



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015015251-5 A2

(22) Data do Depósito: 24/06/2015

(43) Data da Publicação: 06/02/2018



* B R 1 0 2 0 1 5 0 1 5 2 5 1 A

(54) **Título:** PROCESSO PARA REDUÇÃO DO TEOR DE CLORO EM POEIRAS DE ACIARIA.

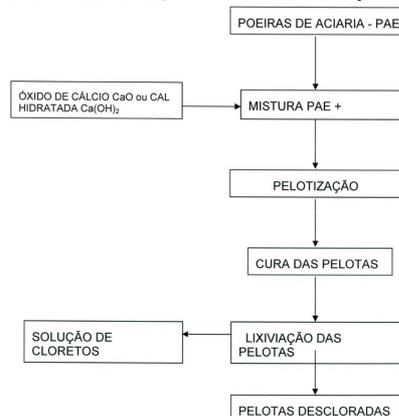
(51) **Int. Cl.:** C22B 3/04; C22B 7/02

(52) **CPC:** C22B 3/04, C22B 7/02

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, GERDAU AÇOS LONGOS S.A.

(72) **Inventor(es):** PEDRO JORGE WALBURGA KEGLEVICH DE BUZIN; REJANE MARIA CANDIOTA TUBINO; ANTONIO CEZAR FARIA VILELA; NESTOR CEZAR HECK

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve um processo para redução do teor de cloro de poeiras de aciaria mediante lixiviação aquosa de pelotas especialmente preparadas. O processo é executado em duas etapas: primeiramente são preparadas as pelotas especiais, com poeiras de aciaria e aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio. Estas pelotas são confeccionadas de modo a possuir resistência a processos de lixiviação aquosos ou com soluções de natureza compatível com a composição das pelotas. Numa segunda etapa, após a confecção das pelotas e cura adequada, estas são submetidas a um processo de lixiviação em leito fixo, mediante aplicação de várias técnicas. O processo de lixiviação pode ser conduzido em vários estágios, obtendo-se uma alta taxa de redução do teor de cloro (acima de 90%), com baixo consumo de solução lixiviante. O produto final são pelotas com teor de cloro reduzido, aptas a serem destinadas a outros processos de reciclagem ou ao coprocessamento, dentre outras aplicações.



PROCESSO PARA REDUÇÃO DO TEOR DE CLORO EM POEIRAS DE ACIARIA

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um processo de conformação e estabilização de poeiras de aciaria, seguido de lixiviação em leito estático, para remover e/ou reduzir o teor de cloro nestas poeiras. O principal objetivo é melhorar a qualidade do resíduo no quesito cloro, reduzindo custos de reciclagem e ampliando as possibilidades de incorporação em outros materiais como, por exemplo, o coprocessamento em indústrias cimenteiras.

Antecedentes da Invenção

[002] A fabricação de aço pelo processo de aciaria elétrica tem como uma de suas características a produção de um resíduo denominado “pó de aciaria elétrica” - PAE. O montante de geração deste resíduo atinge aproximadamente 2% da produção de aço de uma usina, podendo atingir quantidades entre 500 a 1000 toneladas ao mês, dependendo da capacidade da usina. Estas poeiras, apesar de serem majoritariamente constituídas de óxidos de ferro e zinco, constituem um resíduo classificado como perigoso (anexo B da NBR 10.004 (ABNT, 2004), devido à presença de metais como o chumbo, cádmio e cromo.

[003] Em atendimento à legislação, em muitos países os resíduos produzidos pelas usinas siderúrgicas devem ter uma destinação ambientalmente adequada ou prevista em leis ou regulamentos. Devido às características de periculosidade das poeiras de aciaria, esta destinação tanto poderá ser a reciclagem quanto a disposição em ARIPs (Aterros de Resíduos Industriais Perigosos). A destinação para aterros de resíduos, quando permitida, costuma requerer para estes locais elevados níveis de segurança e monitoramento. Muitas vezes é estabelecido um condicionamento prévio ou há corresponsabilidade ambiental dos resíduos a serem confinados em aterros, aumentando os custos e o nível de responsabilidade desta destinação.

[004] A competitividade atual do setor siderúrgico em nível mundial e as maiores exigências ambientais dos processos têm levado a uma busca permanente de alternativas para a gestão sustentável dos resíduos e coprodutos gerados na siderurgia. Considerando a hipótese de reciclagem das

poeiras como destinação, foram desenvolvidos ao longo do tempo vários processos, tanto piro quanto eletro e hidrometalúrgicos. Devido a questões operacionais ou econômicas, muitos destes processos não apresentaram êxito técnico ou comercial e, atualmente, a maioria em operação é de natureza pirometalúrgica. Dentre estes, destaca-se o processo Waelz, que tem aplicação comercial e é responsável por cerca de 80% da reciclagem das poeiras em nível mundial. Uma característica inerente ao processo Waelz é a necessidade de maior escala de produção para sua viabilidade econômica, o que implica em instalações de grande porte. Contudo, usinas periféricas, distantes do ponto de tratamento, têm custos que dificultam a destinação de suas poeiras para este processo.

[005] Por causa disto, a necessidade da destinação adequada das poeiras, evitando-se os aterros, persiste e tem incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de novas alternativas de reciclagem ou incorporação do PAE em outros materiais com escala adequada à produção de cada usina.

[006] Uma dificuldade recorrente dos processos de reciclagem é a presença de cloro nas poeiras. A incorporação destas poeiras em outros materiais ou o coprocessamento em indústria cimenteira também é prejudicada pela presença do cloro. O cloro é também um dos fatores que dificulta a implementação de novos processos de reciclagem das poeiras, incluindo os hidrometalúrgicos. Por esta razão, existe uma tolerância máxima do nível de cloro em cada aplicação.

[007] A principal origem do cloro nas poeiras são as impurezas orgânicas que acompanham a sucata (óleos, tintas, borrachas, PVC, etc.) os quais contêm este elemento na sua composição. Estes materiais sofrem pirólise nas altas temperaturas de fabricação do aço e o cloro que contêm passa na maior parte para as poeiras, na forma de cloretos. Na maioria dos casos, o teor de cloro no PAE varia na faixa entre 2 e 6%, o que está acima da tolerância para destinações do PAE, tal como é coletado (in natura), como por exemplo o coprocessamento (limite de 0,3% de Cl). A concentração de cloro também tem aumentado nos últimos anos principalmente pela perda de qualidade das

sucatas de obsolescência no quesito cloro, as quais apresentam um aumento no teor de impurezas contendo este elemento. O processamento prévio das sucatas ferrosas através de trituração por “Schredder”, seguido de uma classificação e separação, pode promover uma redução destes contaminantes. Entretanto, há limitações técnicas e econômicas para obtenção de níveis satisfatórios de redução de contaminantes de natureza orgânica, os quais contêm o elemento cloro.

[008] Mesmo nos processos pirometalúrgicos tradicionais de reciclagem de poeiras, como o processo Waelz já citado, o cloro existente nas poeiras também causa interferência. Os cloretos volatilizam-se nas temperaturas do processo (~1200° C) e condensam junto ao óxido de zinco bruto gerado por estes processos. Em grande parte dos processos pirometalúrgicos de reciclagem das poeiras, quando há concentrações significativas de cloretos, esta condensação pode causar obstruções ou acúmulo nas regiões mais frias dos reatores ou no setor de condensação do óxido de zinco. Devido a isto, alguns processos como o ESRF – Electric Smelting Reduction Furnace desenvolvido pela JP Steel Plantech do Japão, busca minimizar o problema gerado pela alta concentração de cloretos nas poeiras. Isto é feito através de sistemas especiais de condensação do óxido de zinco, que favorecem a redução do teor de cloro no óxido.

[009] A recuperação final do zinco metálico no processo Waelz, entre outros, é normalmente feita por meio eletrolítico. A técnica mais utilizada é a eletrólise em meio ácido de uma solução de sulfato de zinco com pureza adequada. Esta solução pode ser preparada mediante o ataque com ácido sulfúrico do óxido de zinco gerado nos processos de reciclagem. Entretanto, antes da dissolução ácida do óxido de zinco, ele deve ser previamente lixiviado com água aquecida em pH alcalino para remoção de haletos. A lixiviação aquosa do óxido bruto de zinco é feita em grandes tanques agitados em pelo menos duas etapas, seguido de filtração. A remoção prévia dos cloretos é necessária para se evitar a interferência deletéria destes compostos durante a etapa eletrolítica de recuperação do zinco. Dependendo da concentração de cloretos, esta

interferência pode se manifestar principalmente através de: (i) geração de gás cloro (promove a corrosão das instalações e poluição do ambiente operacional); (ii) ataque químico do cloro ao anodo de chumbo utilizado no processo (o metal passa à solução e impurifica o zinco metálico obtido). Desta forma, a tolerância ao cloro residual para o óxido de zinco do processo Waelz é de 0,1% e para a solução eletrolítica de sulfato geralmente abaixo de 200 mg/L.

[010] Outros métodos de controle ou ajuste do nível tolerável de cloretos nas soluções eletrolíticas de sulfato se baseiam na precipitação do cloro residual sob a forma de cloretos muito pouco solúveis, como o cloreto de prata e o cloreto cuproso. Estes métodos, devido aos custos, são somente adequados para o ajuste final de concentração de cloro nos banhos.

[011] Outra tecnologia desenvolvida para o problema da presença destas impurezas é a obtenção de soluções de sulfato purificadas através de extração por solventes especiais. Esta tecnologia e suas variações tem obtido êxito comercial. Entretanto, custos com os reagentes e com direitos de patente tem restringido sua aplicação a instalações de maior porte. Outra abordagem é a aplicação de tecnologias baseadas na utilização de compostos que já contém cloro, como o processo Ezinex.

[012] Para os demais processos hidrometalúrgicos de reciclagem do PAE, tanto em meio ácido como básico, há necessidade de remoção prévia dos cloretos solúveis já que estes compostos perturbam a etapa posterior de recuperação eletrolítica do zinco, como referido. Nestes processos, a remoção dos cloretos geralmente é feita por meio de lixiviação aquosa direta do PAE, antes do ataque das poeiras com o reagente (ácido ou básico) utilizado para recuperação do zinco. Ressalta-se que, diferentemente dos processos pirometalúrgicos, onde o material a ser lixiviado é somente o óxido de zinco, a lixiviação direta das poeiras implica na movimentação de uma grande quantidade de material.

[013] Outra dificuldade destes processos é que a lixiviação preliminar das poeiras enfrenta questões técnicas originadas pela baixa granulometria das poeiras. Isto causa problemas para a separação líquido/sólido por filtração,

induzindo a uma alta retenção de líquido nos lodos resultantes. Por esta razão, alguns processos hidrometalúrgicos necessitam de equipamentos especiais e com maiores dimensões, podendo também gerar passivos ambientais constituídos de lodos com alta taxa de umidade. Esta maior retenção de líquidos pelas poeiras (entre 50 e 70%) também produz uma grande quantidade de efluentes uma vez que uma maior quantidade de água de lixiviação é necessária para se atingir um nível aceitável de remoção dos cloretos. Este volume maior de água também torna impraticável ou mais onerosa a possível recuperação dos sais dissolvidos (majoritariamente cloretos de sódio e potássio).

[014] Outra possibilidade de destinação ambiental das poeiras de aciaria é o coprocessamento na fabricação de cimento, principalmente aquelas de baixo teor de zinco, cuja reciclagem é menos atrativa. A indústria cimenteira tem tido grande crescimento nos últimos anos, principalmente em países em desenvolvimento, considerando o aumento da demanda para a construção de moradias e obras de infraestrutura. Pela disponibilidade e por ser um processo que opera em altas temperaturas utilizando grande quantidade de matérias-primas, a indústria cimenteira tem se tornado uma possível opção para a destinação de vários tipos de resíduos. No coprocessamento ocorre a incorporação da fração mineral dos resíduos no *clínquer*.

[015] Entretanto, a presença de cloro ou cloretos nos resíduos acima de determinada especificação pode prejudicar ou mesmo inviabilizar a possibilidade de incorporação das poeiras no cimento. Compostos clorados de metais alcalinos provocam a formação de ciclos internos de vaporização e condensação no forno rotativo de fabricação do *clínquer*. Os cloretos vaporizam-se nas regiões mais quentes e se condensam nas mais frias. O cloro também tem um notável poder de mobilização dos metais alcalinos existentes nas demais matérias-primas adicionadas ao processo, formando cloretos voláteis destes metais. Este movimento de materiais, além de provocar um maior dispêndio energético, pode provocar obstruções no equipamento, ocasionando um maior número de paradas da instalação para manutenção.

[016] Níveis elevados de cloro também favorecem a formação de dioxinas, que são poluentes extremamente perigosos e indesejáveis. Como referência, é considerado o limite de concentração de 0,3% de cloro para materiais a serem coprocessados em fornos de fabricação de *clínquer*. Contudo, se verifica que a concentração média de cloro nas poeiras (entre 2 e 6%) está bem acima do nível de tolerância, inviabilizando o coprocessamento direto destas poeiras.

[017] Pelo anteriormente exposto, verifica-se que tanto processos de reciclagem como o coprocessamento, poderão ser beneficiados ou viabilizados por uma tecnologia que promova a redução dos níveis de cloro das poeiras aos padrões de aceitação dos processos. Com este objetivo vários estudos, tanto de processos de lixiviação aquosa quanto de propostas pirometalúrgicas (baseadas na volatilidade dos cloretos existentes em altas temperaturas), já foram realizados.

[018] Estes estudos mostram que grandes quantidades de água são necessárias, em razões entre 3:1 e 4:1 (água de lixiviação: poeiras), respectivamente, para serem atingidos razoáveis níveis de redução no teor de cloro, por lixiviação direta das poeiras (Bruckard et al. Water Leaching and Magnetic Separation for Decreasing the Chloride Level and Upgrading the Zinc Content of EAF Steelmaking Baghouse Dusts. International Journal of Mineral Processing n° 75, pp 1-20, 2005) e XIA, D.K. e PICKLES, C.A. Caustic Roasting and Leaching of Electric Arc Furnace Dust. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 38, n° 3 pp 175-186, 1999. Este grande consumo de água de lixiviação é devido tanto ao volume necessário para “fluidificar” o resíduo quanto ao que fica retido pelas poeiras ao final da lixiviação.

[019] A patente US 5912402 A – “Leaching Dust with water for Chloride and Filtration, Reaction With Nitric Acid, Precipitation of Iron and Demetallization”, de 1999, num processo similar, propõe como operação preliminar uma lixiviação convencional das poeiras (*in natura*) para redução do teor de cloro (é referida uma eficiência de remoção de cloro na faixa de 90%). Num exemplo da mesma patente, há referência ao consumo de água de lixiviação na proporção de 5:1 (água de lixiviação:PAE), mais um volume não informado de água de

relavagem para atingir a eficiência de remoção de cloro citada.

[020] O Requerimento WO 2011060505 A1 “Method of Processing Metallurgical Waste Powder” sugere um processo de lixiviação mecânica de grânulos de poeiras metalúrgicas, em especial o PAE, confeccionadas com aglomerantes diversos, dentre eles, o cimento. O processo de lixiviação aquosa destes grânulos é efetuado através de um sistema mecânico com mecanismo de rosca sem fim, contínuo e em contracorrente, movimentando estes granulados através da água. Esta movimentação, entretanto, provoca a fragmentação de parte significativa dos aglomerados, (entre 30 e 40% abaixo de 2mm), conforme exemplo apresentado no requerimento citado, turvando a solução pelos materiais em suspensão. A eficiência da redução do teor de cloro é reportada na faixa de 80%; no entanto, no citado requerimento, a eficiência da remoção de cloro oscila em função do conteúdo de cloro já existente na solução (proveniente da lixiviação de lotes anteriores), sugerindo inconstância e falta de controle das taxas de remoção e na gestão das soluções de processo.

[021] Nos dias de hoje, o custo ambiental decorrente dos processos de tratamento de resíduos (tratamento de efluentes, geração de emissões, resíduos de processo, consumo energético, etc.) é fator importante para sua viabilidade técnica e econômica – como norma geral, os processos de tratamento de resíduos não podem causar um impacto ambiental maior do que os já causados pelos processos produtivos. A lixiviação convencional das poeiras, conforme descrito nos casos anteriores, não só necessita grandes quantidades de água para o processo como gera grandes volumes de efluentes salinos que necessitam de tratamento, o que vai de encontro com a ideia de sustentabilidade ambiental.

[022] Grande quantidade de materiais em baixa granulometria em suspensão nas soluções de trabalho (conforme o requerimento WO 2011060505 A1) também geram quantidades maiores de lodos no tratamento destas águas residuais do processo de lixiviação, além como os passivos ambientais associados. Materiais de baixa granulometria como o PAE quando lixiviados

têm também maior dificuldade de filtração, devido à obstrução dos poros dos filtros e da lenta passagem da água na massa de material. Há também retenção de quantidades maiores de solução lixiviante. Por esta razão, materiais em baixa granulometria requerem equipamentos especiais de filtração, como filtros à vácuo ou do tipo prensa e uma cuidadosa gestão dos efluentes.

[023] Mesmo considerando-se o êxito da remoção prévia dos cloretos por lixiviação convencional, a destinação posterior das poeiras a processos pirometalúrgicos ou coprocessamento requer a secagem do material lixiviado; devido à formação de lodos, há necessidade de equipamentos especiais e dispêndio de energia para a secagem ou redução do teor de umidade. Na regra geral quanto mais fino for o material a ser lixiviado, maior será a retenção de umidade (formação de lodo). No caso de destinação para processos hidrometalúrgicos, a alta retenção de líquido no material lixiviado também provocará a diluição dos agentes químicos posteriormente adicionados.

[024] Por estes motivos outra proposta sugere a utilização de solventes orgânicos como alcoóis, em misturas com água, para efetuar a lixiviação dos cloretos existentes nas poeiras. Segundo a pesquisa, estes solventes seriam mais facilmente separáveis das poeiras. (Jeong Gun Yoo et al. Separation of Chlorides from EAF Dust. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 10, n° 6, p 894-898, 2004). Uma deficiência desta proposta é a necessidade de recuperação dos solventes orgânicos utilizados em instalações próprias, bem como a perda parcial de solventes.

[025] Outra técnica empregada para a redução de cloretos em poeiras de aciaria pode também ser visualizado na patente EP1878806B1, de 2013 - Alkaline electro-hydrometallurgical process for Zn extraction from electric arc furnace dust. A patente citada aborda processo hidrometalúrgico de recuperação de zinco em meio fortemente alcalino (NaOH), relacionando patentes anteriores, onde há uma lixiviação prévia para remoção de cloretos e sulfatos e recuperação da água de lixiviação por evaporação. A partir da evaporação das soluções, os sais (cloretos) são eliminados por cristalização.

Esta patente aborda como inovação o uso intensivo da evaporação e secagem de lodos para evitar a geração de efluentes e efetuar a recuperação de água. Uma Tabela, de nº 7, da mesma Patente mostra um balanço de águas onde se verifica uma movimentação hídrica total de cerca de 43 vezes a massa de poeira de aciaria tratada, incluindo águas de refrigeração recirculadas. No processo citado, há um conseqüente uso intensivo de energia e de equipamentos (evaporadores, secadores, etc.) como forma de solucionar o problema do consumo de água e gestão de efluentes, tanto para evaporação das soluções quanto para a secagem dos lodos.

[026] Pelo anteriormente exposto verifica-se que a lixiviação direta das poeiras encontra dificuldades na separação líquido/sólido, gerando lodos com alto teor de umidade, cuja secagem é difícil e onerosa. A lixiviação direta das poeiras além de gerar grandes quantidades de efluentes, que necessitam de tratamento, também faz uso de grandes quantidades de água, cuja gestão é complexa. Processos com movimentação mecânica de aglomerados ou lodos também geram finos e/ou dispêndio maior de energia e equipamentos especiais para a movimentação do material. Materiais em baixa granulometria e úmidos também possuem logística mais complexa e onerosa. Por último, os líquidos retidos em lodos prejudicam tratamentos hidrometalúrgicos posteriores.

[027] Finalmente, outros pesquisadores propõem métodos pirometalúrgicos para a remoção dos cloretos, em razão de sua volatilidade em temperaturas acima de 600° C (Wei-Shen Chen *et al.* Removal of chloride from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 190, pp 639-644, 2011). Contudo, os processos pirometalúrgicos de redução do teor de cloro, apesar de teórica ou tecnicamente viáveis, são de alto custo, o que inibe a sua implementação.

[028] O coprocessamento das poeiras em indústria cimenteira, como já referido, se apresenta como uma possibilidade importante de destinação final destas poeiras que está sendo inibida em vista do elevado teor de cloro destes resíduos. Processos convencionais de lixiviação têm enfrentado sérias

dificuldades técnicas e econômicas para a redução do teor de cloro. Processos pirometalúrgicos de redução de cloro ainda permanecem na esfera teórica.

[029] Por isto, o processo proposto na presente invenção se apresenta como uma solução técnica, economicamente viável e de menor impacto ambiental para solucionar o problema da redução do teor de cloro das poeiras de aciaria e viabilizar o coprocessamento nas cimenteiras – dentre outras destinações.

Sumário da Invenção

[030] A presente invenção é um processo de condicionamento das poeiras, seguido de sua lixiviação preferencialmente em leito fixo, priorizando a movimentação de fluido ao invés de material sólido.

[031] É um objeto da presente invenção, um processo para redução do teor de cloro de resíduos, mais especificamente em poeira de aciaria.

[032] Em uma realização preferencial, o processo ocorre em duas etapas:

1^a) preparação de pelotas resistentes ao processo de lixiviação com aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio, na proporção entre 0,5 e 15% *b.s.*

2^a) é constituída de uma etapa de lixiviação, após cura das pelotas, para redução do teor de cloro.

[033] Em uma realização preferencial, o processo realiza a conformação das poeiras de aciaria na forma de pelotas.

[034] Em uma realização preferencial, as pelotas tem a propriedade de reter baixas quantidades de água ou solução lixiviante, em faixas que variam de 16 até 25%.

[035] Em uma realização preferencial, o presente invento se destina ao condicionamento e redução do teor de cloro de poeiras provenientes de processos siderúrgicos, podendo ser aplicado a poeiras provenientes de outros processos metalúrgicos, com características de baixa granulometria, condicionada à compatibilidade com o agente aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio e com o processo de lixiviação proposto.

Descrição das Figuras

Figura 1: fluxograma mostrando as etapas do processo

Figura 2: diagrama mostrando uma das opções possíveis para sequência de operações do processo de redução do teor de cloro nas poeiras:

- 1) entrada de PAE + aglomerante + água
- 2) pelletização da mistura PAE + aglomerante
- 3) pelotas de PAE descarregadas em contêiner
- 4) adição de água ou solução lixiviante
- 5) drenagem da solução lixiviante com sais dissolvidos
- 6) descarregamento e secagem do PAE com teor reduzido de cloro
- 7) possíveis destinações do PAE desclorado: processos de reciclagem, coprocessamento em indústria cimenteira ou incorporação em outros materiais

Descrição Detalhada da Invenção

[036] A presente invenção descreve um processo de condicionamento das poeiras, seguido de sua lixiviação preferencialmente em leito fixo, priorizando a movimentação de fluido ao invés de material sólido, cujo objetivo principal é a redução do teor de cloro do resíduo. A redução dos níveis de cloro das poeiras de aciaria é um fator de grande importância para a aplicação posterior em vários processos de reciclagem destas poeiras e como forma de viabilizar o coprocessamento deste resíduo, conforme anteriormente exposto. O presente invento objetiva obter o benefício da redução do teor de cloro das poeiras, porém com vantagens técnicas e econômicas expressivas em comparação com procedimentos tradicionais de lixiviação de materiais com baixa granulometria.

[037] O processo proposto na presente invenção promove inicialmente a conformação das poeiras de aciaria na forma de pelotas especiais, confeccionadas em equipamento convencional de pelletização (disco ou cilindro pelletizador). A qualidade de resistência físico-química das pelotas à ação da água ou de soluções é obtida mediante a adição de um ligante à base de óxido

ou hidróxido de cálcio, de baixo custo, tornando-as estáveis e aptas, após cura, a serem submetidas a um subseqüente procedimento de lixiviação aquosa ou com soluções compatíveis com a constituição das pelotas.

[038] A conformação, na forma de pelotas das poeiras de aciaria, como proposto pela presente invenção, difere de uma simples pelletização convencional de PAE e água. Isto é muitas vezes feito com objetivo de transporte do resíduo. Pelotas assim obtidas não têm as características de resistência à ação de água e soluções como requerido por esta invenção. No processo aqui proposto as pelotas permanecem íntegras antes e após a lixiviação; não há geração significativa de lodos com elevada retenção de líquido, ou material fragmentado de baixa granulometria (menor que 0,5mm), o que é uma vantagem comparativa significativa em comparação aos processos tradicionais, sugeridos por outras patentes ou pela literatura para a redução do teor de cloro das poeiras. A conformação das poeiras na forma de pelotas estáveis também facilita o fluxo de água ou solução lixiviante nos espaços vazios entre as pelotas, situação que não ocorre na lixiviação direta das poeiras.

[039] A estabilidade físico-química das pelotas preparadas como se indica na presente invenção, e os processos de lixiviação sugeridos impedem que a ação da água ou solução de lixiviação "fluidifique" o material. Através deste efeito, as quantidades de líquidos retidos no resíduo se situam em valores muito abaixo daqueles comumente encontrados na lixiviação convencional das poeiras (na faixa entre 50 e 70%), onde há a formação de lodos. As pelotas especiais, conforme proposto na presente invenção, apresentam a propriedade de reter baixas quantidades de água ou solução lixiviante, mesmo durante o processo de lixiviação, situando-se na faixa de até 25%. Imediatamente após o processo de lixiviação, a retenção de líquido reduz-se para a faixa entre 18 e 22% e, após escoamento de 24 horas, para faixa entre 16 a 20%. Estas propriedades permitem altas taxas de redução do teor de cloro (acima de 90%) existente no resíduo, mediante lixiviação, com volume total de água ou solução lixiviante bem menor do que em outros processos, conforme adiante descrito.

[040] Os sais solúveis (cloretos) transferem-se das pelotas para a solução lixiviante através de fenômenos de transferência de massa, o que ocorre principalmente através dos poros existentes nas pelotas, originados pela adição do ligante e pelo ajuste do processo de conformação e cura. Subsidiariamente, outras espécies químicas poderão se transferir para a fase aquosa, especialmente no caso de utilização de soluções lixiviantes apropriadas.

[041] A conformação das poeiras de aciaria na forma de pelotas próprias para a lixiviação permite também a utilização de equipamentos simples para a lixiviação, como tanques, contêineres ou mesmo a granel. Também pode ser utilizado sistema de lixiviação em pilhas, semelhante a processos utilizados em minérios. Os sistemas de lixiviação a serem aplicados podem tanto ser por submersão completa das pelotas em água ou solução lixiviante como em sistemas por aspersão destas soluções sobre as pelotas.

[042] Considerando as características da presente invenção, verifica-se que é aplicável tanto em poeiras provenientes de aciaria (aciaria elétrica e aciaria por sopro de oxigênio) quanto em poeiras provenientes de outros processos metalúrgicos, com características de baixa granulometria, condicionada à compatibilidade com o agente aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio e com o processo de lixiviação proposto.

[043] Tendo em vista propriedades específicas das pelotas preparadas com o ligante à base de óxido ou hidróxido de cálcio, a aplicação de sistemas de aspersão, aliado à propriedade de baixa retenção de líquidos, também possibilita a lixiviação com volumes menores de solução lixiviante. Através disto, possibilita-se a obtendo-se de lixiviados concentrados, com elevado teor de sais dissolvidos, favoráveis a procedimentos posteriores que visem a recuperação destes sais. Sob o ponto de vista ambiental, esta é uma vantagem considerável, uma vez que utiliza menores quantidades de água, podendo ser gerado um coproduto, constituído de uma mistura de cloretos de sódio e potássio majoritariamente. Pelas suas características, esta invenção apresenta também a vantagem de dispensar a utilização de tanques agitados e

equipamentos de filtração, tal como filtros-prensa e outros, os quais são utilizados em outros processos. Estas particularidades reduzem substancialmente tanto os custos do processo como das instalações, representando vantagem em relação aos procedimentos convencionais.

[044] As pelotas preparadas de acordo com a presente invenção permitem a utilização de água proveniente do abastecimento público, reuso de águas, águas industriais, soluções de sais, ácidos ou bases compatíveis com a composição das pelotas de poeiras de aciaria e no intervalo de temperatura desde a ambiente até 90° C. Pelas características do processo de lixiviação proposto, estas soluções tanto podem ser aplicadas conjuntamente com o processo de redução do teor de cloro quanto intercaladas, ou em estágios de lixiviação sequenciais.

[045] O objetivo secundário neste caso é efetuar a recuperação, redução ou ajuste de outros parâmetros das pelotas que contêm as poeiras. Estas adequações na composição final do resíduo ou com objetivo de recuperação de outros materiais ou favorecendo destinações posteriores específicas, poderão ser feitas utilizando a mesma "plataforma pelota", preparada como aqui é descrito. A adição do ligante para a confecção das pelotas, à base de óxido ou hidróxido de cálcio, também traz benefícios para inclusão posterior das poeiras em processos siderúrgicos, coprocessamento e processos de reciclagem pirometalúrgicos uma vez que o ligante utilizado favorece a formação de escórias.

[046] Outra característica das pelotas confeccionadas com as poeiras e o ligante à base de óxido ou hidróxido de cálcio é a sua facilidade de secagem após o processo de lixiviação. Tanto em razão de sua menor retenção de umidade como em função de sua geometria, a circulação de ar ou de gases aquecidos através do leito de pelotas lixiviadas é facilitada. Estas pelotas podem também ser secas sem necessidade de equipamentos especiais como aqueles utilizados para desidratação de lodos. Com isto, as pelotas podem ter sua secagem acelerada através da montagem de um sistema simples de circulação de ar, em temperatura ambiente ou aquecido, através de um sistema

de distribuição, posicionado preferencialmente na base de um leito de pelotas. Esta operação pode ser efetuada no mesmo contêiner ou tanque, após a lixiviação, sem a movimentação do material. A simples secagem natural em pilhas já pode reduzir o teor de umidade residual para valores próximos de 10 a 13%, em prazo de uma a três semanas, após a lixiviação, dependendo das condições climáticas e de armazenamento.

[047] A secagem ou redução do teor de umidade é um fator de aceitabilidade importante para processos de reciclagem pirometalúrgicos ou mesmo para o coprocessamento, cujo teor máximo de aceitação é de 20%. A presença de umidade nestes processos é negativa tanto em função do dispêndio energético como referente a fatores de segurança. Nos processos hidrometalúrgicos, a alta umidade residual promove a diluição de soluções reagentes, o que também afeta negativamente os processos. Portanto, a facilidade de redução de umidade com baixo custo é uma vantagem que a presente invenção apresenta em relação aos processos convencionais, já que é fator técnico e econômico importante para a viabilidade de processos aplicados posteriormente às pelotas.

[048] A quantidade de ligante à base de óxido ou hidróxido de cálcio eficiente na estabilização das poeiras na forma de pelotas resistentes à lixiviação é a partir de 0,5% de adição, podendo ser feita com teores maiores (faixa entre 0,5 a 15%). Maiores teores de óxido de cálcio ou hidróxido conferem melhores propriedades de resistência mecânica às pelotas, sendo mais significativo em adições a partir de 3%, mesmo nas pelotas já lixiviadas. Esta maior resistência e a conformação das poeiras na forma de pelotas, é também um fator relevante tanto para o transporte como no manuseio ou incorporação posterior em outros processos. Por esta razão, o processo de lixiviação e suas variantes, é executado com as pelotas posicionadas preferentemente em um leito fixo, buscando assim manter a integridade das pelotas com pequenas quantidades de ligante. As quantidades de finos (granulometria < 0,5mm) geradas no processo encontram-se na faixa entre 0,5 e 2% na operação normal. Esta pequena quantidade de finos é um fator de redução de custos importante no

manuseio, manutenção de bombas, na retenção de líquido (perdas de solução) e na gestão ambiental.

[049] Caso seja utilizado óxido de cálcio como ligante, este deve estar em baixa granulometria, compatível com a pelotização e com teores de cálcio superiores aos de magnésio. Caso seja utilizado hidróxido de cálcio (cal hidratada comercial), as melhores qualidade das pelotas são obtidas com *cales* da classificação CH I e CH II, as quais apresentam maior teor de cálcio e menor de magnésio, além de boas propriedades ligantes.

[050] *Cales* de menor qualidade requerem quantidades acima da mínima (0,5%) para a manutenção satisfatória das propriedades das pelotas. É recomendado ensaiar-se os lotes de cal a ser utilizado previamente em função das propriedades requeridas à sequência de operações planejada.

[051] Outra característica destas pelotas é a capacidade de resistir à variações na temperatura das soluções de lixiviação. Ensaio demonstraram que após a cura adequada, as pelotas podem ser submetidas a soluções aquosas lixiviantes em temperaturas desde a ambiente até 90° C. Porém, caso o objetivo seja apenas a redução do teor de cloro, a lixiviação pode ser feita em temperatura ambiente com eficiência somente um pouco menor do que em temperaturas mais altas. Isto é devido à pequena diferença de solubilidade dos cloretos de sódio e potássio com a variação de temperatura.

[052] O processo proposto pela presente invenção é constituído de duas etapas principais:

1^a) refere-se à operação de preparação e conformação das poeiras de aciaria na forma de pelotas resistentes a um processo de lixiviação aquosa ou com soluções de ácidos, bases ou sais compatíveis com o ligante à base de óxido ou hidróxido de cálcio

2^a) é efetuada após a cura e o armazenamento ou disposição das pelotas em local adequado, refere-se à operação em si de lixiviação e suas variações, conforme adiante descrito

1 - Etapa de preparação das pelotas de poeiras e aglomerante

[053] Nesta etapa são confeccionadas as pelotas com as poeiras de aciaria e

o aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio. O equipamento utilizado para a pelletização pode ser um pelletizador convencional à disco, não excluindo outras formas de pelletização (cilindro, tambor, etc.). A pelletização é executada preferencialmente na temperatura ambiente. Existem três formas principais de se efetuar a confecção das pelotas de poeiras com o aglomerante. A primeira delas prevê a mistura prévia, à seco, das poeiras com o aglomerante em equipamentos misturadores, direcionando a mistura seca para o equipamento pelletizador, onde recebe água para a operação de pelletização.

[054] A segunda forma de se efetuar a pelletização é intercalar um dosador para o aglomerante, diretamente na linha de alimentação das poeiras. Nas usinas siderúrgicas que operam com a aciaria elétrica, ou onde há geração de finos que necessitam ser coletados, existem sistemas de despoeiramento, geralmente à seco, cuja função é retirar as poeiras do fluxo de gases dos processos, armazenando-as em silos. A pelletizadora pode ser instalada em local adequado, próximo a estes silos, e a corrente alimentadora de PAE, originária destes silos, pode ser dosada e misturada continuamente com o aglomerante, através de equipamento especial, imediatamente antes da pelletização.

[055] A terceira forma de se pelletizar as poeiras é através da introdução do aglomerante na forma de uma suspensão junto com a água de pelletização. Neste sistema as poeiras saem diretamente do silo de armazenamento e são direcionadas à pelletizadora. Simultaneamente adiciona-se a água de pelletização contendo o ligante necessário à estabilização das pelotas. Neste sistema a cal hidratada deve ser de boa qualidade (CH I ou CH II, como mínimo) para a obtenção de pelotas satisfatórias.

[056] O volume de água utilizada em cada técnica de pelletização anteriormente citada poderá variar amplamente em função de características particulares de cada poeira, das *cales* utilizadas, e da qualidade e tipo das pelotas obtidas, ficando em geral na faixa entre 12 e 25% em *b.s.* da massa a ser pelletizada. O teor de aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio a

ser utilizado para conferir as propriedades desejadas para as pelotas pode variar entre 0,5 a 15%, conforme referido.

[057] As diferentes modalidades de preparação das pelotas com as poeiras e aglomerante à base de cálcio, anteriormente citadas, além de ajustes normais do processo, possibilitam a elaboração de pelotas com conformação, propriedades, resistência e porosidade variável. Esta possibilidade de ajuste permite tanto a preparação de pelotas adequadas à técnica de lixiviação a ser utilizada quanto para as aplicações pós-lixiviação (reciclagem, coprocessamento, incorporação, retorno ao processo siderúrgico).

[058] Por exemplo, a construção de uma pelota com superfície externa lisa, e baixa rugosidade, possibilita um escoamento mais rápido das soluções de processo, reduzindo também a quantidade de solução aderida por capilaridade. A variação das dimensões das pelotas e da porosidade permite também que se possa interferir na densidade do leito de pelotas e no mecanismo de lixiviação; assim é possível reter mais ou menos volume de solução ou alterar o tempo de equilíbrio para extração dos compostos salinos. Estes fatores têm influência no tempo de secagem (natural ou forçada), no volume e no controle das concentrações das soluções de trabalho e na taxa de remoção de cloro ou outras substâncias em função do volume, qualidade e condições da solução lixiviante empregada. Por estas razões, o tamanho das pelotas a serem lixiviadas pode variar entre 4 e 12 mm.

[059] As pelotas que saem do pelletizador podem ser coletadas diretamente no contêiner onde serão lixiviadas. Neste caso os contêineres deverão ser transportáveis e especialmente adaptados para o processo, podendo também dispor de sistema distribuidor de ar para aceleração da secagem. Isto é possível graças à relativa rapidez da operação de lixiviação, conforme adiante descrito. Alternativamente as pelotas podem ser coletadas em contêineres simples ou "*big bags*" para o seu transporte ao local da lixiviação, retornando o contêiner para coleta de novo lote de pelotas para lixiviação.

[060] Após a pelletização é aconselhável se aguardar um período de cura de pelo menos quatro a sete dias, dependendo das condições climáticas, antes de

se proceder com a lixiviação. Um tempo maior de cura (acima de sete dias) reduz a geração de finos e melhora a resistência mecânica das pelotas.

2 - Etapa de lixiviação das pelotas de poeiras e aglomerante

[061] A lixiviação aquosa das pelotas poderá ser efetuada através de duas técnicas principais: lixiviação em contêiner ou em pilhas e no modo de imersão ou aspersão. No caso de lixiviação em contêiner, tendo-se aguardado o período de cura adequado, pode-se efetuar a lixiviação tanto por imersão quanto por aspersão. Na lixiviação por imersão, água ou solução adequada, conforme anteriormente exposto, é adicionada às pelotas colocadas no contêiner, numa quantidade suficiente para cobri-las totalmente. Após se aguardar um tempo satisfatório, geralmente uma hora, se estabelecerá o equilíbrio entre as concentrações de sais no interior das pelotas e no seio da solução lixiviante, que pode então ser extraída.

[062] Durante o tempo necessário para alcançar o equilíbrio e estabilização da concentração de sais na solução lixiviante, é recomendada a recirculação uma ou mais vezes desta solução para uma maior eficiência na transferência de massa. Após a estabilização da concentração de cloretos, a qual pode ser monitorada por ensaios analíticos, a solução é drenada e descartada para o sistema de tratamento de efluentes ou reutilizada caso a concentração de sais seja baixa. A movimentação de apenas líquidos no processo de lixiviação também é uma vantagem em relação a processos onde materiais sólidos também devem ser movimentados.

[063] Normalmente é necessário mais de um estágio de extração para se atingir um nível de redução de cloro adequado. Cada estágio de extração é representado pela adição de uma nova solução lixiviante, cuja dinâmica é projetada e calculada para cada caso específico, sempre visando atingir o nível de remoção de cloro requerido. O número total de estágios de extração é determinado tanto pela concentração inicial de cloro nas pelotas quanto pelo nível de remoção desejado, o qual pode ser bastante elevado, atingindo taxas de remoção na faixa de 95 a 98% ou mais. Ensaios efetuados mostraram que pelo sistema proposto são possíveis remoções de cloro acima de 90% com

utilização de um volume total de água ou solução lixiviante (nos vários estágios de extração) dentro de uma relação água ou solução lixiviante: massa de pelotas entre 1:1 e 2:1. Geralmente o tempo total de processamento de um lote por imersão pode variar entre 8 a 24 horas, incluindo a secagem.

[064] No modo de lixiviação por aspersão, as pelotas posicionadas no contêiner ou mesmo em pilhas a granel, são submetidas a um volume controlado de solução lixiviante que é aspergida igualmente sobre a superfície das pelotas. Neste processo há a entrada e saída contínua de solução na massa de pelotas sob lixiviação. Isto significa que é utilizada uma quantidade menor de água ou solução do que a necessária para a imersão completa, possibilitando a geração de lixívia concentrada. Como a penetração da solução na massa de pelotas é facilitada pelo formato aproximadamente esférico das pelotas e pelos espaços entre elas, é rapidamente drenada e sai pela base da pilha ou contêiner, sendo coletada e armazenada em um pequeno depósito auxiliar. Na sequência ou continuamente, a solução é recirculada no lote de pelotas que está sendo lixiviado. O ponto de equilíbrio, onde não há mais aumento significativo da concentração de cloro na solução, é verificado mediante ensaios expedidos de teor de cloro.

[065] Após o equilíbrio ser atingido, a solução é descartada e enviada ao sistema de tratamento de efluentes e, caso seja concentrada ou tenha compostos de interesse, pode ser alternativamente encaminhada para instalações que recuperem os sais dissolvidos ou outras espécies químicas. No caso de utilização de contêineres, a lixiviação por aspersão poderá ser complementada por lixiviação por imersão, alternada ou sucessivamente. Para a lixiviação em pilhas, após o deslocamento das pelotas a um local preparado de forma apropriada, somente é possível a aplicação de lixiviação por aspersão, sendo as soluções percoladas coletadas na base das pilhas, em arranjo adequado.

Reivindicações

1. PROCESSO PARA REDUÇÃO DE TEOR DE CLORO EM POEIRAS DE ACIARIA **caracterizado por** utilizar método de lixiviação controlada, com água ou solução lixiviante específica, de pelotas previamente confeccionadas com poeiras de aciaria e aglomerante, as quais exibem resistências física e química apropriadas para suportar de forma íntegra o processo de lixiviação
2. PROCESSO PARA REDUÇÃO DO TEOR DE CLORO EM POEIRAS DE ACIARIA de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** se desenvolver em duas etapas:
 - 1^a) preparação de pelotas resistentes ao processo de lixiviação com aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio, na proporção entre 0,5 e 15% *b.s.*
 - 2^a) constituição de uma etapa de lixiviação, após cura das pelotas, para redução do teor de cloro
3. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** possibilitar a confecção em temperatura ambiente de pelotas resistentes ao processo de lixiviação, a partir de poeiras de aciaria e aglomerante, por três técnicas distintas:
 - i) pré-mistura de poeiras e aglomerante antes da pelotização
 - ii) através de dosador de aglomerante direta e continuamente na linha de alimentação do silo de poeira ao pelotizador
 - iii) introdução do aglomerante sob forma de suspensão em água, em conjunto com a poeira, diretamente no equipamento pelotizador
4. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** possibilitar, mediante ajuste de parâmetros da pelotização (técnica empregada, percentagem de aglomerante, teor de umidade, tempo de residência no aglomerador, tamanho e forma da pelota), a produção de pelotas customizadas, com propriedades específicas, tanto para o processo de lixiviação quanto para aplicações pós-lixiviação (reciclagem, coprocessamento, incorporação, retorno ao processo siderúrgico)
5. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** possibilitar, a execução da etapa de lixiviação em um ou mais estágios, tanto

por imersão quanto por aspersão das pelotas com água ou solução lixiviante específica

6. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 4 **caracterizado por** executar a etapa de lixiviação tanto com utilização de água de abastecimento público quanto por reuso de águas, águas industriais, soluções de sais, ácidos ou bases compatíveis com a composição das pelotas de poeiras de aciaria e no intervalo de temperatura desde a ambiente até 90° C

7. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** executar a etapa de lixiviação com as pelotas posicionadas preferencialmente em leito fixo, podendo ser executado com as pelotas no interior de contêineres, tanques, big bags ou à granel, através da técnica de lixiviação em pilha

8. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** produzir pelotas que se mantêm íntegras, com baixa geração de finos (granulometria < 0,5mm) durante o processo de lixiviação

9. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** produzir pelotas de poeiras com propriedades de baixa retenção de água ou soluções durante a etapa de lixiviação, de até 25% da massa total das pelotas, reduzindo-se após drenagem simples para valores entre 16 e 20%

10. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** possibilitar a secagem das pelotas no mesmo contêiner da lixiviação, mediante arranjo de distribuição de ar em temperatura ambiente ou aquecido posicionado preferencialmente na base do leito de pelotas

11. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 5, **caracterizado por** possibilitar, segundo a técnica de lixiviação empregada, a geração direta de soluções lixiviadas com elevado teor de sais dissolvidos, favorecendo a recuperação destes compostos por processos posteriores

12. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 6, **caracterizado por** possibilitar, baseado na "plataforma pelota", previamente construída, a recuperação, ajuste ou redução de outros parâmetros ou espécies químicas, mediante a lixiviação com soluções específicas, em separado ou em conjunto com a redução de cloro, em estágios subsequentes ou intercalados

13. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1, 2 e 12, **caracterizado por** possibilitar a obtenção de altas taxas de remoção de cloro (acima de 90%) com baixa relação entre volume de solução lixiviante e massa de pelotas (entre 1:1 e 2:1)

14. PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** ser aplicável tanto em poeiras provenientes de aciaria (aciaria elétrica e aciaria por sopro de oxigênio) quanto em poeiras provenientes de outros processos metalúrgicos, com características de baixa granulometria, condicionada à compatibilidade com o agente aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio e com o processo de lixiviação

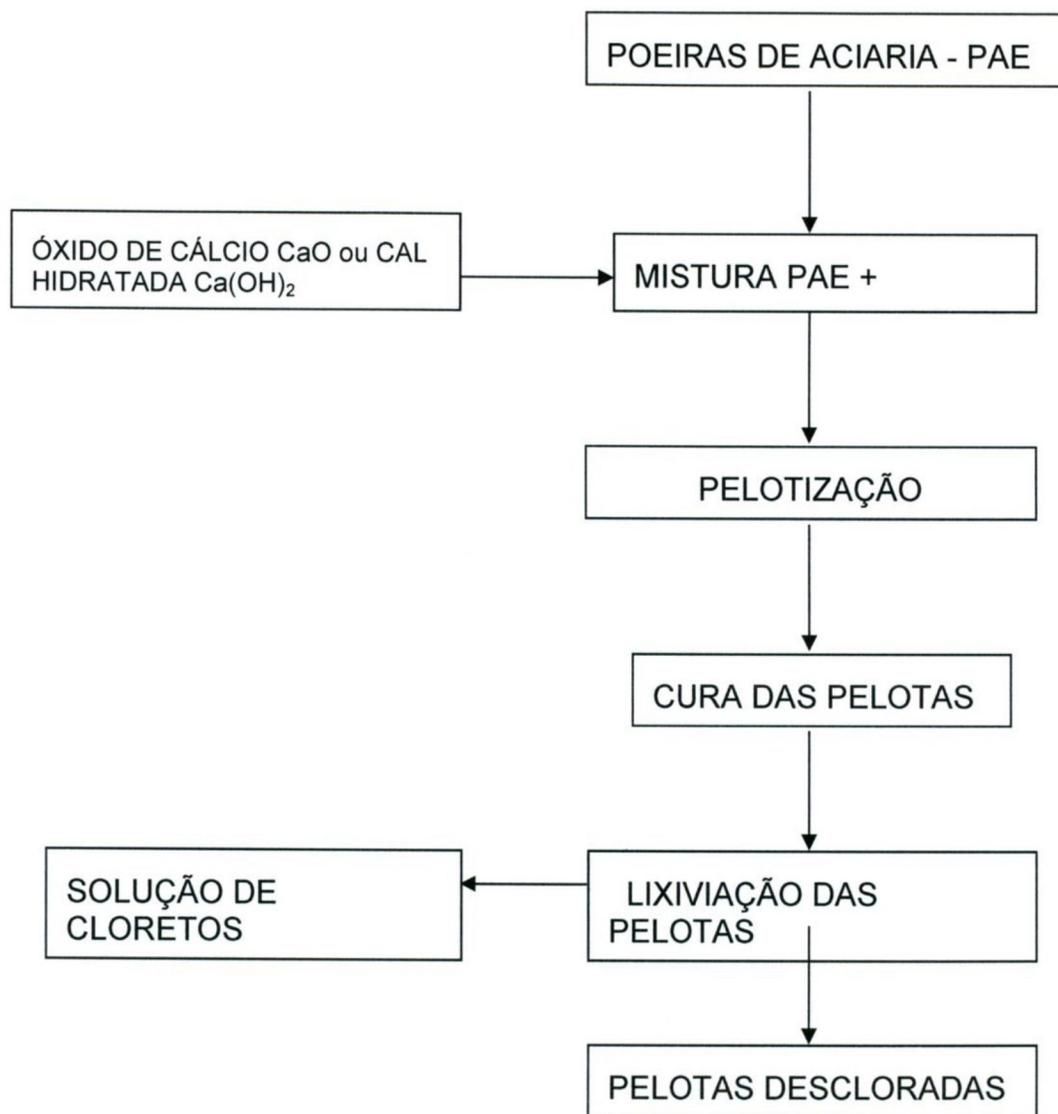
Figuras

Figura 1

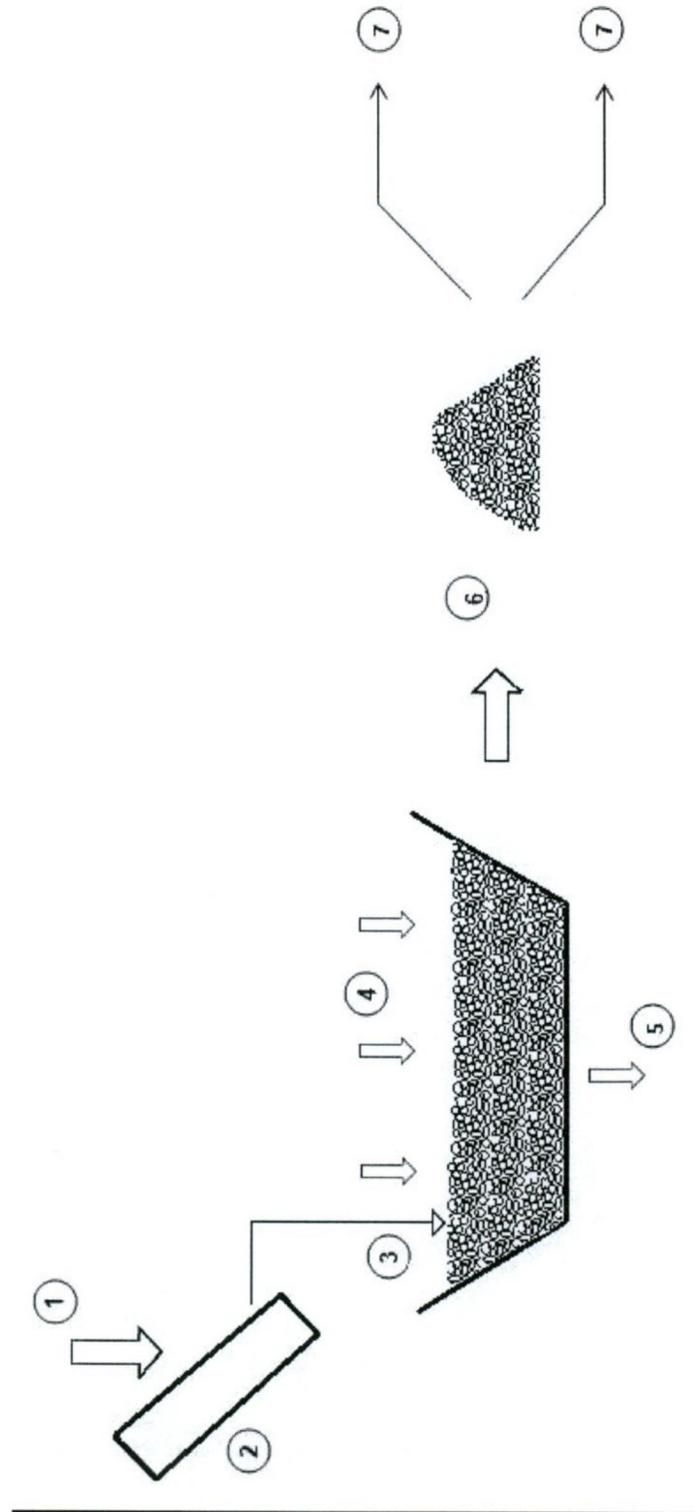


Figura 2

Resumo

PROCESSO PARA REDUÇÃO DO TEOR DE CLORO EM POEIRAS DE ACIARIA

A presente invenção descreve um processo para redução do teor de cloro de poeiras de aciaria mediante lixiviação aquosa de pelotas especialmente preparadas. O processo é executado em duas etapas: primeiramente são preparadas as pelotas especiais, com poeiras de aciaria e aglomerante à base de óxido ou hidróxido de cálcio. Estas pelotas são confeccionadas de modo a possuir resistência a processos de lixiviação aquosos ou com soluções de natureza compatível com a composição das pelotas. Numa segunda etapa, após a confecção das pelotas e cura adequada, estas são submetidas a um processo de lixiviação em leito fixo, mediante aplicação de várias técnicas. O processo de lixiviação pode ser conduzido em vários estágios, obtendo-se uma alta taxa de redução do teor de cloro (acima de 90%), com baixo consumo de solução lixiviante. O produto final são pelotas com teor de cloro reduzido, aptas a serem destinadas a outros processos de reciclagem ou ao coprocessamento, dentre outras aplicações.