



ADIÇÃO DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA EM GUSA LÍQUIDO UTILIZANDO CADINHO DE ALUMINA¹

Vicente de Paulo Ferreira Marques Sobrinho²
José Roberto de Oliveira²
Vitor Bridi Telles³
Felipe Fardin Grillo³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴
Denise Croce Romano Espinosa⁵

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 1.400°C e 1.450°C. A adição da PAE será sob a forma de briquete. 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 banho de gusa líquido, 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 do metal ferro utilizarão cadinhos de alumina. Um fluxo de gás inerte (argônio) será mantido no interior do forno durante a realização dos experimentos. Espera-se que os resultados obtidos no final da pesquisa permitam avaliar a incorporação do metal ferro contido na PAE no banho de gusa líquido.

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

ADDITION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST IN HOT METAL USING ALUMINA CRUCIBLE

Abstract

This research aims to study the process of incorporation of the metal iron in electric arc furnace dust (EAFD), from a steel mill producing long steel by adding in the hot metal at a temperature of 1.400°C and 1.450°C. 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 bath of liquid iron, 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 the metal iron will use alumina crucibles. A flow of inert gas (argon) will be maintained inside the furnace during the experiments. It is expected that the results obtained at the end of the research allow the evaluation of the iron metal incorporation of EAFD in pig iron bath.

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

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Professor do IFES – Espírito Santo.

³ Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Epusp.

⁴ Professor Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

⁵ Professora da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.



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⁾

No processo de fabricação via forno elétrico a arco, a sucata de aço é fundida via ação do arco voltaico, energia proveniente de queimadores e reações químicas, principalmente as resultantes da injeção de oxigênio. Vários materiais são adicionados ao processo, tais como cal, grafite, fluorita e elementos de liga.⁽²⁾

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⁽³⁻⁸⁾ 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.

A poeira é formada pela volatilização de metais da carga, tais como zinco, cádmio e chumbo, que devido à temperatura de trabalho nos fornos elétricos passam para o estado gasoso (as temperaturas atingem até 1.680°C), são oxidados pelo excesso de oxigênio e posteriormente são condensados devido ao resfriamento provocado pela injeção de ar vindo do sistema de resfriamento.⁽¹⁾

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.⁽⁹⁾

O pó de aciaria é classificado como resíduo perigoso no Brasil de acordo com os critérios descritos na NBR 10.004,⁽¹⁰⁾ bem como em outros países produtores de aço, como Estados Unidos, Japão e União Européia. 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.

A Tabela 1 apresenta o resumo de algumas propriedades físicas de pós gerados durante a produção do aço e seguido de um breve comentário sobre as desvantagens de tais propriedades em relação ao manuseio, descarte e possível tratamento do pó de aciaria.

Tabela 1. Propriedades físicas de poeiras de aciaria e respectivos problemas associados ao seu manuseio, descarte e tratamento⁽¹¹⁾

Propriedades	Intervalos normalmente relatados	Desvantagens
Granulometria	Maioria das partículas são menores que 10 µm, onde a aglomeração de partículas ocorre em grande extensão	Após a lixiviação, apresenta dificuldade na separação sólido/líquido
Densidade Aparente	3,50 g/cm ³ – 4,74 g/cm ³	Volume considerável quando se visa o descarte ou armazenamento. Difícil de ser reintroduzido no processo de produção do aço sem aglomeração prévia ou técnicas de injeção.
Área Superficial Específica	0,40 m ² /g – 5,60 m ² /g, medida pelo método BET	Devido à área superficial relativamente alta, há necessidade de grande quantidade de reagente, no caso de processo hidrometalúrgico.
Umidade	0,1% - 0,3% de umidade para de umidade para sistemas de captação a seco. Em sistemas de captação a úmido, o pó pode apresentar até 50% de umidade.	Pós úmidos apresentam aglomeração e pós secos ficam em suspensão, sendo difícil sua retirada dos depósitos.



Vargas, Masuero e Vilela⁽¹²⁾ e Brehm⁽¹³⁾ obtiveram resultados de análises de massa específica de pó de aciaria que mostram um valor de $4,44 \text{ g/cm}^3$ e em relação à granulometria, o resíduo apresentou diâmetro médio de $0,83 \mu\text{m}$. Como mostra a tabela a seguir, o pó de aciaria é caracterizado por possuir densidade baixa, ou seja, entre $3,50 \text{ g/cm}^3$ e $4,74 \text{ g/cm}^3$ e devido a isto é muito volumoso.

Mantovani, Takano e Cavallante⁽¹⁴⁾ caracterizaram três diferentes pós, gerados em fornos elétricos a arco. Como resultados, encontraram densidade do pó entre $2,96 \text{ g/cm}^3$ e $3,76 \text{ g/cm}^3$ e área superficial entre $0,59 \text{ m}^2/\text{g}$ e $5,09 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pureza,⁽¹⁵⁾ em seu estudo encontrou área superficial específica da amostra de pó de aciaria, medida pelo método BET, um valor igual a $4,72 \text{ m}^2/\text{g}$, este estudo também mostrou que 50% das partículas do resíduo estavam abaixo de $0,66 \mu\text{m}$.

De acordo com Florêncio et al.,⁽¹⁶⁾ a poeira de aciaria, devido as suas características, principalmente a baixa granulometria, pode ser facilmente transportada pelo vento. Além disso, a separação sólido/líquido é dificultada quando se pretende fazer um ensaio de lixiviação. A armazenagem é dificultada pelas razões acima e pelo grande volume gerado. Para a reutilização no processo siderúrgico, processos de aglomeração deveriam ser empregados, porém, devido às características de fina granulometria e alta área superficial, grandes quantidades de reagentes teriam que ser utilizadas, encarecendo o processo.

Em função das diferenças nas composições dos vários tipos de poeiras geradas em aciarias, qualquer processo ou estratégia de reciclagem deve distinguir as poeiras geradas em aciarias que vão desde a produção de aços carbono, passando por aços ligados e chegando aos aços altamente ligados e aços inoxidáveis.⁽⁸⁾

Com relação ao processo de produção de aço em aciaria elétrica, as poeiras podem ser classificadas de duas formas, de acordo com a quantidade de zinco:^(1,9)

- poeira com alto teor de zinco: acima de 15% de Zn; e
- poeira com baixo teor de zinco: abaixo de 15% de Zn.

Em fornos elétricos a arco como em convertedores a oxigênio, a composição química dos pós produzidos é bastante variável, sabe-se que a composição química da poeira gerada depende do tipo de aço a ser produzido, natureza e a quantidade de sucata e adições que constituem parte da carga dos fornos ou convertedores.

A Tabela 2 apresenta alguns elementos presentes em poeiras de aciaria elétrica, pode-se observar nesta tabela, um fato bem conhecido de que poeiras oriundas de aciarias produtoras de aço carbono tendem a ser mais ricas em Zn e Pb, ao passo que as siderúrgicas que produzem aço inoxidável, geram uma poeira com teores menores destes dois metais, porém com teores maiores em Cr e Ni.



Tabela 2. Intervalo de composição química para alguns elementos presentes em poeiras de aciaria de siderúrgicas americanas⁽¹¹⁾

Elementos (% em peso)	Pó de Aciaria Elétrica (aço carbono)	Pó de Aciaria Elétrica (aço inoxidável)
Fe _{total}	24,9 – 46,9	22,2 – 35,9
Zn	11,12 – 26,9	1,77 – 6,22
Pb	1,09 – 3,81	0,23 – 0,78
Cd	0,03 – 0,15	0,006 – 1,79
Ni	0,06 – 0,58	2,01 – 10,1
Cr	0,01 – 0,12	0,15 – 3,34
Mo	<0,02 – 0,08	0,37 – 1,46
Mn	2,46 – 4,60	2,36 – 4,59
Mg	0,77 – 2,93	1,70 – 4,74
Cu	0,06 – 2,32	0,09 – 1,26
Ca	1,85 – 10,0	1,76 – 6,93
Si	1,35 – 2,49	1,36 – 4,83
Cl ⁻	0,51 – 2,36	0,47 – 1,17
F ⁻	0,01 – 0,88	1,36 – 4,83
K	0,06 – 1,12	0,80 – 5,07
Na	0,29 – 2,31	0,47 – 4,60

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.⁽¹⁷⁾

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 banho de ferro gusa em um forno tubular vertical; e
- após o resfriamento do forno à temperatura ambiente, será feita a pesagem do gusa e da escória para que seja feito um balanço de massa para avaliar a incorporação de ferro no banho.

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: Fundição 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:

- 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 raio-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 óptica 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 se 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 na quantidade de 805 g a 818 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 (1.400°C ou 1.450°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 á 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 3.

Tabela 3. 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 Fé, Fe₃O₄, Fe₂O₃ e FeO; Zn_{total} corresponde ao metal na forma de Zn, ZnO e de zinco associado com o Fé (ZnFe₂O₄)

Pode-se observar que o teor de Fe e o teor de Zn são compatíveis com os valores apresentados pelas siderúrgicas americanas.

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

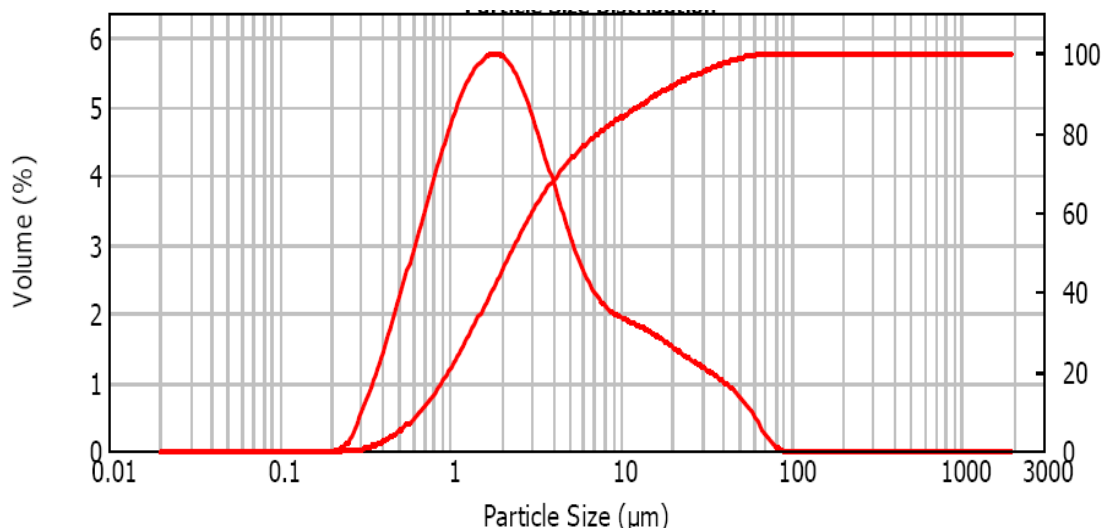


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas.

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 m²/g e o diâmetro médio da partícula 2,281 µm.

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

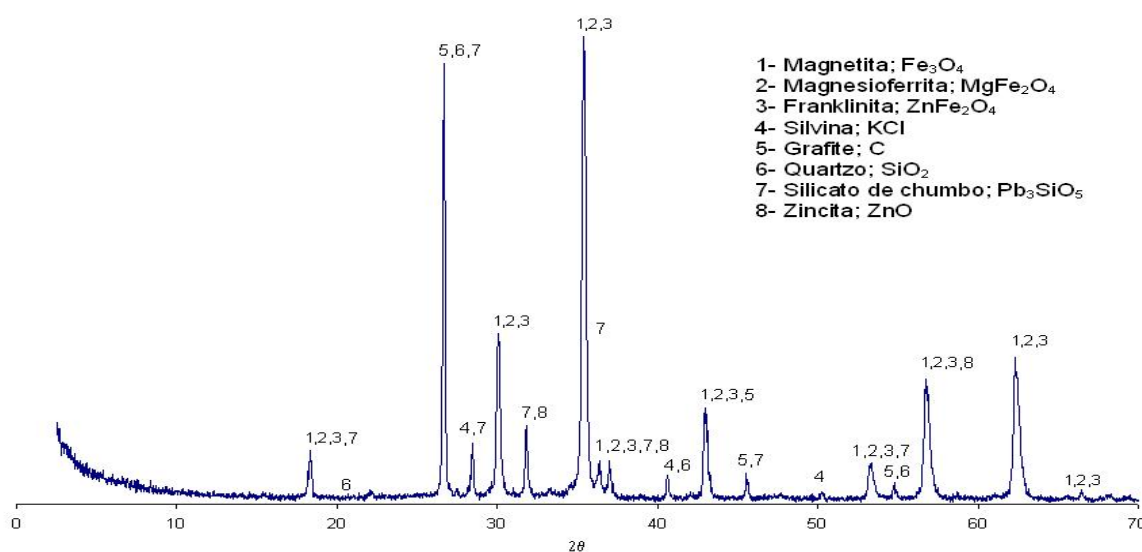


Figura 2. Espectro de difração de raios-X.

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.

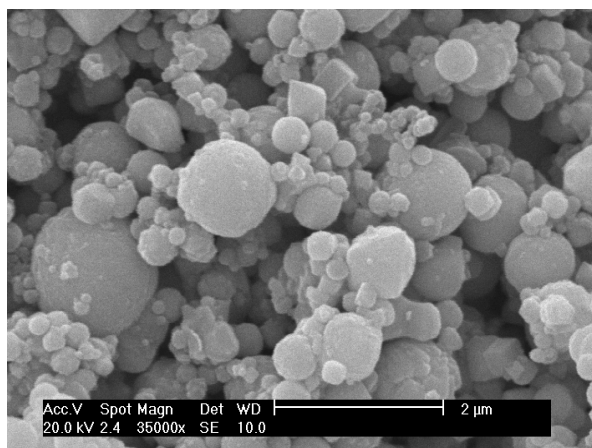


Figura 3. Microscopia Eletrônica da PAE.

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.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados dos experimentos efetuados com a adição de PAE na forma de briquete às temperaturas de 1.400°C e 1.450°C.

Tabela 4. Adição de PAE na forma de briquete a 1.400°C

PAE (Briquete)	Adição de PAE 9,43%	Adição de PAE 11,81%	Adição de PAE 14,17%
Massa inicial do gusa (g)	813,60	805,40	809,60
Massa do briquete (g)	76,80	95,10	114,70
Massa final do gusa (g)	760,90	803,60	805,40
Massa da escória (g)	86,90	59,80	47,40
% de escória	11,42	7,44	5,88
Massa da PAE volatil. (g)	42,60	37,10	71,50
% de PAE volatilizada	55,47	39,01	62,34
Massa gusa incorpor. (g)	(52,70)	(1,80)	(4,20)
% gusa incorporado	(6,92)	(0,22)	(0,52)

Observa-se que o percentual de gusa incorporado à temperatura de 1.400°C é negativo nos três experimentos sendo a perda maior no experimento de adição de 9,43% de PAE e a perda menor no experimento de adição de 11,81% de PAE. O maior percentual de poeira volatilizada combinado com o menor percentual de escória foi obtido no experimento com adição de 14,17% de PAE.

Tabela 5. Adição de PAE na forma de briquete a 1.450°C

PAE (Briquete)	Adição de PAE 9,43%	Adição de PAE 11,81%	Adição de PAE 14,17%
Massa inicial do gusa (g)	817,00	818,00	811,90
Massa do briquete (g)	77,12	96,58	115,02
Massa final do gusa (g)	820,75	818,80	815,80
Massa da escória (g)	33,80	35,40	58,70
% de escória	4,19	4,32	7,19
Massa da PAE volatil. (g)	39,57	60,38	54,42
% de PAE volatilizada	51,31	62,52	45,57
Massa gusa incorpor. (g)	3,75	0,80	3,90
% gusa incorporado	0,46	0,10	0,48



Observa-se que o percentual de gusa incorporado à temperatura de 1.450°C é positivo nos três experimentos sendo a maior incorporação no experimento de adição de 14,17% de PAE. O maior percentual de poeira volatilizada ocorreu no experimento de adição de 11,81% de PAE. O menor percentual de escória ocorreu no experimento com adição de 9,43% de PAE. Conclui-se nesta classe de experimentos que o aumento da temperatura contribui para o aumento da incorporação de PAE na massa do gusa final.

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 1.400°C em cadinho de alumina permitem concluir que a área de contato gusa/escória e o tempo de ensaio, não foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do gusa final.

Os experimentos a 1.450°C em cadinho de alumina evidenciam que a área de contato gusa/escória e o tempo de ensaio, foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do gusa final. Portanto, conclui-se que, nesta classe de experimentos, o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da incorporação de PAE na massa do gusa final.

É válido também ressaltar que, dentro do atual contexto, há uma tendência ao aumento do consumo mundial de ferro e aço e ao mesmo tempo, maiores exigências dos órgãos de controle ambiental. Soluções devem ser pensadas para recuperar o passivo ambiental gerado. O presente projeto objetivou contribuir nesse sentido.

Agradecimentos

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

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 Araújo, L. A. Manual de Siderurgia. Arte & Ciência, v. 1. São Paulo. 1997
- 3 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
- 4 Hagni, A. M.; Hagni, R. De; Demars, C.: Mineralogical Characterisitics of Eletric Arc Furnace Dusts. JOM, April, p. 28-30, 1991
- 5 Nolasco Sobinho, P. J.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Characterization of Dusts and Sludges Generatede During Stainless Steel Production in Brazilian Industries. Ironmaking 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 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
- 10 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação. Segunda Edição 2004.
- 11 Nyrenda, R.: The Processing of Steelmaking Flue-Dust: A Review. Minerals Engineering, v. 4, ns. 7-11, p. 1003-1025, 1991.
- 12 Vargas, A. S.; Masuero, A. B.; Vilela, A. C. F.: Estudo Microestrutural e Determinação do Calor de Hidratação em Pastas de Cimento Portland com Pó de Aciaria Elétrica. Ambiente Construído, v. 4, n. 2, p. 7-18, Abril/Junho, 2004.
- 13 Brehm, F. A.: Adição de Óxido de Zinco (ZnO) em Pastas de Cimento Portland visando Viabilizar a Reciclagem de Pões de Aciaria Elétrica (PAE) na Construção Civil. Porto Alegre, 2004. 105 p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.
- 14 Mantovani, M. C.; Takano, C.; Cavallante, F. L.: Caracterização de Três tipos de Poeiras em Fornos Elétricos a Arco. 53^o Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 1998. p. 1329-1343.
- 15 Pureza, J. C. C.: Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha – Aspectos Tecnológicos e Ambientais. Porto Alegre, 2004. 133 p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.
- 16 Florêncio, R. S. V.; Gouvêa, D.; Camargo, A. C.; Portela, J. C. S.: Fabricação de Tijolos com Matérias-Primas Argilosas do Município de Salto e Indaiatuba e com pó de aciaria elétrica. Anais do 47^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Julho/2003.
- 17 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