concretos, sua influência tem sido muito pouco estudada no caso das misturas auto-redutoras, em particular seu efeito direto na resistência específica do aglomerante inorgânico. De uma maneira geral, os aglomerados de cura à frio,^(5,6) auto-redutores ou não, têm utilizado e testado um grande número de aglomerantes inorgânicos e/ou

(1) Membro da ABM, DSc, Professor Associado / PUC-Rio

(2) Membro da ABM, MSc, Lab. de Processamento de Materiais em Altas Temperaturas/ PUC-Rio

orgânicos. Via reações espontâneas, sejam ocorrendo na temperatura ambiente ou aceleradas por fatores como temperatura e/ou a presença de agentes químicos específicos, os aglomerados são concebidos para desenvolver resistências mecânicas visando principalmente um manuseio com mínima degradação e um bom desempenho no processo.⁽⁷⁾ Essas exigências, principalmente por serem distintas das do Alto-Forno, não se encontram ainda bem estudadas, se mantendo insuficientemente esclarecidas.

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por objetivo levantar as tensões de ruptura na compressão específicas de cada um dos ligantes, cimento ARI, cimento AL-61 e cal hidratada, quando briquetados na forma de pastilhas cilíndricas fabricadas com ou sem pressão, tendo em vista serem estes aglomerantes inorgânicos considerados os de maior potencial pelas principais tecnologias emergentes baseadas na Auto-Redução (RHF e Tecnored).^(8,9)

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Os briquetes cilíndricos, com dimensões de 25 mm de diâmetro e 10 mm de altura, foram produzidos usando uma matriz de aço para as pastilhas prensadas e moldes de plástico para os corpos de prova não prensados. A composição química das matérias-primas utilizadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição Química das Matérias Primas - %

Constituintes	Materias Primas		
	Cimento ARI	Cimento AL-61	Cal Hidratada
FeO	2,27	0,24	0,00
SiO ₂	18,56	0,23	0,70
Al ₂ O ₃	5,06	66,31	0,00
MgO	2,58	0,20	0,40
CaO	60,59	32,60	62,43
S	0,96	0,00	0,00
PPC	3,25	0,00	32,66
Outros	6,73	0,42	3,81
Total	100	100	100

Os briquetes foram ensaiados numa máquina de compressão DEC II, com leitura digital, possuindo dispositivo especial para aplicação de carga com velocidade constante. A tensão de ruptura sob compressão foi calculada pela expressão:

$$\sigma = K \cdot \frac{W}{\pi \cdot D \cdot e} ,$$

onde: σ = Tensão de ruptura (Pa)
 W = Carga de ruptura (N)
 K = Coeficiente adimensional
 D = Diâmetro do briquete (m)
 e = Espessura do briquete (m)

2.1 Aglomerados de Cal Hidratada

Os corpos de prova de cal hidratada sofreram dois tipos de tratamento:

- a) cura ao ar, seguido de teste de ruptura após 2, 5, 8, 12, 17, 22, 27 e 35 dias, sem e com secagem prévia das pastilhas a 130 °C, durante 30 minutos;
- b) cura em CO₂, à 80°, 130° e 200 °C, durante 1 hora e relação água/cal de 0,15.

As variações da resistência à compressão com o tempo de cura, obtidas para os briquetes do grupo (a), estão mostradas na Figura 1.

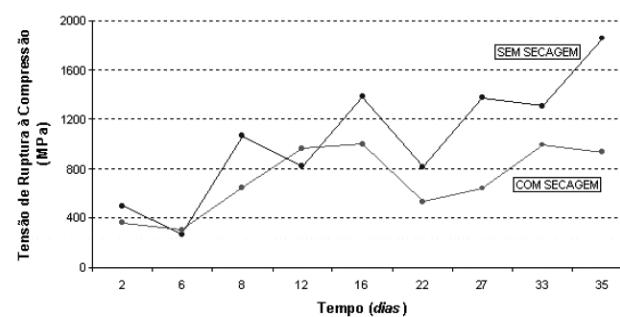


Figura 1. Resistência à compressão dos briquetes de cal hidratada, curados ao ar, moldados com pressão e relação Água/Cal = 0,15.

Os resultados dos testes de compressão para os briquetes do grupo (b) estão apresentados na Figura 2 para tempos de tratamento entre 5 e 120 minutos, em três temperaturas.

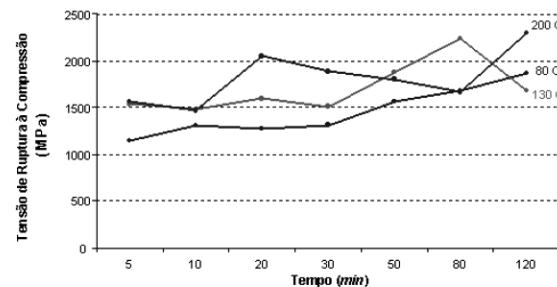


Figura 2. Tensão de ruptura à compressão dos briquetes de cal hidratada, moldados com pressão e carbonatados com CO₂ (1 l/min) em função da temperatura e do tempo de carbonatação. Relação Água/Cal = 0,15.

Com o objetivo de verificar o efeito específico da água na resistência destes briquetes, foram geradas as Figuras 3 e 4. Na Figura 3 estão apresentadas as resistências à compressão dos briquetes de cal hidratada, moldados sem pressão, com relações água/cal de 0,35; 0,40; 0,45 e 0,50, após 8 dias de cura ao ar.

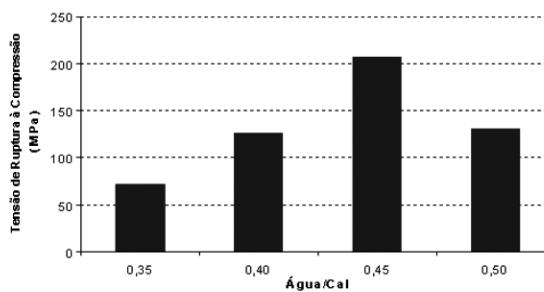


Figura 3. Resistência dos briquetes de cal hidratada, após 8 dias de cura ao ar, moldados sem pressão, em função da relação água/cal.

Finalmente, a Figura 4 apresenta a variação da resistência à compressão dos briquetes de cal hidratada, moldados sem pressão, com relação água/cal entre 0,05 e 0,35 e carbonatados à 200 °C durante 40 minutos.

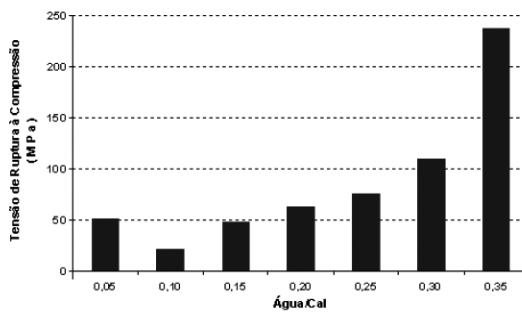


Figura 4. Resistência à compressão dos briquetes de cal hidratada, moldados sem pressão, em função da relação água/cal e carbonatados (vazão de CO₂ 1 l/min) na temperatura de 200 °C, durante 40 minutos.

2.2 Aglomerados de Cimento ARI

Os briquetes de cimento ARI, produzidos com relações água/cimento variando de 0,05 a 0,50 e moldados sem pressão, apresentaram, após 8 dias de cura ao ar, as resistências indicadas na Figura 5.

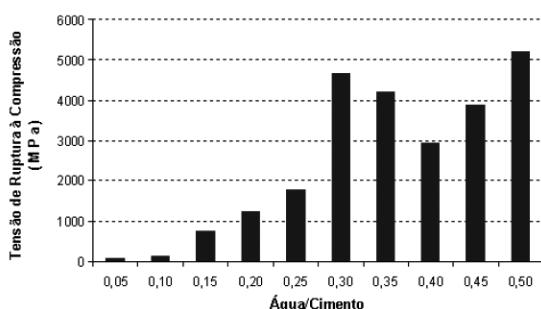


Figura 5. Resistência dos briquetes de cimento ARI, moldados sem pressão, após 8 dias de cura ao ar, em função da relação água/cimento.

Para se avaliar a influência da operação de prensagem na resistência dos aglomerados de cimento ARI, estão mostradas na Figura 6 as variações da tensão compressiva de ruptura para dois tipos de briquetes, com relações água/cimento de 0,10 e 0,30 e

tempo de cura entre 1 e 28 dias. A comparação das Figuras 4 e 5 com a Figura 6 mostra a forte influência da prensagem na resistência à compressão.

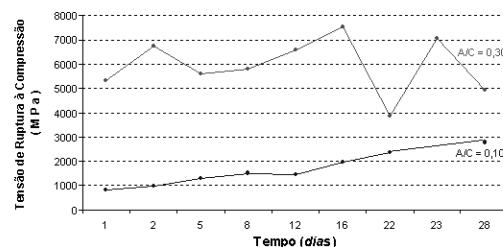


Figura 6. Tensão de ruptura à compressão dos briquetes de cimento ARI, moldados com pressão, curados ao ar entre 1 e 28 dias, para relações água/cimento de 0,10 e 0,30.

2.3 Aglomerados de Cimento AL-61

Para se determinar a influência da relação água/cimento nas resistências dos briquetes de cimento AL-61, moldados sem pressão, após 8 dias de cura ao ar, foi levantado o diagrama ilustrado na Figura 7.

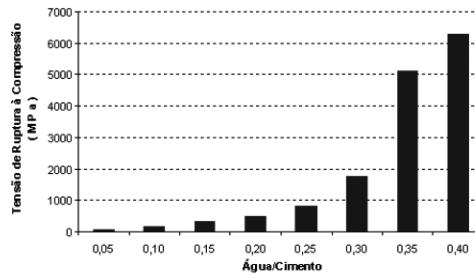


Figura 7. Resistência dos briquetes de cimento AL-61, após 8 dias de cura ao ar, moldados sem pressão, em função da relação água/cimento.

Finalmente, visando conhecer os efeitos do tempo de cura e da pressão de moldagem na resistência dos briquetes de cimento AL-61, foram também levantados os dados apresentados na Figura 8, para relações água/cimento de 0,10 e 0,30 e tempos de cura entre 1 e 31 dias.

2.4 Estabilidade térmica dos aglomerados

Para a definição das estabilidades térmicas das fases desenvolvidas durante o processo de cura, optou-se pela realização de uma série de Análises Térmicas Diferenciais (DTA), num equipamento Shimadzu, modelo DTA-50. Os resultados estão apresentados nas

figuras 9, 10 e 11, os quais denotam a endotermicidade de todas as reações que ocorreram durante o aquecimento e os vários picos de temperatura característicos.

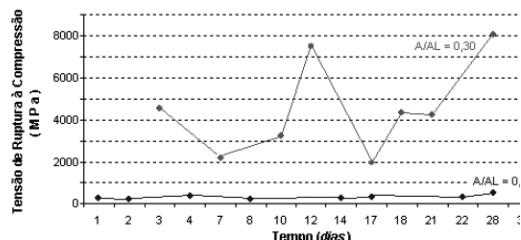


Figura 8. Resistência dos briquetes de cimento AL-61, moldados com pressão, em função do tempo de cura ao ar e da relação água/cimento.

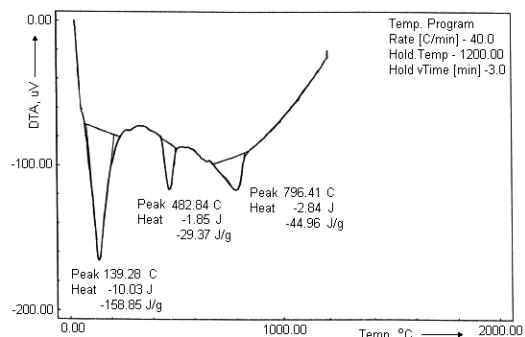


Figura 9. DTA do Briquete de Cimento ARI.

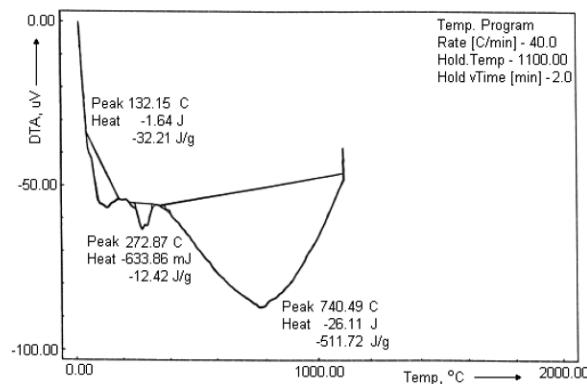


Figura 10. DTA do Briquete de Cimento AL-61.

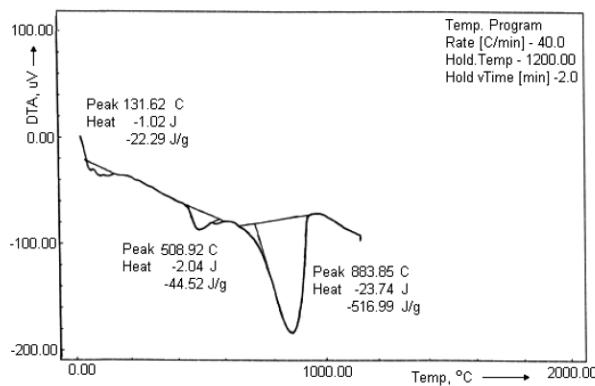


Figura 11.DTA do Briquete de Cal Hidratada.

3. CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- I) a relação água/cimento da mistura mostrou ser fator influente na resistência à compressão dos aglomerados;
- II) a pressão de moldagem mostrou ser um fator operacional importante, tendo promovido um aumento da resistência à compressão dos briquetes;
- III) os briquetes de cimento AL-61, moldados com pressão, relação água/cimento 0,30 e 28 dias de cura ao ar, apresentaram a maior resistência à compressão: 7845 MPa (800 kgf/mm²);
- IV) os briquetes de cal hidratada, curados ao ar e moldados sem pressão, exibiram as menores resistências à compressão, com máximo de 235 MPa (24 kgf/mm²);
- V) os corpos de prova de cal hidratada, previamente secos, apresentaram resistência à compressão de 883 MPa (90 kgf/mm²), inferior a dos briquetes sem secagem prévia, com 1765 MPa (180 kgf/mm²), ambos após 35 dias de cura;
- VI) entre os corpos de prova de cal hidratada, os carbonatados na temperatura de 200 °C, durante 120 minutos, foram os que apresentaram maior resistência à compressão, 1961 MPa (200 kgf/mm²);
- VII) os briquetes de cimento ARI, moldados com pressão e fabricados com uma relação água/cal 0,30, desenvolveram rapidamente altas tensões de ruptura à compressão, 5884 MPa (600 Kgf/mm²), após 1 dia de cura;
- VIII) os briquetes de cimentos ARI e AL-61 apresentaram uma forte tendência de segregação de suas fases constituintes, com o aumento da relação água/cimento;

IX) as seguintes temperaturas foram indicativas do início das reações de decomposição térmica das fases constituintes dos briquetes curados:

- 360 °C → Cimento AL-61
- 694 °C → Cimento ARI
- 730 °C → Cal hidratada

Agradecimentos

Os autores agradecem às Empresas Samarco Mineração SA e Tecnored-Tecnologia de Auto Redução Ltda, pela cessão dos materiais para a produção dos briquetes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TAKAHASHI, R ; PURWANTO, H; YAGI, J. Application of cold bonded pellets technology to ironmaking processes. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING, ENERGY, ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, I.,Sendai, 1999. **Proceedings...** São Paulo: Tohoku-University / USP, 1999. p.49-63.
2. LANDOW, M.P.; TOROK,J.F; BARNETT, T.P.; CRUM T.F. and NELESEN JR, J. – An overview of steel mill waste oxide recycling by cold bonded roll briquetting. In: ICSTI-INTERNATIONAL CONGRESS ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF IRONMAKING 1998,Toronto, 1988. **Proceedings...** Toronto: ISS, 1998. p. 1237-1242.
3. D'ABREU, J.C.; OLIVEIRA, L. FR.; BENTES, M.A. G.; RODRIGUES FILHO, R. N. Recycling of residues from integrated steelmaking plants by self-reducing briquettes. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING, ENERGY, ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, I., Sendai, 1999. **Proceedings** São Paulo: Tohoku-University / USP, 1999. p.65 -77.
4. NOLDIN JR, J. H.; D'ABREU, J. C.; KOHLER, H. M.; RODRIGUES FILHO, R. N.; MARTINS, K. M. A kinetic study of a self-reducing briquet aiming the new ironmaking technologies. In: THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW
5. TECHNOLOGY IMPLEMENTATION IN METAL-LURGICAL PROCESSES, Montreal, 2002. **Proceedings...** Canada: CIMMP, 2002. p 217-226.
6. D'ABREU, J.C;KOHLER,H.M ,RODRIGUES FILHO,R.N; NOLDIN JR, J.H; MARTINS, K.M. Kinetics of reduction of composite briquettes containing fines of iron ore and coal. In: THIRD JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING, ENERGY, ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 3., São Paulo, 2001. **Proceedings...** São Paulo; EPUSP, 2001. p.103- 112.
7. D'ABREU, J.C ;NOLDIN JR, J. H ; MARTINS, K.M . Kinetics and morphological studies of a carbon composite briquette aiming the emergent ironmaking technologies. In: TMS ANNUAL MEETING. YAZAWA INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL AND MATERIALS PROCESSING: PRINCIPLES AND TECHNO-LOGIES. MATERIALS PROCESSING FUNDAMENTALS AND NEW TECHNO-LOGIES, 132., San Diego, 2003. **Proceedings...** Warrendale, MA: TMS, 2003. v.1, p.901-916.
8. PRAKASH,S.;GOSWAMI,M.C.;MAHAPATRA,A.K.S.;GHOSH,K.C; DAS,S.K.;SINHA,A. N; MISHRA,K.K. Morphology and reduction kinetics of fluxed iron ore pellets. **Ironmaking and Steelmaking**, v.27, n.3, p.194-201, Mar. 2000.
9. AGRAWAL,B.B; PRASAD K.K; SARKAR,S.B; RAY H.S. Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking. Part 2: plant trials in rotary kiln. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 28, n. 1, p. 23-26, Jan. 2001.
10. AGRAWAL,B.B; PRASAD K.K; SARKAR,S.B; RAY H.S. Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking. Part 1: laboratory scale development. **Iron-making and Steelmaking**, v. 27, n. 6, p. 421-425, Jun. 2000.