

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M**

DANIELE PERONDI

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DO RESÍDUO DO TRITURADOR DE
SUCATA (RTS) DE UMA SIDERÚRGICA**

Porto Alegre
2017

DANIELE PERONDI

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DO RESÍDUO DO TRITURADOR DE
SUCATA (RTS) DE UMA SIDERÚRGICA**

Tese realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, e no Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul (UCS), submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.
Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.
Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho

Porto Alegre

2017

DANIELE PERONDI

CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DO RESÍDUO DO TRITURADOR DE
SUCATA (RTS) DE UMA SIDERÚRGICA

Esta tese de doutorado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais– PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Professor Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Co-orientador: Professor Dr. Marcelo Godinho

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Dr. Clovis Dutra Acosta – Grupo Gerdau

Prof. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Dedico este trabalho ao meu esposo, Deivid Ciepielewski
e aos meus pais, Laurindo Perondi e Marinez Grando Perondi.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico por ter financiado e possibilitado esta pesquisa, através do Processo CNPq nº 142141/2013-5.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela, pela confiança depositada, pelas contribuições e principalmente pela tranquilidade e sabedoria com que conduziu este trabalho.

Ao meu Co-orientador, Prof. Dr. Marcelo Godinho, pelas inúmeras horas de dedicação, pela confiança depositada desde o início do mestrado acadêmico em Engenharia de Processos e Tecnologias na Universidade de Caxias do Sul e também, por ter aceito esta co-orientação em parceria com a UFRGS. Agradeço pela paciência em todos os momentos que necessitei de seu auxílio, pelas madrugadas dedicadas a correção desta tese e por todas as vezes em que compartilhou sua experiência. Serei eternamente grata por tudo o que aprendemos e evoluímos neste tempo de trabalho.

Ao Laboratório de Siderurgia (Lasid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nas pessoas dos doutorandos Cláudia Caroline Teixeira Barbieiri e Bruno Deves Flores e da aluna de Pós-doutorado Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann, pelo auxílio e pela troca de informações.

Ao Laboratório de Processamento Mineral (Laprom) e ao Instituto de Geociências, ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nas pessoas dos professores Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo, Dr. Carlos Hoffmann Sampaio e Dr. Wolfgang Kalkreuth, por possibilitarem a execução de todas as análises de CHNS.

Ao Laboratório de Energia e Bioprocessos (Lebio) da Universidade de Caxias do Sul, nas pessoas dos mestres Daniela De Conto, Glaiton Tuzzin, Jayna Pessuto Silva, Karina Berwig, Michele Leoratto Botomé, dos mestrados Ivan Pedro Lazzarotto e Pablo Beluck de Oliveira, das doutorandas Bianca Santinon Scopel, Janaína Junges e Suelem Daiane Ferreira e dos bolsistas de iniciação Giovani Betoni Broliatto, João Victor Poli, Laís Bavaresco e Paula De Marco, pela amizade e pelo aprendizado constante.

A aluna de pós-doutorado Dra. Patrícia Poletto, atualmente professora da Universidade Federal de Santa Catarina, por todos os ensinamentos, conselhos e almoços compartilhados.

Agradeço em especial a duas bolsistas de iniciação científica: Danielle Restelatto (por ter dedicado grande parte de seu tempo na execução dos ensaios de pirólise deste trabalho) e Andrezza Piroli Tonello (pelos inúmeros ensaios de poder calorífico), além do mestrando

Christian Manera, pelo desenvolvimento do fluxograma do reator, pelo auxílio nas análises de cloro e pela companhia diária no laboratório. Meu eterno agradecimento a vocês, além da amizade construída.

A professora Dra. Aline Dettmer da Universidade de Caxias do Sul, Co-orientadora do meu trabalho de mestrado acadêmico, por continuar me incentivando e apoiando durante este doutoramento.

A professora Dra. Gabriela Carvalho Collazzo da Universidade Federal de Santa Maria, pela amizade, parceria contínua e por todos os ensinamentos.

Aos meus pais Laurindo Perondi e Marinez Grando Perondi, e ao meu irmão Vagner Perondi, por sempre acreditarem em meus sonhos e por me incentivarem em mais esta etapa.

Ao meu esposo Deivid Ciepielewski, por todas as horas de verdadeiro companheirismo, pelo amor incondicional, paciência e também por acreditar na importância deste trabalho.

Aos membros da banca, por terem aceito o convite e por contribuírem com este estudo.

Para finalizar, agradeço a todas as pessoas que colaboraram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho durante estes quatro anos.

Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei. Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.

Clarice Lispector

RESUMO

Diferentes resíduos são gerados pelas indústrias siderúrgicas, dentre eles o resíduo dos trituradores de sucata (RTS). O destino mais utilizado para o RTS pelas indústrias siderúrgicas brasileiras é o aterro de resíduos industriais. A pirólise se apresenta como uma alternativa para o reaproveitamento do RTS. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes parâmetros operacionais sobre as propriedades e o rendimento dos produtos do processo de pirólise do RTS para fins de um posterior aproveitamento. Um reator de pirólise de leito fixo foi utilizado e as seguintes variáveis foram testadas fazendo-se uso de um planejamento experimental 2^k : temperatura (500, 600 e 700 °C), taxa de aquecimento (5, 20, 35 °C/min), vazão de gás inerte (N_2) (0,03, 0,44 e 0,76 L/min) e razão CaO/RTS (0, 1 e 2). A utilização de uma taxa de aquecimento menor, associada a presença de CaO, resultou nos maiores rendimentos de gás não-condensável (> 50%). O poder calorífico deste gás, aumentou com o incremento da razão CaO/RTS. Este aumento foi atribuído a captura *in situ* do CO_2 . A utilização de uma vazão maior de gás inerte, também favoreceu o aumento do poder calorífico do gás não-condensável. Os maiores valores obtidos (≈ 25 MJ/Nm³) são apreciáveis, considerando o poder calorífico de outros combustíveis. Os maiores rendimentos de *char* (> 24%) foram obtidos nos experimentos com a utilização de uma temperatura menor, associada a ausência de CaO. A utilização de uma taxa de aquecimento mais elevada resultou em maiores rendimentos de voláteis condensáveis. Os menores rendimentos de voláteis condensáveis foram obtidos quando a vazão de inerte foi menor. Também foi possível verificar que, houve um aumento do rendimento de voláteis condensáveis com a presença de CaO para a temperatura de 700 °C. Este comportamento foi atribuído ao maior rendimento global de estireno nas referidas condições operacionais. O rendimento global de 2,4-dimetil-1-heptano também apresentou comportamento semelhante ao observado para o rendimento de voláteis condensáveis, indicando que o $AlCl_3$ pode ter atuado como catalisador da pirólise do PP presente no RTS. Com o aumento da razão CaO/RTS, houve uma redução da concentração de CO_2 . A redução da concentração de CO_2 na presença de CaO está associada a formação de $CaCO_3$. A retenção de cloro no *char* foi mais elevada nos ensaios conduzidos na presença de CaO. Verificou-se uma redução da retenção de cloro no *char* com o aumento da temperatura para os ensaios conduzidos na presença de CaO. Uma diminuição da retenção de metais no *char* foi verificada nos experimentos conduzidos com CaO para os seguintes metais: Co, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn. A remoção do cloro permitiria conduzir o processo de pirólise a temperaturas mais elevadas, aumentando a Eficiência Energética mínima (EE) do processo. Desta forma, fica clara a necessidade da remoção do cloro do RTS antes do processo de pirólise, pois a partir disto o uso do CaO contribuiria para o aumento da EE e da retenção de metais no *char*, e conseqüentemente da desejabilidade global.

Palavras-chave: indústria siderúrgica, tratamento de resíduos, conversão termoquímica e resíduos do triturador de sucata.

ABSTRACT

Different wastes are generated by steel industries, among them the shredder residue (SR). The most commonly used destination for SR by Brazilian steel industry is the landfill of industrial waste. The pyrolysis can be considered a solution to this problem. The aim of this work was to evaluate the effects of different operating parameters upon the properties and yield of the SR pyrolysis process products for later use. A fixed bed pyrolysis reactor was used and the following variables were tested using a 2^k experimental design: temperature (500, 600 and 700 °C), heating rate (5, 20, 35 °C/min), flow rate of inert gas (N_2) (0.03, 0.44 and 0.76 L/min) and CaO/SR ratio (0, 1 and 2). The use of a lower heating rate, associated with the CaO presence, resulted in higher yields of non-condensable gas (> 50%). The calorific value of this gas increased with the growth of the CaO/SR ratio. This increase was attributed to an *in situ* CO_2 capture. The use of a higher flow rate of inert gas also favored the increase in the calorific power of the non-condensable gas. The highest values (≈ 25 MJ/Nm³) are appreciable considering the calorific value of other fuels. The highest char yields (> 24%) were obtained in the experiments using a lower temperature associated with the absence of CaO. The use of a higher heating rate resulted in higher yields of condensable volatiles. The lower yields of condensable volatiles were obtained when the inert flow rate was lower. It was also possible to verify that there was an increase in the condensable volatiles yield with the CaO presence at a temperature of 700 °C. This behavior was attributed to the higher styrene overall yield under these operating conditions. The 2,4-dimethyl-1-heptane overall yield also presented a similar behavior to that observed for the condensable volatiles yield, indicating that the $AlCl_3$ may have acted as a catalyst for the PP pyrolysis present in the SR. With the increase in the CaO/RTS ratio, there was a reduction in the CO_2 concentration. The CO_2 concentration reduction in the CaO presence is associated with the $CaCO_3$ formation. The chlorine retention in the char was higher in the experiments conducted with CaO presence. A reduction in the chlorine retention in char was observed with increasing temperature for the experiments conducted with CaO presence. A decrease in metal retention in the char was verified in the experiments conducted with CaO for the following metals: Co, Cu, Cr, Fe, Ni and Zn. Chlorine removal would allow the pyrolysis process to be conducted at higher temperatures, increasing the minimum energy efficiency (EE) of the process. Therefore, it is clear the need to remove chlorine from the SR before the pyrolysis process, since, the CaO use would contribute to the EE increase and the retention of metals in the char, and consequently the global desirability.

Keywords: Steel industry, waste treatment, thermochemical conversion and shredder residue.