

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA EM FERRO GUSA LÍQUIDO

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 Croce Romano Espinosa
Professora da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo estudar a incorporação do metal ferro contido na poeira de aciaria elétrica (PAE), mediante adição em ferro gusa líquido (1,78% Si) à temperatura de 1350 graus Celsius. A PAE é proveniente de uma usina siderúrgica produtora de aços longos. 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. Após a caracterização, a PAE sob a forma “como recebido” foi pesada e transformada em briquetes para ser adicionada ao ferro gusa líquido. 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 contido na PAE utilizaram cadinhos de alumina. Após o resfriamento, ferro gusa e escória remanescentes no cadinho foram pesados objetivando efetuar um balanço de massa. Um fluxo de gás inerte (argônio) foi mantido no interior do forno durante a realização dos experimentos.

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 11^[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: Fundição 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 faz-se necessária para se confirmar os teores dos vários elementos presentes nos resíduos.

Na análise granulométrica das amostras de resíduo será 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 será utilizada para a determinação dos principais compostos presentes nas amostras de PAE.

As microscopias ótica e eletrônica de varredura serão utilizadas para analisar a morfologia e a estrutura interna das partículas da PAE. Inicialmente serão feitas imagens no MEV somente do exterior das partículas da PAE. Para fazer uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes na PAE, será 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 802,10 a 807,10g, foi carregado em cadinho de alumina (altura de 110mm e diâmetro de 64mm). 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 1.350 graus Celsius, a PAE sob a forma de briquetes foi adicionada. Retirou-se amostra do ferro gusa e da escória quinze minutos após a adição de PAE através de um amostrador á 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 cadinho utilizado.

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)

Pode-se observar que o teor de Fe e o teor de Zn são compatíveis com os valores apresentados pelas siderúrgicas americanas (Fe: 24,9 a 46,9% e Zn: 11,1 a 26,9%).

O resultado da análise do tamanho das partículas está representado na figura a seguir:

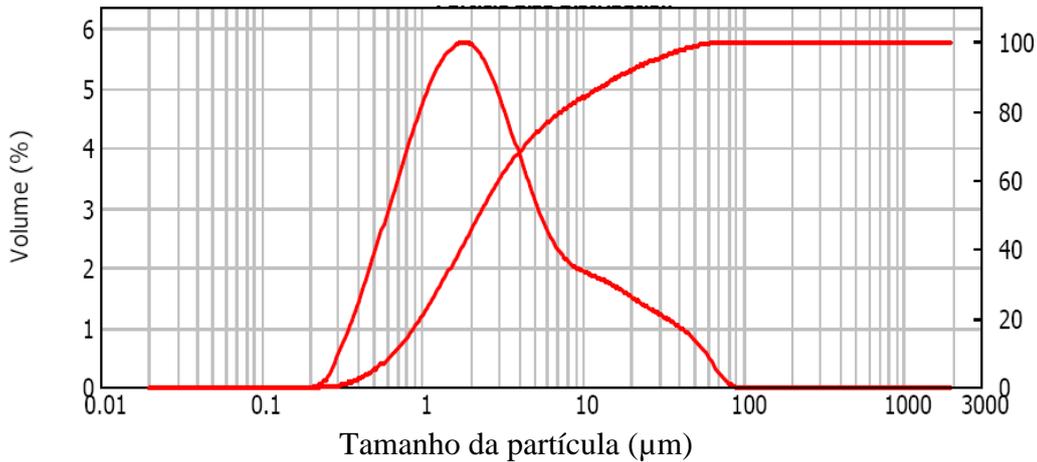


Figura 1 – Distribuição do tamanho das partículas.

O relatório do ensaio apresenta que 10% da amostra possui diâmetro da partícula menor que 0,672 μm e 90% do material apresenta granulometria inferior a 17,070 μm . O relatório do ensaio apresenta ainda como resultado da área superficial específica das partículas o valor de 3,81 m^2/g e o valor do diâmetro médio da partícula de 2,281 μm .

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

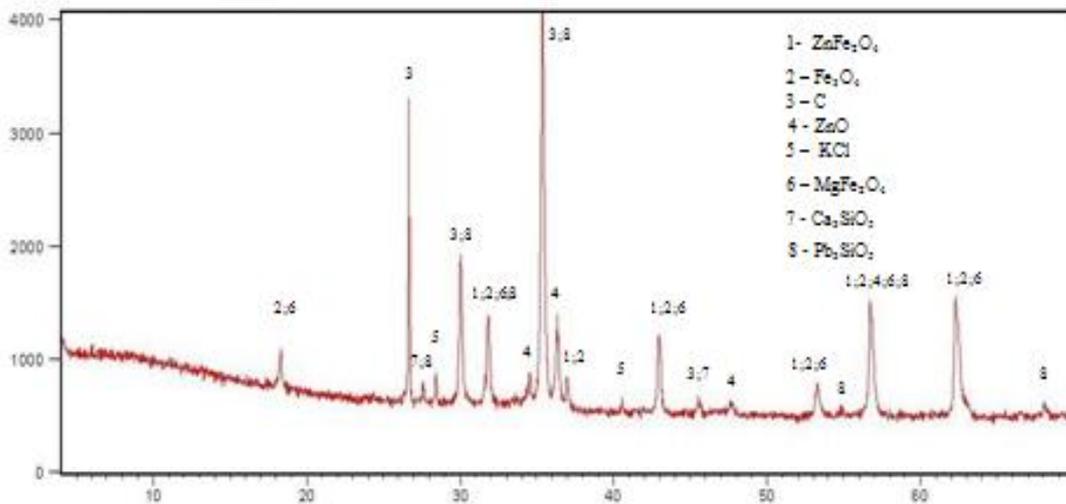


Figura 2: Curva de difração de raios-X da PAE.

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

A Figura 3 apresenta uma micrografia da morfologia da PAE.

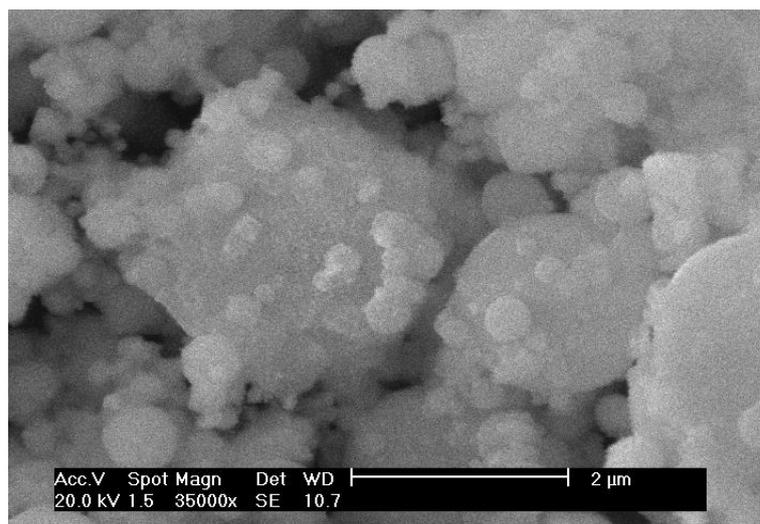


Figura 3 – Microscopia Eletrônica da PAE.

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:

Tabela 2 – Adição de PAE na forma de briquetes à temperatura de 1.350°C

	Adição de PAE 9,44%	Adição de PAE 11,80%	Adição de PAE 14,17%
Massa inicial do ferro gusa	807,10	802,10	805,20
Massa inicial da PAE	76,18	94,62	114,08
Massa final do ferro gusa	804,80	801,80	807,90
Massa da escória	29,60	46,80	65,30
% de escória	3,68	5,84	8,08
Massa da PAE volatilizada	48,88	48,12	46,18
% de PAE volatilizada	64,16	50,86	40,48
Massa de gusa incorporado	(2,30)	(0,30)	2,60
% de gusa incorporado	(0,29)	(0,04)	0,32

Observa-se que o percentual de ferro gusa incorporado à temperatura de 1.350°C é negativo para as adições de 9,44% e 11,80% de PAE sendo a perda maior no experimento de adição de 9,44% de PAE. O maior percentual de poeira volatilizada combinado com o menor percentual de escória foi obtido no experimento com adição de 9,44% de PAE.

O resultado da análise química da PAE volatilizada está apresentado na tabela 3:

Tabela 3 – Composição química da PAE volatilizada

Elemento químico	Composição (%)	Elemento químico	Composição (%)
Fe _{total}	0,82	S	0,12
Zn _{total}	62,30	Al	0,83
Ca	0,00	P	0,03
Si	0,25	Cu	0,08
Mn	0,01	Cr	0,00
Br	0,00	Ni	0,00
Cl	3,62	Mg	0,00
K	1,08	Sn	0,00
Pb	1,24	Cd	0,25

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 0,82%) e o teor de Zn aumenta (de 11,7 para 62,30%) quando comparados com os valores apresentados pela PAE como recebido. O teor de zinco da PAE volatilizada (62,30%) 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.

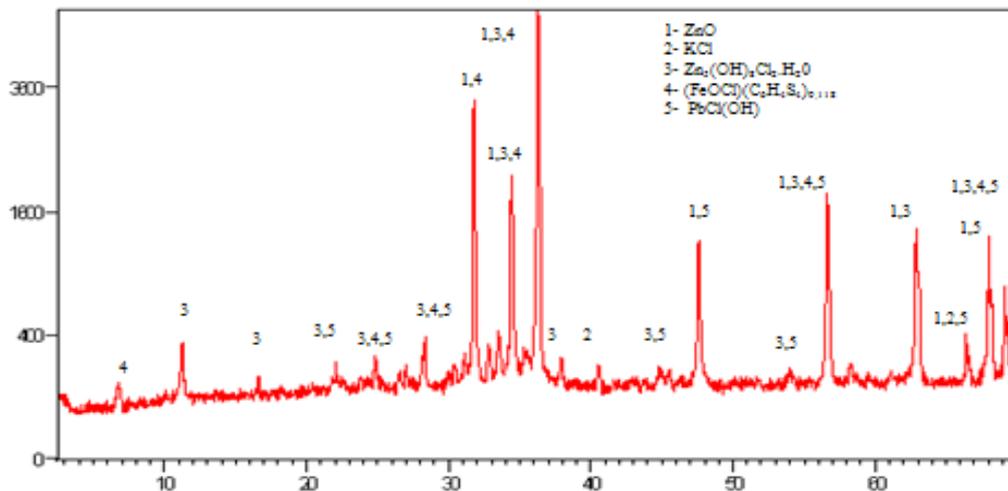


Figura 5 - Curva de difração de raios-X da PAE volatilizada.

Observa-se a predominância de óxido de zinco (ZnO) e do composto denominado Simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O / ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$). Apresenta ainda as fases de Silvita (KCl), Iron oxide chloride tetrathiofulvalene ($(FeOCl)(C_6H_4S_4)_{0,118}$) e 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 é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química da escória (1350 Esteq A Si)

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	Composição (%)
Fe	9,15	S	0,07
Zn	5,19	Al	4,27
Ca	4,06	P	0,00
Si	15,66	Cu	0,06
Mn	3,21	Cr	0,10
Br	0,00	Ni	0,01
Cl	0,10	Mg	2,63
K	0,38	Sn	0,00
Pb	0,52	Cd	0,02

Observa-se na escória a presença de teores de Fe e Zn. A ocorrência de teores de Pb e Cd na escória, caracterizam 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.

Os experimentos à temperatura de 1.350°C em cadinho de alumina permitem concluir que para as adições de 9,44% e 11,80% de PAE, a área de contato ferro gusa/escória e o tempo de experimento, não foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do ferro gusa final. O experimento à temperatura de 1.350°C em cadinho de alumina permite concluir que para a adição de 14,17% de PAE a área de contato ferro gusa/escória e o tempo de experimento, foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do ferro gusa final.

A PAE volatilizada apresentou um decréscimo no percentual final de ferro de 38,9% para 0,82% e um acréscimo no percentual final de zinco de 11,7% para 62,30% em comparação com a PAE como recebido. O teor de zinco da PAE volatilizada 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.

AGRADECIMENTOS

Instituto Federal do Espírito Santo – IFES
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP
FAPESP
ArcellorMittal Cariacica
Fundação Ucrânia
Harsko Metals

REFERÊNCIAS

- 1 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
- 2 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.
- 3 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
- 4 Hagni, A. M.; Hagni, R. De; Demars, C.: Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dusts. *JOM*, April, p. 28-30, 1991
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 Dominguez, E. A.; Ullmann, R.; “Ecological Bricks” Made with Clays and Steel Dust pollutants. *Applied Clay Science* 11 (1996) 237-249.
- 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 Material*. 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. 42º Seminário de Aciaria da ABM, Salvador, 2011. p. 609-618

ASSESSMENT OF THE ADDITION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST IN HOT METAL

ABSTRACT

This research aims to assess the incorporation of iron of the electric arc furnace dust (EAFD) by addition in hot metal (1.78% Si) at a temperature of 1,350⁰C. The EAFD is from a steel mill producer of long steel. The EAFD was added in the form of briquettes. 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 iron of the EAFD used alumina crucibles. After cooling the furnace to room temperature, it was done the hot metal and the slag weighing to do a mass balance. A flow of inert gas (argon) was maintained inside the furnace during the experiments.

Key-words: Siderurgical residue; Dust; Recycling.