

ADIÇÃO DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA EM FERRO-GUSA LÍQUIDO ALTERANDO A FORMA DE ADIÇÃO

Vicente de Paulo Ferreira Marques Sobrinho
Professor do IFES – Espírito Santo
Av. Vitória, 1729 – Vitória – ES – 29040 780
vicente@ifes.edu.br

José Roberto de Oliveira
Professor do IFES – Espírito Santo

Estéfano Aparecido Vieira
Professor do IFES – Espírito Santo

Victor Bridi Telles
Doutorando da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Felipe Fardin Grillo
Doutorando da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Jorge Alberto Soares Tenório
Professor Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Denise Crocce Romano Espinosa
Professora da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo estudar o processo de incorporação do metal ferro contido na poeira de aciaria elétrica (PAE), proveniente de uma usina siderúrgica produtora de aços longos, mediante adição em gusa líquido à temperatura de 1400 graus Celsius. A adição da PAE foi sob a forma como recebido, sob a forma de briquete e sob a forma de briquete com agitação banho de ferro gusa. Previamente, a PAE foi caracterizada utilizando-se as seguintes técnicas: análise química, análise granulométrica, área de superfície específica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de micro-regiões por EDS. A realização dos experimentos de fusão, em escala de laboratório, ocorreu em um forno vertical tubular com controlador de temperatura. Os experimentos de fusão para avaliar a incorporação do metal ferro utilizaram cadinhos de grafite. Um fluxo de gás inerte (argônio) foi mantido no interior do forno durante a realização dos experimentos. Resultados mostram que o experimento com adição de PAE como recebido apresenta o melhor resultado de incorporação à massa do ferro-gusa final (1,73%) combinado com o menor percentual de massa de PAE volatilizada (46,52%). O experimento de adição de PAE na forma de briquete com agitação apresenta o menor percentual de massa de escória (4,58%). O teor de zinco da PAE volatilizada (64,30%) é superior ao teor de zinco do concentrado de minério importado (52%) e ao teor de zinco dos minérios nacionais (12% a 39%). A presença de Pb e Cd na escória, caracterizam a mesma como um resíduo sólido perigoso classe I.

Palavras-chave: Resíduos siderúrgicos; Poeiras; Reciclagem

INTRODUÇÃO

No mundo, a quantidade de aço produzida via forno elétrico de aciaria vem aumentando a cada ano, conseqüentemente, a quantidade de PAE também está aumentando^[1].

Independente do tipo de forno ou do processo utilizado, fabricar aço é uma operação que impacta o meio ambiente em função de emissão de uma grande quantidade de poeira^[2]. Vários autores^[3,4,5,6,7,8] têm relatado os índices da quantidade gerada de poeira de aciaria com relação à produção de aço. Tais valores mostram que entre 15 a 20kg de PAE são gerados para cada tonelada de aço que é produzida.

A PAE é classificada, de acordo com norma NBR 10.004, como resíduo sólido perigoso, Classe 1^[9], bem como em outros países produtores de aço, como Estados Unidos^[10,11], Japão^[12] e países da União Européia^[13]. Devido a esta classificação, o manuseio e deposição da PAE no Brasil exigem cuidados especiais.

Diante do exposto, é válido afirmar que com a crescente quantidade de geração de PAE, tornar-se oportuno e necessário um estudo para reciclar a PAE, tal que esta reciclagem possa reduzir custos quando do uso da PAE acontecer dentro da usina siderúrgica geradora ou gerar receitas quando o uso for externo^[14].

MATERIAIS E MÉTODO

Foram coletados 100 kg de PAE, 100 kg de ferro-gusa em indústrias da grande Vitória, no estado do Espírito Santo a saber:

- poeira de aciaria elétrica: ArcelorMittal/Cariacica; e
- ferro-gusa: Fundação Ucrânia localizada no município da Serra.

De posse das matérias-primas, foi realizada a caracterização química e física da matéria-prima principal, mediante várias técnicas de caracterização:

- análise química;
- análise granulométrica;
- área de superfície específica;
- caracterização da forma das partículas da poeira mediante o uso de microscopia ótica e eletrônica de varredura;
- análise por dispersão de energia; e
- difração de raios-x.

A análise química fez-se necessária para se confirmar os teores dos vários elementos presentes nos resíduos.

Na análise granulométrica das amostras de resíduo foi empregado um analisador de tamanho de partículas (Malvern 2600-LC), que se baseia no espalhamento de luz causado pelas partículas quando incide sobre as mesmas um feixe de raio *laser*.

A difração de raios-X foi utilizada para a determinação dos principais compostos presentes nas amostras de PAE.

As microscopias ótica e eletrônica de varredura foram utilizadas para analisar a morfologia e a estrutura interna das partículas da PAE. Inicialmente foram feitas imagens no MEV somente do exterior das partículas da PAE. Para fazer uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes na PAE, foi realizada uma análise por dispersão de energia (EDS), utilizando um detector acoplado ao MEV.

Para os experimentos de estudo da adição de PAE, o ferro-gusa com a composição conhecida (1,78%Si) na quantidade de 802,60 a 820,00g, foi carregado em cadinho de grafite (altura de 110mm e diâmetro de 70mm). Este cadinho foi então levado até um forno vertical tubular.

Em seguida foi injetado argônio na câmara de aquecimento, para evitar a oxidação do ferro gusa.

Quando a temperatura do banho atingiu a temperatura de trabalho, que é de 1.400°C, a PAE foi adicionada. Retirou-se amostra do ferro gusa e da escória quinze minutos após a adição de PAE através de um amostrador a vácuo; em seguida o forno foi desligado. Após resfriamento, metal e escória remanescentes no cadinho foram pesados objetivando efetuar um balanço de massa. De posse dos resultados, os mesmos foram comparados, para avaliar a eficiência do experimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise química da PAE é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da PAE

Elemento Químico	Composição (%)	Elemento Químico	Composição (%)
Fe _{total}	38,9	S	0,88
Zn _{total}	11,7	Al	0,32
Ca	3,06	P	0,14
Si	1,66	Cu	0,28
Mn	2,27	Cr	0,21
Mg	1,33	Ti	0,08
Cl	4,64	Br	0,13
K	1,87	Sn	0,07
Pb	1,48	Cd	0,03

Fe_{total} corresponde ao metal na forma de Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃ e FeO; Zn_{total} corresponde ao metal na forma de Zn, ZnO e de zinco associado com o Fe (ZnFe₂O₄)

O teor de Fe e o teor de Zn da PAE são compatíveis com os teores de ferro (24,9 a 46,9%) e com os teores de zinco (11,12 a 26,9%) apresentados pelas siderúrgicas americanas.^[15]

O resultado da análise do tamanho das partículas está representado na Figura 1.

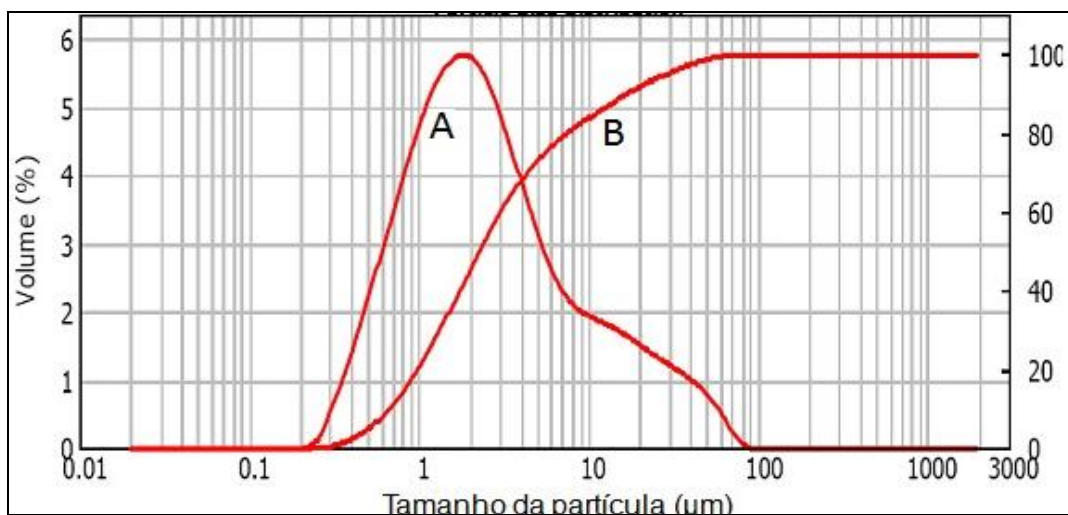


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas.

A linha (A) representa o percentual de distribuição do tamanho das partículas, a linha (B) representa o percentual acumulado.

No relatório do ensaio emitido pelo equipamento, observa-se que 10% da amostra possui diâmetro da partícula menor que $0,672 \mu\text{m}$, e 90% do material apresenta granulometria inferior a $17,070 \mu\text{m}$. O resultado da área superficial específica das partículas foi de $3,81 \text{ m}^2/\text{g}$ e o diâmetro médio da partícula $2,281 \mu\text{m}$.

A Figura 2 apresenta a curva de difração de raios-X da PAE.

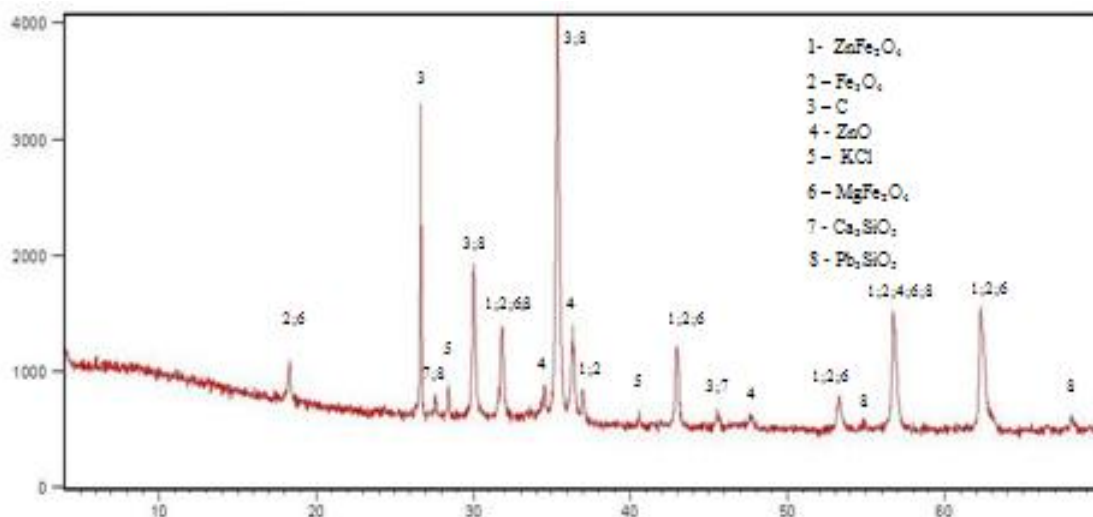


Figura 2. Curva de difração de raios-X da PAE.

Observa-se na figura acima a predominância da Magnetita (Fe_3O_4), Magnesioferrita (MgFe_2O_4) e Franklinita (ZnFe_2O_4).

A Figura 3 apresenta micrografias apresentando a morfologia da PAE.

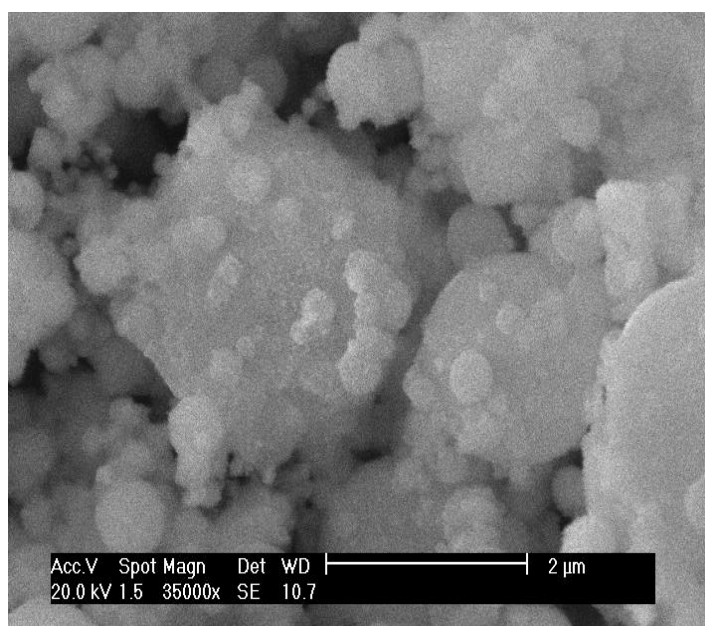


Figura 3. Microscopia Eletrônica da PAE.

Verifica-se que a PAE é constituída predominantemente de partículas de formato esférico, formato este que está diretamente relacionado com o mecanismo de formação das poeiras.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos experimentos efetuados com a adição de PAE em ferro-gusa líquido à temperatura de 1.400°C:

Tabela 2. Adição de PAE em ferro-gusa líquido à temperatura de 1.400°C

	Adição de PAE como recebido	Adição de PAE sob a forma de briquete	Adição de PAE sob a forma de briquete com agitação do banho
Massa inicial do gusa (g)	818,60	820,00	802,60
Massa do briquete (g)	96,60	96,80	94,76
Massa final do gusa (g)	832,74	826,37	816,00
Massa da escória (g)	40,10	45,40	37,40
% de escória	4,82	5,49	4,58
Massa da PAE volatilizada (g)	42,36	45,03	43,96
% de PAE volatilizada	43,85	46,52	46,39
Massa de gusa incorporado (g)	14,14	6,37	13,40
% gusa incorporado	1,73	0,78	1,67

Observa-se que o experimento com adição de PAE como recebido apresenta o melhor resultado de incorporação à massa do ferro-gusa final combinado com o menor percentual de massa de PAE volatilizada. O experimento de adição de PAE na forma de briquete com agitação apresenta o menor percentual de massa de escória.

O resultado da análise química semi-quantitativa da PAE volatilizada referente ao experimento de adição de PAE como recebido é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química da PAE volatilizada

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	Composição (%)
Fe _{total}	1,25	S	0,03
Zn _{total}	64,30	Al	0,66
Ca	0,19	P	0,04
Si	0,97	Cu	0,22
Mn	0,40	Cr	0,28
Br	0,00	Ni	0,51
Cl	12,97	Mg	0,08
K	2,16	Sn	0,00
Pb	5,32	Cd	0,28

Fe_{total} corresponde ao metal na forma de Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃ e FeO; Zn_{total} corresponde ao metal na forma de Zn, ZnO e de zinco associado com o Fe (ZnFe₂O₄)

Pode-se observar que o teor de Fe diminui (de 38,9% para 1,25%) e o teor de Zn aumenta (de 11,7% para 64,30%) quando comparados com os valores apresentados pela PAE como recebido. O teor de zinco da PAE volatilizada

(64,30%) é superior ao teor de zinco do concentrado de minério importado (52%) e ao teor dos minérios nacionais (12% a 39%).

A Figura 4 apresenta a curva de difração de raios-X da PAE volatilizada.

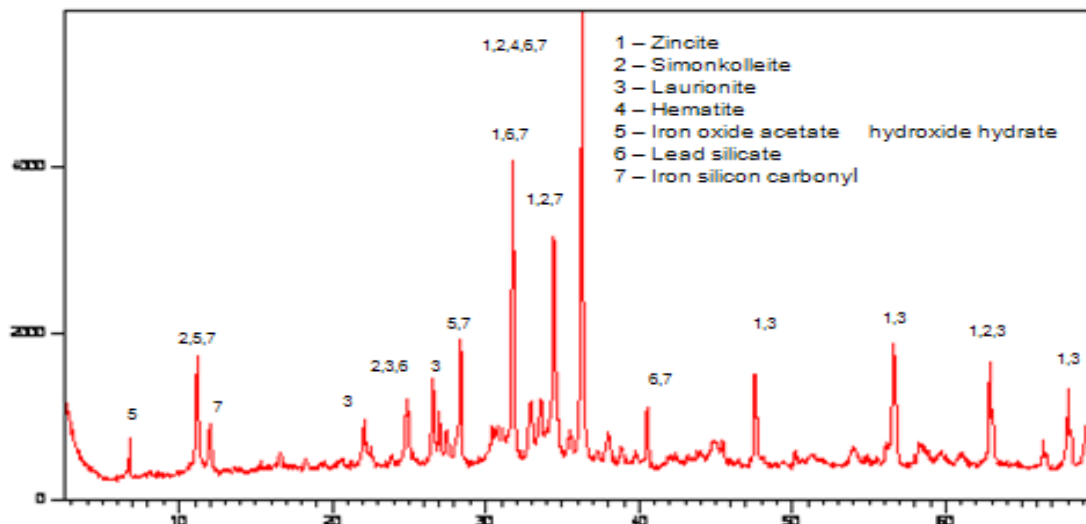


Figura 4. Curva de difração de raios-X da PAE volatilizada.

Observa-se a predominância de óxido de zinco (ZnO), do composto denominado Simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O / ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$) e do composto denominado Laurionite ($PbCl(OH)$). A presença de Magnetita (Fe_3O_4), Magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) e Franklinita ($ZnFe_2O_4$) predominantes na PAE como recebido, não foi detectada.

O resultado da análise química semi-quantitativa da escória referente ao experimento de adição de PAE como recebido é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química da escória

Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
Fe	10,52	S	0,13
Zn	4,58	Al	3,73
Ca	4,70	P	0,05
Si	29,09	Cl	0,49
Mn	2,16	Cu	0,02
Br	0,00	Ni	0,43
Cl	0,49	Mg	4,04
K	0,88	Mo	0,65
Pb	1,02	Cd	0,31

Observa-se na escória a presença de teores de Fe e Zn. A ocorrência de teores de chumbo e cádmio na escória caracteriza a mesma como um resíduo sólido perigoso classe I.

CONCLUSÃO

A PAE estudada é constituída predominantemente de partículas de formato esférico, formato este que está diretamente relacionado com o mecanismo de formação das poeiras.

O experimento com adição de PAE como recebido apresenta o melhor resultado de incorporação à massa do ferro-gusa final combinado com o menor percentual de massa de PAE volatilizada. O experimento de adição de PAE na forma de briquete com agitação apresenta o menor percentual de massa de escória.

O teor de zinco da PAE volatilizada (64,30%) é superior ao teor de zinco do concentrado de minério importado (52%) e ao teor de zinco dos minérios nacionais (12% a 39%).

A presença de chumbo e cádmio na escória caracteriza a mesma como um resíduo sólido perigoso classe I.

Agradecimentos

Instituto Federal do Espírito Santo – IFES;
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo;
Fapesp;
ArcelorMittal Cariacica;
Fundação Ucrânia e
Harsco Metals.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva, M. C.: Reciclagem de Pó de Aciaria Elétrica como Matéria-Prima na Fabricação de Materiais Cerâmicos Argilosos: Controle das Emissões Atmosféricas de Zinco. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. 2006. 157 p. Tese de Doutorado.
- 2 Nolasco Sobrinho, P. J.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Caracterização da Poeira Gerada na Fabricação de Aço Inoxidável Visando a sua Reciclagem. *Metalurgia e Materiais*, 53 (4): 257-263, 2000
- 3 Hagni, A. M.; Hagni, R. De; Demars, C.: Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dusts. *JOM*, April, p. 28-30, 1991
- 4 Nolasco Sobrinho, P. J.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Characterization of Dusts and Sludges Generated During Stainless Steel Production in Brazilian Industries. *Iromaking and Steelmaking*. V. 3, n. 1, p. 11-17, 2003.
- 5 Takano, C.; Capocchi, J. D. T.; Nascimento, R. C.; Mourão, M. B.; Lenz, G.; Santos, D. M.: A Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 2000.
- 6 Huber, J. C.; Patisson, F.; Rocabois, P.; Birat, J. P.; Ablitzer: Some Means to Reduce Emissions and Improve the Recovery of Electric Arc Furnace Dust by Controlling the Formation Mechanisms. In: *REWAS*, p. 1483-1492, 1999.
- 7 Dominguez, E. A.; Ullmann, R.; “Ecological Bricks” Made with Clays and Steel Dust pollutants. *Applied Clay Science* 11 (1996) 237-249.
- 8 Mantovani, M. C.: Caracterização de Poeiras Geradas em Fornos Elétricos a Arco e seu Estudo quando Aglomeradas na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. São Paulo: Escola Politécnica – USP. 1998. 165 p. Tese de Doutorado

- 9 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação. Segunda Edição 2004.
- 10 Li, C. L.; Tsai, M. S. Mechanism of spinel ferrite dust formation in electric arc furnace steelmaking. *ISIJ International*, v. 33, n. 2, p. 284-290, 1993
- 11 Ruiz, O. et al: Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials*. n. 141, p. 33-36, 2007.
- 12 Zhang, Yanling; Kasai, Eiki; Nakamura, Takashi. Vaporization behavior of zinc from the FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃. *ISIJ International*, v. 45, n. 12, 2005, p. 1813-1819
- 13 Pelino, M. et al: Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Management*. n. 22, p. 945-949, 2002.
- 14 Marques Sobrinho, V. P. F., Oliveira, J. R., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R., *Reciclagem de Poeira de Aciaria a Arco Elétrico*. 42^o Seminário de Aciaria da ABM, Salvador, 2011. p. 609-618
- 15 Nyrenda, R.: The Processing of Steelmaking Flue-Dust: A Review. *Minerals Engineering*, v. 4, n. 7-11, p. 1003-1025, 1991.

ADDITION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST IN HOT METAL CHANGING THE FORM OF ADDITION

ABSTRACT

This research aims to study the incorporation of the mass of electric arc furnace dust (EAFD), by addition in hot metal (1.78% Si) at a temperature of 1,400 degrees Celsius. The EAFD is from a steel plant producing long steel. The addition of the EAFD was as received, in the form of briquettes without agitation of the hot metal and in the form of briquettes with agitation of the hot metal. Previously, the EAFD was characterized using the following techniques: chemical analysis, size analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis. The achievement of fusion experiments in laboratory scale, took place in a vertical tubular furnace with temperature control. The fusion experiments to assess the incorporation of EAFD mass used graphite crucibles. After cooling, the hot metal and the slag, remaining in the crucible, were weighed to do a mass balance. A flow of inert gas (argon) was maintained inside the furnace during the experiments. Results show that the experiment with addition of EAFD as received presents the best result of incorporating the mass of the final hot metal (1.73%) combined with the lowest percentage of volatilized mass of EAFD (46.52%). The experiment addition of EAFD in the form of briquette with agitation of hot metal presents the lowest percentage of slag mass (4.58%). The zinc content of volatilized EAFD (64.30%) is higher than the zinc content of the imported ore concentrate (52%) and zinc content of the national ore concentrate (12% to 39%). The presence of lead and cadmium in the slag characterizing it as a hazardous solid waste.

Key words: Steelmaking residue; Dust; Recycling.