

ADIÇÃO DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA EM FERRO GUSA LÍQUIDO À TEMPERATURA DE 1350 GRAUS CELSIUS¹

Vicente de Paulo Ferreira Marques Sobrinho²

Estéfano Aparecido Vieira²

José Roberto de Oliveira²

Vitor Bridi Telle³

Felipe Fardin Grillo³

Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Denise Croce Romano Espinosa⁵

Resumo

Esta pesquisa tem como objetivo estudar a incorporação da massa da poeira de aciaria elétrica (PAE), mediante adição em ferro gusa (1,78% Si) à temperatura de 1.350 graus Celsius. A PAE é proveniente de uma usina siderúrgica produtora de aços longos. Previamente, a PAE será 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 a ser adicionada ao ferro gusa será aglomerada sob a forma de briquetes. A realização dos experimentos de fusão, em escala de laboratório, ocorrerá em um forno vertical tubular com controlador de temperatura. Os experimentos de fusão para avaliar a incorporação da massa de PAE utilizarão cadinhos de alumina. Após o resfriamento, ferro gusa e escória, remanescentes no cadinho, serão pesados objetivando efetuar um balanço de massa. Um fluxo de gás inerte (argônio) será mantido no interior do forno durante a realização dos experimentos.

Palavras-chave: Resíduos siderúrgicos; Poeiras; Reciclagem; Briquetes.

ADDITION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST IN HOT METAL AT A TEMPERATURE OF 1,350 DEGREES CELSIUS

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 1,350 degrees Celsius. The addition of the EAFD will be in the form of briquettes. Previously, the EAFD will be characterized using the following techniques: chemical analysis, size analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis. After characterization, the EAFD to be added to the hot metal, will be agglomerated in the form of briquettes. The achievement of fusion experiments in laboratory scale, will take place in a vertical tubular furnace with temperature control. The fusion experiments to assess the incorporation of EAFD mass will use alumina crucibles. After cooling, the hot metal and the slag, remaining in the crucible, will be weighed to do a mass balance. A flow of inert gas (argon) will be maintained inside the furnace during the experiments.

Key words: Siderurgical residue; Dust; Recycling; Briquettes.

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

² Eng. metalurgista, Professor do IFES, Espírito Santo, Brasil.

³ Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, SP, Brasil.

⁴ Eng. metalurgista, Professor Titular, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

⁵ Eng. metalurgista, Professora, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas, nas diversas etapas de seu processamento. A poeira de aciaria elétrica (PAE), gerada no forno elétrico a arco, representa um dos maiores problemas pelo seu conteúdo em elementos químicos, tais como zinco, ferro, cromo, cádmio, entre outros, emitidos à atmosfera durante a fabricação do aço.⁽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.⁽¹⁾ Vários autores⁽²⁻⁷⁾ têm relatado os índices da quantidade gerada de poeira de aciaria com relação à produção de aço. Tais valores mostram que entre 15 kg a 20 kg de PAE são gerados para cada tonelada de aço que é produzida.

No mundo, a quantidade de aço produzida via forno elétrico de aciaria vem aumentando a cada ano, conseqüentemente, a quantidade gerada de PAE também está aumentando.⁽⁸⁾

A poeira de aciaria elétrica é classificada como resíduo perigoso no Brasil de acordo com os critérios descritos na NBR 10.004,⁽⁹⁾ bem como em outros países produtores de aço, como Estados Unidos,^(10,11) Japão⁽¹²⁾ e União Europeia.⁽¹³⁾ Devido a esta classificação, a PAE não pode ser depositada em aterros a céu aberto, de tal forma que toneladas de PAE encontram-se provisoriamente armazenadas em aterros industriais aguardando por uma devida solução.

Diante do exposto, é válido afirmar que com a crescente quantidade de geração de PAE, tornar-se oportuno e necessário um estudo de alternativas de reciclagem da PAE, tal que o seu reaproveitamento desde que em bases econômicas aceitáveis, reduza custos quando do uso interno ou gere receitas quando o uso for externo.⁽¹⁴⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução deste projeto, serão desenvolvidas as seguintes etapas:

- aquisição dos resíduos e matérias-primas;
- caracterização física e química da PAE;
- realização dos testes de adição da PAE no estado “como recebido” e adição de PAE sob a forma de briquetes no ferro gusa líquido em um forno tubular vertical; e
- após o resfriamento do forno à temperatura ambiente, será feita a pesagem do ferro gusa e da escória para que seja feito um balanço de massa para avaliar a incorporação de massa no ferro gusa.

Serão utilizadas as seguintes matérias-primas para a realização dos ensaios:

- poeira de aciaria elétrica; e
- ferro gusa.

Serão 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, a etapa seguinte será a caracterização química e física das matérias-primas principais, mediante várias técnicas de caracterização, são elas:

- 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 se 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 injeção de PAE, o ferro gusa com a composição conhecida (1,78% de silício) na quantidade de 802,10 g a 807,10 g, será carregado em um cadinho de alumina. Este cadinho será então levado até um forno vertical tubular.

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

Quando a temperatura do banho atingir a temperatura de trabalho (1.350°C), a PAE sob a forma de briquete será adicionada. A temperatura é medida e controlada pelo sistema de medição e controle do próprio forno. Então será retirada amostra do metal e da escória quinze minutos após a adição da mistura através de um amostrador a vácuo e em seguida o forno será desligado. Após resfriamento, metal e escória remanescentes no cadinho serão pesados objetivando efetuar um balanço de massa. De posse dos resultados, os mesmos serão comparados, para se medir a eficiência do processo.

3 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.⁽¹⁵⁾

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

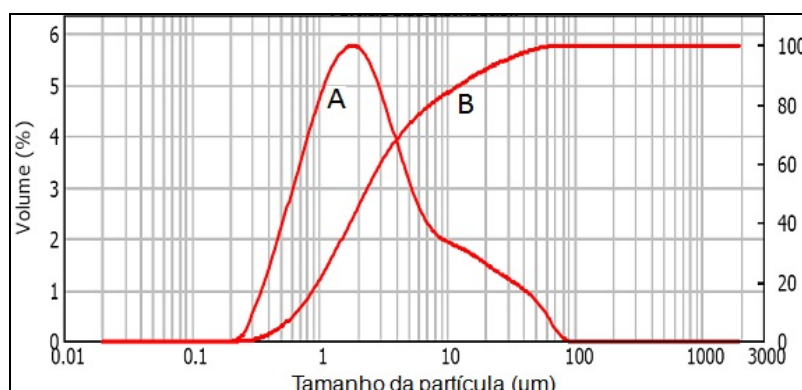


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas.

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 μm , e 90% do material apresenta granulometria inferior a 17,070 μm . O resultado da área superficial específica das partículas foi de 3,81 m^2/g e o diâmetro médio da partícula 2,281 μm .

A Figura 2 apresenta o espectro de difração de raios-X da PAE.

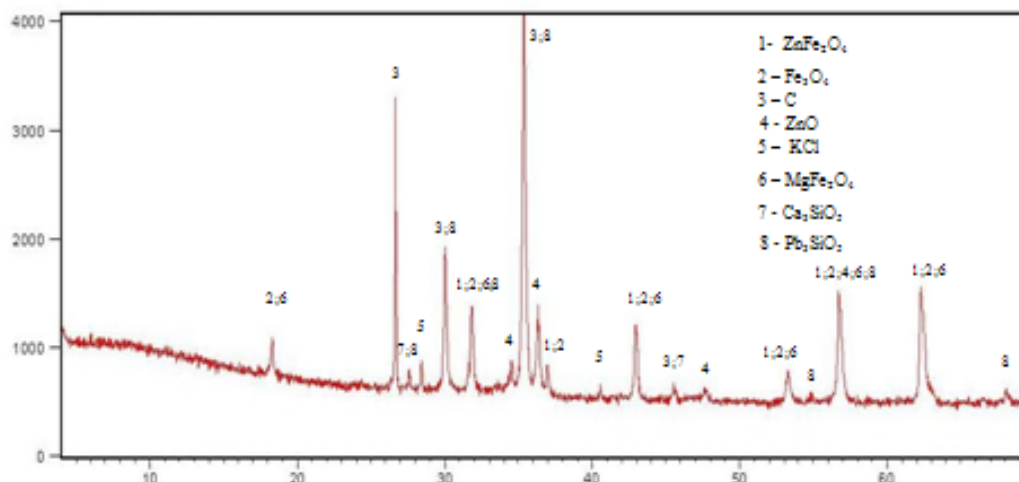


Figura 2. Espectro de difração de raios-X da PAE.

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.

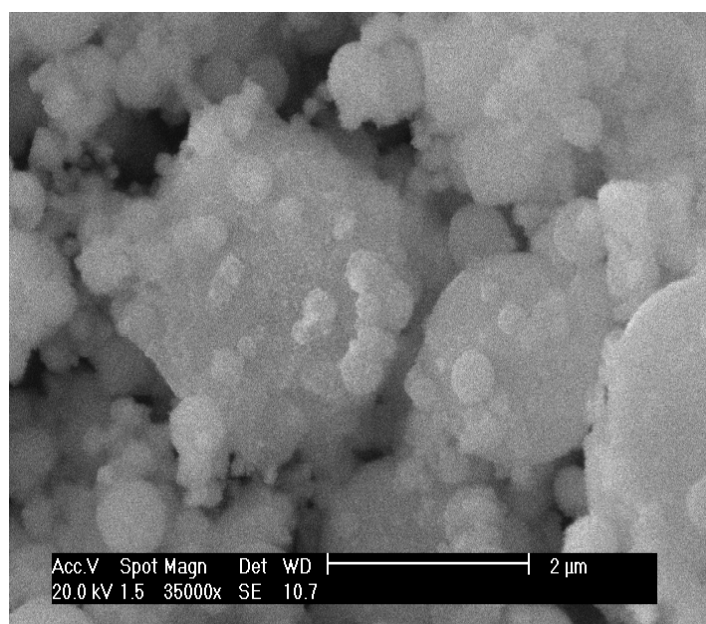


Figura 3. Microscopia Eletrônica da PAE.

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 na forma de briquete às temperaturas de 1.350°C:

Tabela 2. Adição de PAE na forma de briquete a 1.350°C

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

Observa-se que o percentual de 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.

A Figura 4 apresenta as curvas de variação do teor de silício no ferro gusa em função do tempo.

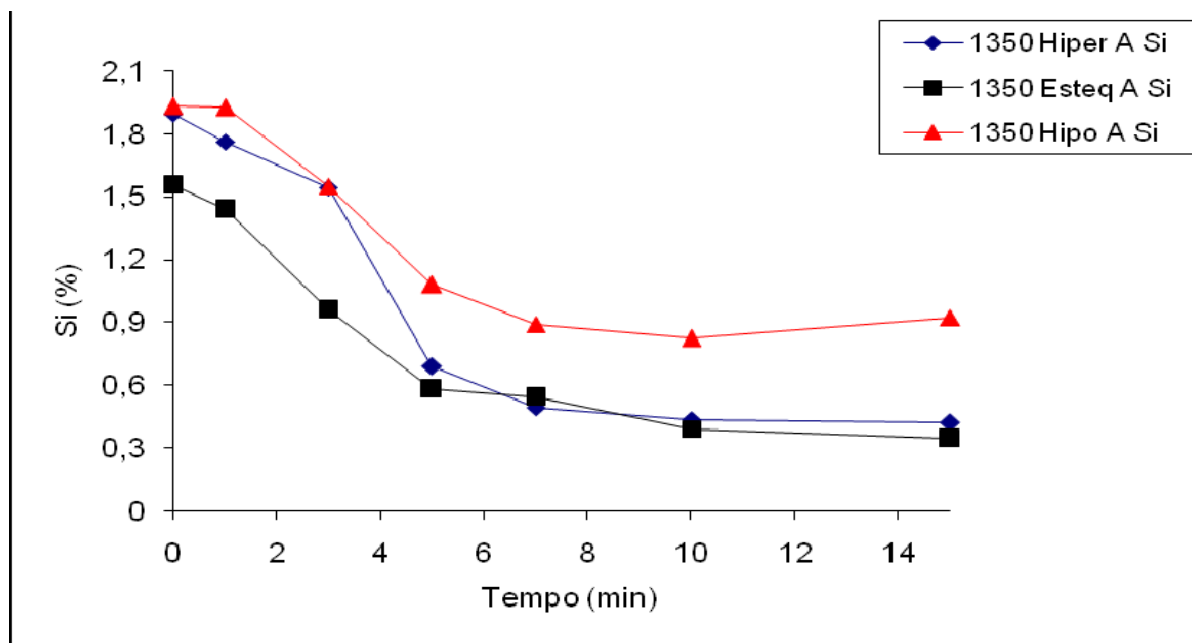


Figura 4. Variação do teor de silício do ferro gusa em função do tempo.

Observa-se decréscimo do teor de silício no ferro gusa nos primeiros cinco minutos nos três experimentos, para o experimento 1350 Hipo A Si, observa-se acréscimo do teor de silício no tempo de 10 minutos a 15 minutos.

O resultado da análise química semi-quantitativa da PAE volatilizada é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química da PAE volatilizada (1350 Esteq A Si)

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	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 5 apresenta o espectro de difração de raios-X da PAE volatilizada.

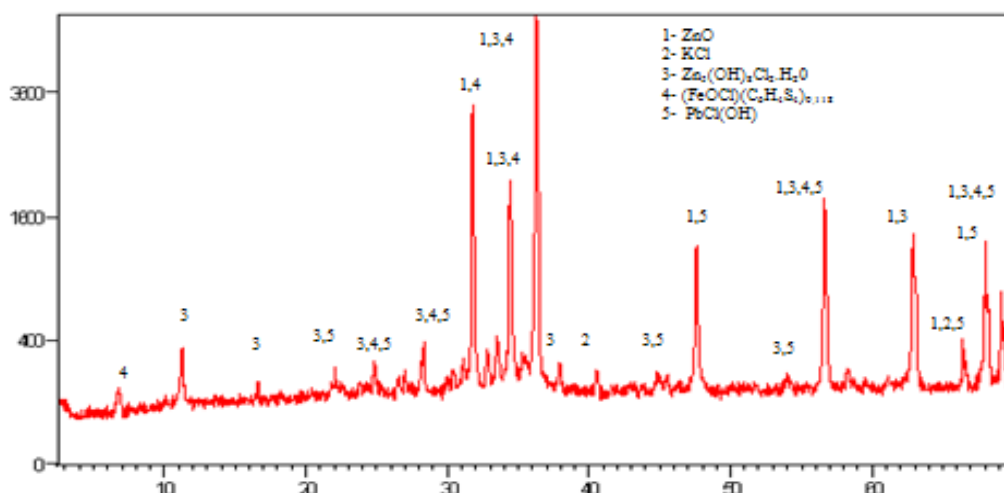


Figura 5. Espectro de difração de raios-X da PAE volatilizada.

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.

4 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 a 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 gusa/escória e o tempo de ensaio, não foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do gusa final. O experimento a 1.350°C em cadinho de alumina permite concluir que para a adição de 14,17% de PAE a área de contato gusa/escória e o tempo de ensaio, foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do gusa final.

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; 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 Sobrinho, P. J. N.; 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 Characteristic 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 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. 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, ns. 7-11, p. 1003-1025, 1991.