

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL, TERMOQUÍMICA E MECÂNICA DO COMPORTAMENTO DE PELotas AUTORREDUTORAS A BASE DE POEIRA DE ACIARIA ELETRICA CONTENDO ZINCO PARA O PROCESSO WAE LZ*

Leidy Julieth Hernández Buitrago¹

Flávio Beneduce²

Ivan Daza Prada³

Guilherme Frederico Bernardo Lenz da Silva²

Resumo

Uma grande quantidade de poeiras e fumos contendo óxidos de ferro, zinco, alumínio, cálcio, chumbo, magnésio e cádmio são habitualmente gerados durante a produção do aço em usinas siderúrgicas semiintegradas. Processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos têm sido desenvolvidos para o tratamento da poeira de aciaria elétrica (PAE). O processo Waelz, que recupera parte destes resíduos por meio de reações metalúrgicas de redução e oxidação em um forno rotativo, é uma tecnologia de destaque empregada para a recuperação dos metais voláteis, e tem sido a mais usada nos últimos 40 anos. Neste trabalho, foi realizado um estudo termodinâmico do processo Waelz, visando à otimização das condições metalúrgicas necessárias para garantir a recuperação dos metais voláteis (em especial zinco), de forma a assegurar a minimização de impactos ambientais e maximização de opções de processamento para a recuperação do zinco contido. As variáveis cinéticas foram estudadas por meio da execução de uma série de 6 experimentos, englobando os principais fatores do processamento, tais como: tipo de redutor e tempo/temperatura de processamento. Também foi avaliado o comportamento mecânico das pelotas para cada formulação. Caracterizações por meio de microscopia eletrônica com microanálise via EDS, difração de raios X, fluorescência de raios X, análise granulométrica a laser, resistência à compressão, porcentagem de matéria volátil, carbono fixo e cinzas foram empregados.

Palavras-chave: Pelotas autorredutoras; Recuperação do zinco; Tratamento de resíduo de aciaria; Processo Waelz.

EVALUATION MICROSTRUCTURAL, TERMOCHEMISTRY AND MECHANICAL OF BEHAVIOR PELLETS AUTO REDUCING OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST CONTANING ZINC FOR WAE LZ PROCESS

Abstract

A high amount of residues such as dust and fumes containing iron oxides, zinc, aluminum, calcium, lead, magnesium and cadmium are usually generated during the steel production in steel mills, which produce it from scrap melting. Hydrometallurgical and pyrometallurgical processes have been developed to the treatment of electric arc furnace dust (EAF). The Waelz process, that recovers part of these residues through metallurgical reactions of oxidation and reduction in a rotary kiln, is a leading technology used for the recovery of volatile metals, and has been widely used over the past 40 years. In this work, an initial thermodynamic and kinetic study of the Waelz reduction process was conducted, aiming to optimize the metallurgical conditions needed to ensure the recovery of volatile metals (especially zinc) and therefore assure the minimization of environmental impacts and maximization of more sustainable processing options and with higher added value due to the increase of zinc recovery from the dust and metallurgical residues. Kinetic variables were studied by running a series of six experiments, covering the main processing variables such as content and type of the binder, content and type of the reducer and processing time/temperature. The behavior and thermomechanical properties will also be assessed. There were used characterizations by electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, particle size analysis with laser, compressive strength, percentage of volatile matter, fixed carbon and ash were employed.

Keywords: Self-reduction pellets; Zinc recovery; Steelmaking dust treatment; Waelz process.

¹ *Engenheira de Materiais, Mestrando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica (Poli), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.*

² *Prof. Doutor, Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP, São Paulo, SP, Brasil.*

³ *Eng. Metalurgista, Graduando, Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP, São Paulo, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O aumento da produção de aço na siderurgia utilizando o forno elétrico a arco e a tendência de revestir as chapas de aço com zinco para prevenir sua corrosão, tem acrescentado a proporção de sucata galvanizada usada atualmente. Além disso, o aumento da conscientização ambiental, aplicação de conceitos de sustentabilidade e aumento das exigências ambientais, são fatores que permitem prever o aumento da reciclagem das poeiras de aciaria elétrica (PAE).

Na Figura 1 se apresenta as porcentagens dos principais destinos que tem o zinco após de se recuperar da PAE, é evidente que a maioria de zinco é destinado para a indústria de aço galvanizado, aço que majoritariamente irá formar parte da sucata metálica com que é carregado o forno elétrico a arco, o que é garantia de um bom teor de zinco na próxima PAE.

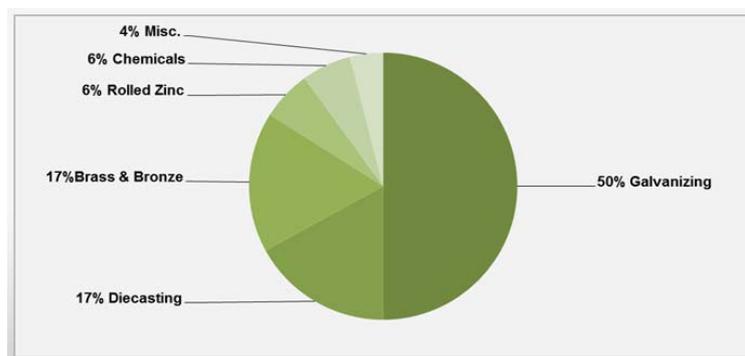


Figura 1. Usos finais do Zinco. [1]

O processo Waelz é uma tecnologia madura, proposta e patenteada na Alemanha em 1913 [2] e a muito se aplica para a reciclagem de poeira de aciaria no mundo inteiro, especialmente para a PAE. Em 1997, na União Europeia o processo Waelz foi o destino de 45% da quantidade total de pó dos filtros de fornos elétricos a arco, 55% foi descartado em aterros, utilizado para o enchimento de minas ou armazenados para uso futuro [3]. Estima-se que dos 7,5 milhões de toneladas aproximadamente de PAE gerada atualmente no mundo duas quais 45% são reciclados, principalmente nos Estados Unidos, Europa, Japão e Taiwan [1].

Processo Waelz é um processo pirometalúrgico caracterizado pela volatilização dos metais não ferrosos como o zinco, chumbo e cádmio a partir de uma mistura sólida oxidada por meio da redução com coque/carvão no forno rotatório sem a necessidade de se gerar escória líquida.

A caracterização das matérias primas é uma etapa muito importante no processo Waelz, já que a PAE tem uma composição química muito variável. Segundo Nyirenda [4] para a PAE de aço ao carbono o conteúdo de zinco pelo geral está entre 11,12 e 26,9 % em peso. O conteúdo de zinco na PAE de aço inoxidável está entre 1,77 e 6,22% em peso, mas através dos estudos realizados por Menad [5] concluíram que a poeira de aciaria pode ter teores de zinco superiores de 30%. A PAE pode conter também altas concentrações de cloro e flúor que podem criar um problema técnico importante nos processos metalúrgicos [5]. Segundo Southwick [6] a lavagem da PAE para eliminar cloretos alcalinos antes do processo térmico, pode ser uma forma de eliminar esse problema.

Os elementos principais contidos na poeira são o ferro e o zinco, estes podem-se apresentar em diferentes estruturas mineralógicas. O ferro, que pode estar presente

na forma de magnetita, wustita ou Fe metálico. O zinco pode estar na forma de zincita (ZnO) ou de franklinita (ferrita de zinco, Fe_2ZnO_4) [7].

Segundo Lee & Song e Nyirenda [4, 8] a poeira de aciaria elétrica apresenta partículas esféricas com diâmetros de aproximadamente $1\mu\text{m}$, além de partículas maiores do que $9\mu\text{m}$, sendo resultantes da aglomeração de partículas menores. Na pesquisa feita por Machado [9] se indica que as partículas da PAE tem uma tendência de estar como agregados que consistem em partículas individuais muito finas e que a maior parte dos metais está nestas partículas mais finas. Através da análise granulométrica feita no analisador a laser por Grillo [10], é possível observar que aproximadamente o 85% das partículas da PAE tem um diâmetro menor que $10\mu\text{m}$. Em Análises granulométricas, utilizando o mesmo equipamento do que Grillo, Telles [11] chegou à conclusão de que 90% das partículas da poeira de aciaria elétrica abaixo de $8,21\mu\text{m}$, Mantovani [12] determinou em dois tipos de PAE que quase o 90% tem um tamanho inferior do que $10\mu\text{m}$. e Machado [9], afirma que o tamanho médio de partícula da PAE estudada foi de $1,88\mu\text{m}$.

A caracterização do redutor também é de suma importância, já que tem uma estreita relação com a cinética das reações do processo e as condições do mesmo. No estudo feito por Flores [13] do material carbonoso para utilização em autoredução, se realizaram análises sobre a base seca de quatro tipos de carvões diferentes, nos quais o carvão vegetal e o carvão de coque ocupam os dois primeiros lugares no estudo. Os resultados obtidos estão na Tabela 1. Resultados de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para o carvão vegetal (CV) e o coque de petróleo (CP) [13] tabela 1.

Tabela 1. Resultados de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para o carvão vegetal (CV) e o coque de petróleo (CP) [13]

Tipo	% Cinzas	% Mat. Volátil	%Carbono fixo
CV	5,96	23,85	70,19
CP	2,59	5,61	91,8

Os produtos obtidos no processo são o óxido Waelz de zinco, que acumula os componentes não-ferrosos do alimento, principalmente Zn com uma concentração de 54 a 60%, e a escória ácida, que é rica em ferro (em várias formas de oxidação), CaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 e outros óxidos metálicos de alto ponto de ebulição [2,7].

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o comportamento das pelotas autorredutoras de zinco para levar ao processo Waelz, estas pelotas foram obtidas a partir uma mistura de PAE, se avaliaram dois redutores (carvão vegetal e coque de petróleo) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como aglomerante. Assim mesmo se estudaram as variações da microestrutura, as propriedades mecânicas e o comportamento cinético do processo de oxido-redução dos compostos voláteis (especialmente Zn).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização de matérias primas e aglomerante

A PAE, o carvão vegetal e o carvão de petróleo (coque) foram secos, desaglomerados e classificados. Caracterizaram-se por meio de análise granulométrica (AG), análise química (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia

eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), umidade e material volátil, cinzas e carbono fixo.

2.2. Pelotização

A PAE e os redutores foram secados por 2 horas numa temperatura de 140°C para evaporar a umidade completamente, posteriormente foram homogeneizadas a matérias primas e finalmente foram feitas as pelotas de 10 mm de diâmetro manualmente, como aglomerante foi utilizado CaOH_2 (4% em massa) e melação numa proporção de 4%.

2.3. Caracterização das pelotas autorredutoras

As técnicas empregadas neste estudo para a caracterização das pelotas a verde e posterior à redução foram: resistência à compressão, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foram empregadas técnicas de fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliar a evolução do teor de zinco na redução carbotérmica. Determina-se as fases cristalinas e morfologia/microestrutura antes e após da redução.

2.4. Planejamento de Experimentos para Redução Carbotérmica:

A tabela 2 apresenta as diferentes formulações e temperaturas de ensaios realizadas. Em cada experimento foram reduzidas cinco pelotas (individualmente), cada pelota teve seu tempo de redução avaliado dependendo da temperatura do ensaio (isotérmico), para as temperaturas de 800, 1050 e 1150°C. Os tempos observados foram de 90, 40 e 20 min respectivamente, fazendo passar nitrogênio em contracorrente (baixo para cima) a uma pressão de 0,20 mm de Hg. Posteriormente, a temperatura foi reduzida por meio da elevação da vazão de nitrogênio.

Tabela 2. Formulações das pelotas autorredutoras

Experimento	PAE	Aglomerante	Redutor	Temperatura
1	78,9 %	Ca(OH)_2 (4% + Melaço (4%))	Carvão vegetal (13,1%)	800°C
2				1050°C
3				1150°C
4	79,9 %	Ca(OH)_2 (4%) + Melaço (4%)	Coque de petróleo (coque) (12,1)	800°C
5				1050°C
6				1150(%)

Variável tempo: foi avaliada até que a perda de massa ficou constante em todos os ensaios.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das matérias primas

- **Análise química da PAE (FRX)**

Na tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização da PAE, obtida por fluorescência de raios X.

Tabela 3. Análise química (FRX) da PAE

Elemento ou composto	(%)
FeO	35,376
ZnO	20,423
CO ₂	14,5
CaO	12,395
SiO ₂	5,754
Cl	2,451
MnO	1,818
PbO	1,548
K ₂ O	1,516
MgO	1,297
SO ₃	0,927
Al ₂ O ₃	0,723
Cr ₂ O ₃	0,296
CuO	0,244
Br	0,206
P ₂ O ₅	0,204
TiO ₂	0,126
SnO ₂	0,067
BaO	0,051
SrO	0,047
NiO	0,026
Rb ₂ O	0,0005
PF	14,5

- **Difração de raios X (DRX)**

O espectro de difração mostrado na figura 2, corresponde à PAE, o pico com maior intensidade corresponde à Frankilinita, o ferro está predominantemente na forma de hematita, mas também aparece na forma de magnetita.

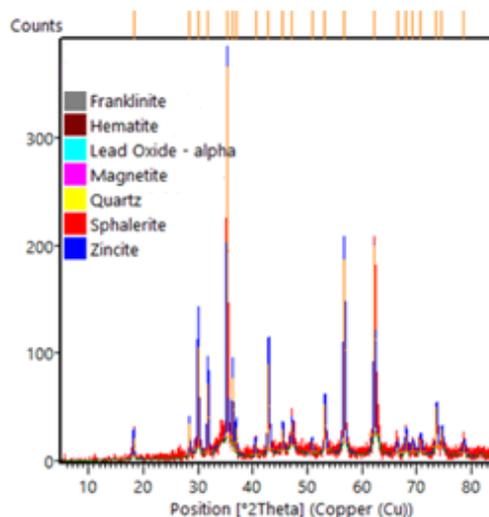


Figura 2. Espectro de difração de raios X da PAE.

- **Análise granulométrica**

Na figura 3 apresentam-se as distribuições granulométricas da PAE, o carvão de petróleo (coque), o carvão vegetal e o hidróxido de cálcio, os tamanhos de partícula máximos são de 0,36mm, 0,25mm; 0,36mm e 0,30mm respetivamente. Quase o 50% da PAE está neste tamanho máximo de 0,36 mm.

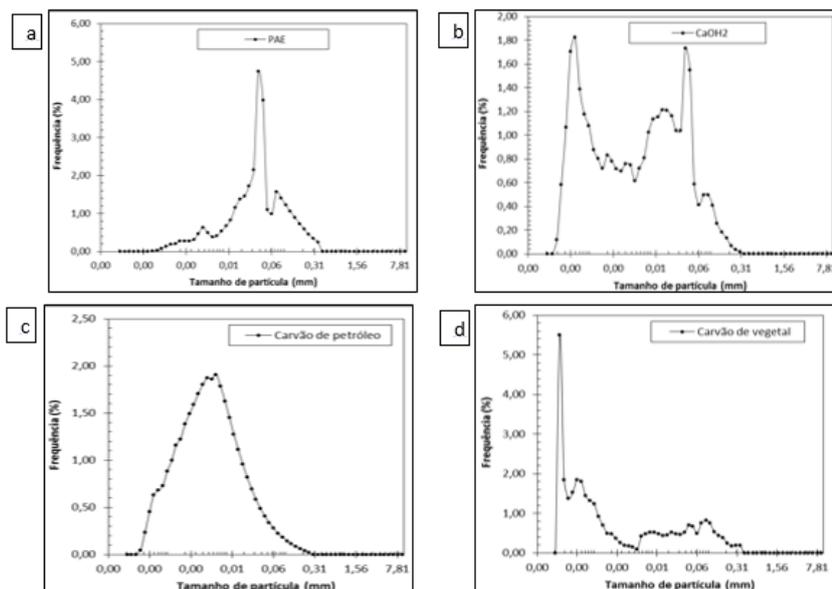


Figura 3. Análise granulométrica das matérias primas (a) Poeira de aciaria elétrica. (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (c) Coque de Petróleo, (d) Carvão vegetal.

- **MEV e EDS**

Na figura 4 se pode ver a morfologia da PAE e dos agentes redutores (coque de petróleo e carvão vegetal). Pode se observar que na imagem (a), a poeira apresenta uma forma esférica, forma que pode estar relacionada com um dos mecanismos de formação da PAE onde provavelmente ocorreu por injeção do metal líquido ou da escoria, as partículas esféricas maiores tem um tamanho aproximado de $1\mu\text{m}$ e outras partículas menores que $1\mu\text{m}$ ficam aglomeradas entre si. Estes resultados estão dentro dos dados citados na literatura [4,8]. Nas imagens (b) e (c), se pode observar uma morfologia e tamanho similar dos carvões vegetal e de petróleo.

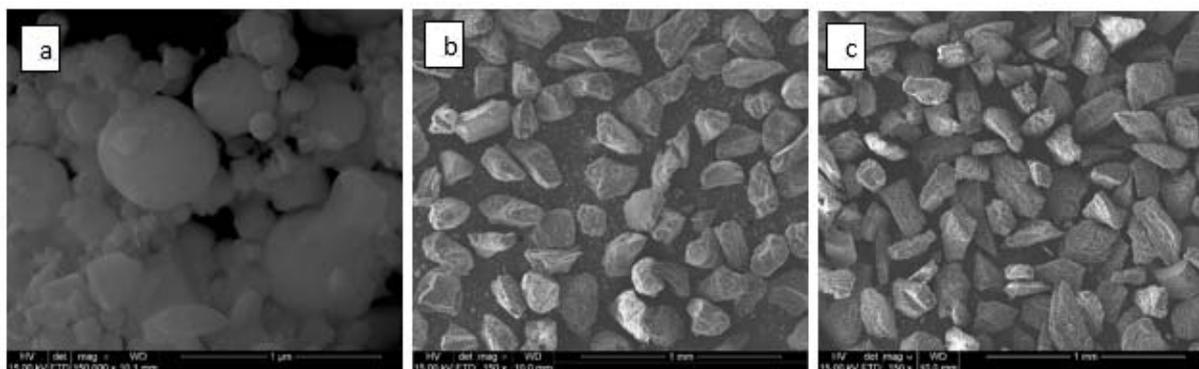


Figura 4. Imagens de MEV. (A) partículas de PAE. (B) Coque de petróleo. (C) Carvão de Vegetal.

- **Umidade, carbono fixo e material volátil dos carvões.**

Os resultados da caracterização dos redutores: umidade, material volátil, carbono fixo e fonte de enxofre (SO_3).

Tabela 4. Resultados de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para o carvão vegetal (CV) e o Coque de petróleo (CP)

Tipo de Carvão	Porcentagem de Material Volátil (%)	Porcentagem de umidade (%)	Porcentagem de Cinzas (%)	Porcentagem de Carbono fixo (%)	SO ₃ (%)
Vegetal	30,23 ± 1,00	0,05 ± 0,00	0,77 ± 0,26	69,00 ± 0,52	2,97
Petróleo	11,25 ± 0,24	0,01 ± 0,00	14,37 ± 0,17	74,38 ± 0,05	1,52

- **Material volátil da PAE**

Após a realização da determinação de material volátil para a poeira de aciaria elétrica (11,24 ± 1,20) % a 960°C, em uma atmosfera controlada de nitrogênio, realizou-se avaliações de material coletado (cristalizado) na borda do cadinho cerâmico e em seu interior. Estas caracterizações indicaram a formação de cristais hexagonais de óxido de zinco, informação que se corrobora com o espectro e a composição química que mostra um 76,29 % em peso de Zinco na área 1. A figura 6 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados do material que ainda não reagiu a temperatura de 960°C, as zonas claras indicam a presença de chumbo e ferro.

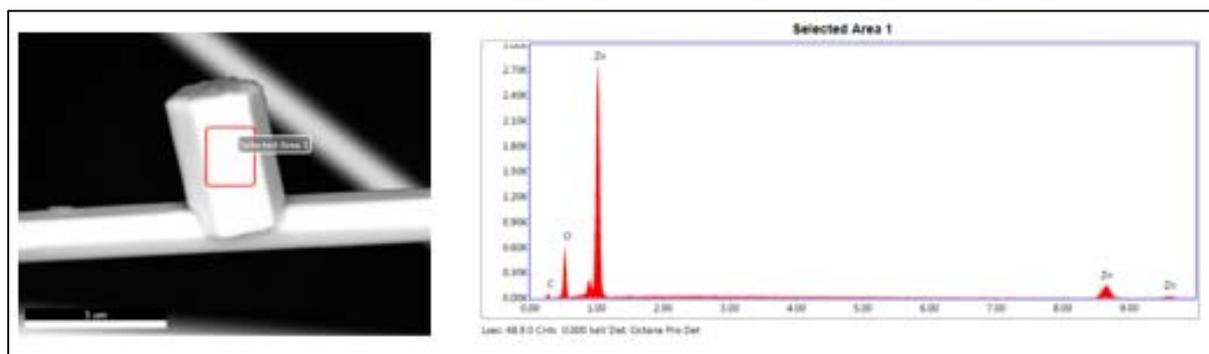


Figura 5. Material volátil da PAE. (MEV- elétrons retroespalhados) morfologia e composição química (ZnO).

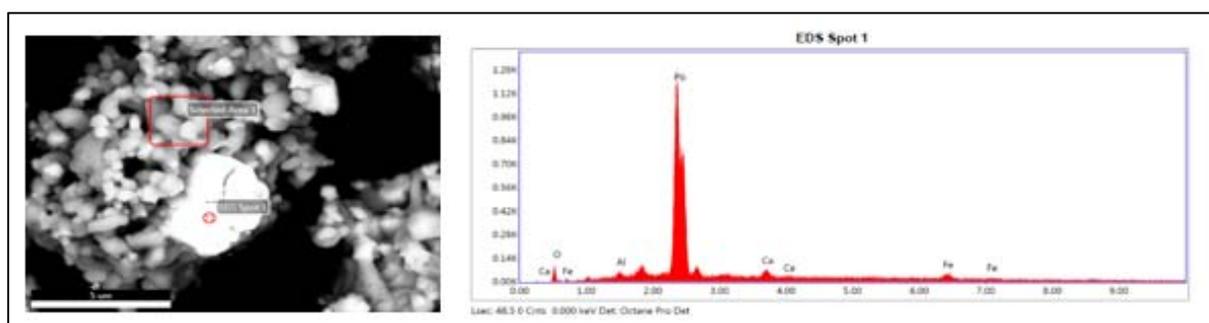


Figura 6. Material PAE que ficou não reagiu na temperatura de 960°C. (MEV- micrografia de elétrons retroespalhados) morfologia e composição química (EDS) com indicação da presença de chumbo.

3.2. Ensaio compressão

As pelotas a base de PAE contendo com carvão vegetal como redutor mostraram os melhores resultados de resistência à compressão, em todos os ensaios realizados a diferentes tempos: 1, 3,7 e 14 dias.

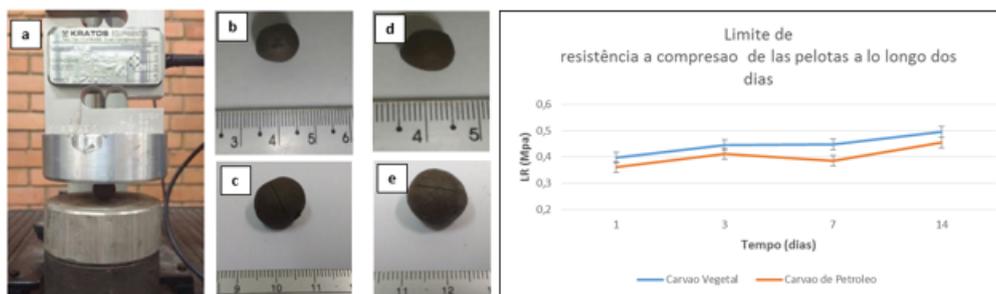


Figura 7. Ensaio de compressão das pelotas a verde: (a) Célula de carga do equipamento marca KRATOS, (b) e (c) pelota com coque de petróleo antes e depois do ensaio, respectivamente. (d) e (e) pelota com carvão vegetal antes e depois do ensaio, respectivamente. Ao lado, curva do limite de resistência à compressão das pelotas em função do tempo.

3.3. Redução Carbotérmica

Na figura 8 se apresentam as curvas perda de massa em função do tempo para o processo de redução das pelotas em diferentes temperaturas. Pode se observar que as pelotas de PAE com coque de petróleo tem um comportamento muito mais homogêneo e estabilizam em tempos menores do que as pelotas com carvão vegetal. Nota-se também que as pelotas feitas com carvão vegetal começaram a perder massa mais rapidamente do que as pelotas a base de coque. Este comportamento é atribuído à maior reatividade do carvão vegetal em comparação ao coque de petróleo.

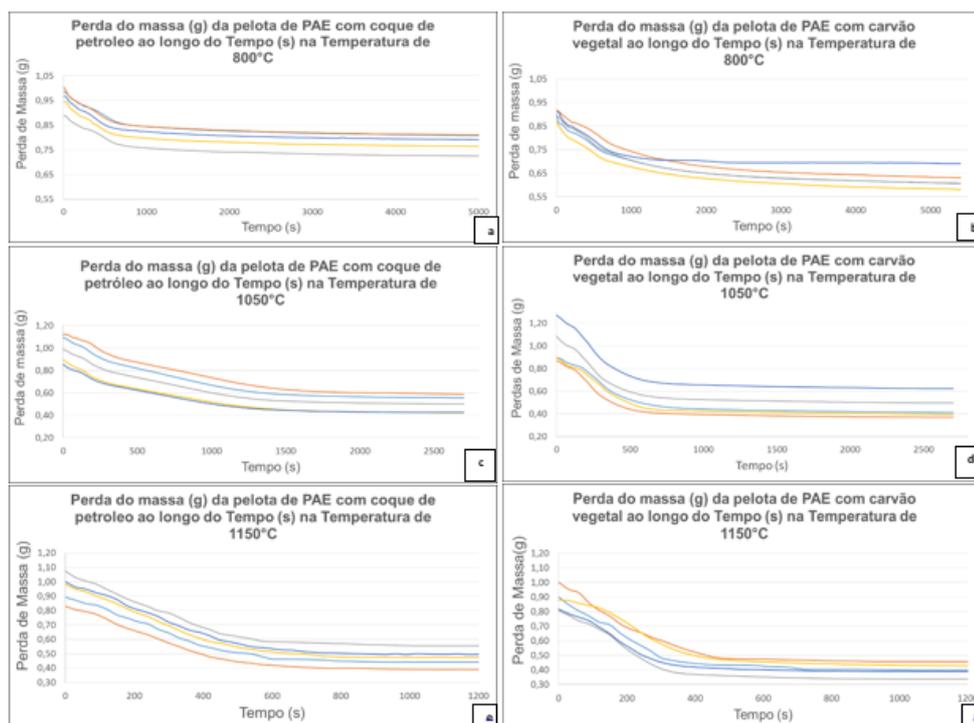


Figura 8. Curvas de redução carbotérmica das pelotas de PAE. a), c) e e) com coque de petróleo nas temperaturas de 800, 1050 e 1150°C respectivamente. b), d) e f) com carvão vegetal nas temperaturas de 800, 1050 e 1150°C respectivamente.

As figuras 9 e 10, apresentam o aspecto macroscópico da evolução morfológica das pelotas ao longo do processo de redução. Já as figuras 11 e 12 são observadas a evolução e mudança morfológica que ocorre no interior das pelotas. Nota-se claramente a formação de diferentes fases à temperatura 1150°C, temperatura esta

que coincide com mudança na resistência mecânica das pelotas reduzidas quando se emprega carvão vegetal e coque de petróleo como redutores (figura 13). A análise EDS não mostrou resultados para o zinco a partir da temperatura de 1050°C.

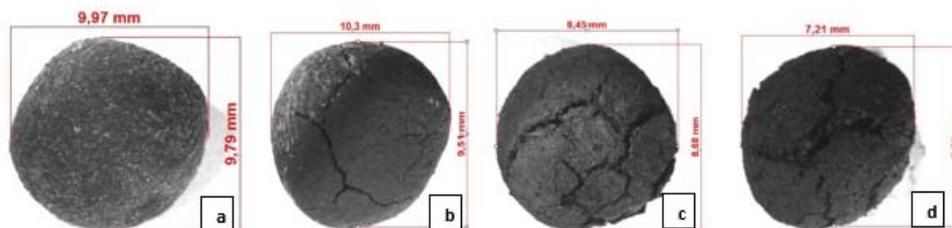


Figura 9. Pelotas de PAE com coque de petróleo como redutor. a) pelota sem reduzir. b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800°C, 1050°C e 1150°C respectivamente.

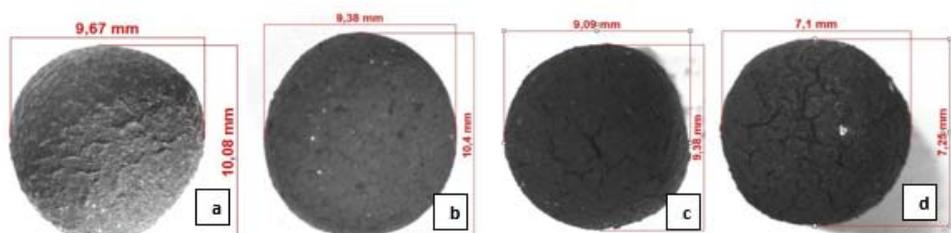


Figura 10. Pelotas de PAE com carvão vegetal como redutor. a) pelota sem reduzir. b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800°C, 1050°C e 1150°C respectivamente.

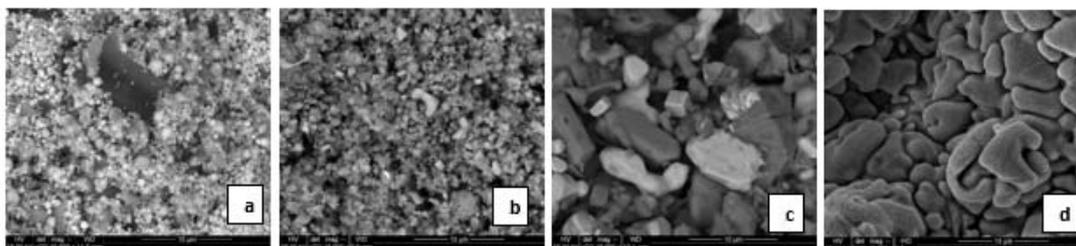


Figura 11. Microestrutura das pelotas de PAE com coque de petróleo como redutor (MEV). a) pelota sem reduzir. b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800°C, 1050°C e 1150°C respectivamente. Na figura c) as zonas são ricas em Cálcio e na figura d) se tem uma fase homogênea rica em Cálcio e Ferro.

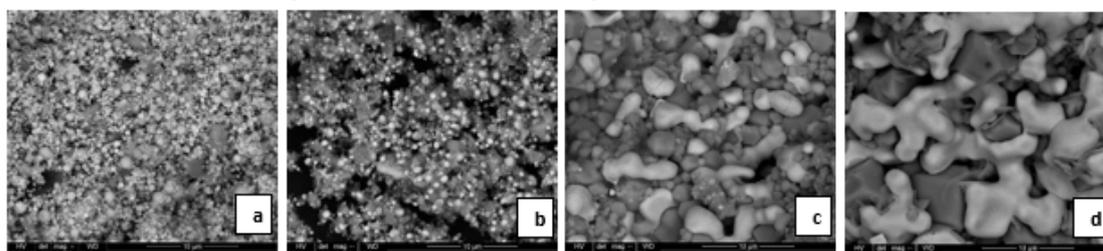


Figura 12. Microestrutura das pelotas de PAE com carvão vegetal como redutor (MEV). a) pelota sem reduzir. b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800°C, 1050°C e 1150°C respectivamente. Na figura b) as pequenas esferas brancas correspondem ao óxido de chumbo e nas figuras c) e d) as zonas mais claras correspondem aos óxidos de Silício e Cálcio.

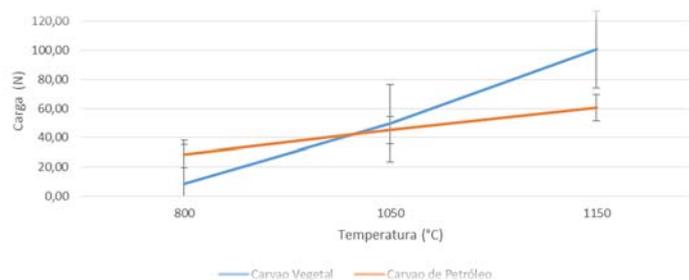


Figura 13. Resistência à compressão das pelotas de PAE reduzidas nas diferenças temperaturas

Os resultados de difração de raios X das pelotas reduzidas indicam a formação de fases semelhantes, indicando que na proporção empregada e de acordo com o limite de detecção usual da técnica de difração, não houve mudanças significativas em termos de fases cristalinas.

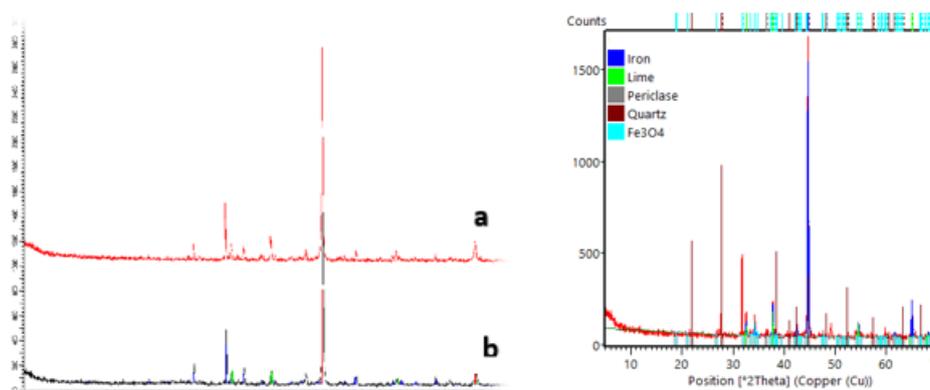


Figura 14. Difratogramas de raios X com indicação das fases formadas após redução à temperatura de 1050°C para diferentes agentes redutores: a) coque de petróleo, b) carvão vegetal. Ordem das fases em quantidade: ferro metálico, CaO, MgO, SiO₂ e Magnetita

4. CONCLUSÕES

- As pelotas que apresentaram o melhor comportamento mecânico na resistência a compressão, à verde e após de serem reduzidas na temperatura de 1150°C são as testadas com uma porcentagem de 13,09% carvão vegetal como redutor.
- O tipo de carvão não influencia nas fases formadas após da redução carbotérmica nas pelotas estudadas, mas sim nas etapas de aglomeração e microestrutura das pelotas reduzidas.
- Embora as pelotas de PAE feitas com carvão vegetal começam a perder peso mais rápido do que as pelotas feitas com coque de petróleo, estas últimas tem uma melhor estabilidade e apresentam um comportamento mais homogêneo na perda de massa ao longo do tempo. Nota-se uma mudança na resistência a compressão das pelotas reduzidas com diferentes redutores, sendo que em torno de 1150°C a resistência mecânica das pelotas reduzidas com carvão vegetal ou coque de petróleo ficaram semelhantes.

Agradecimentos

CNPq e CAPES PROEX.

REFERÊNCIAS

- 1 Global steel dust. (2016). Proven Waelz Kiln Technology. Retrieved March 17, 2016, from http://www.globalsteeldust.com/waelz_kiln_technology
- 2 Ruetten, J., & Crittendon, R. (2006). ENVIRONMENTAL FRIENDLY RECYCLING OF EAF STEEL MILL DUST.
- 3 Sander, K., Jepsen, D., Schilling, S., Tebert, C., & Ipsen, A. (2004). *Definition of waste recovery and disposal operations. Part B, Neutralisation of waste specific environmental risks*. Hamburg, Germany.
- 4 Nyirenda, R. L. (1991). The processing of steelmaking flue-dust: A review. *Minerals Engineering*, 4(7-11), 1003–1025. [http://doi.org/10.1016/0892-6875\(91\)90080-F](http://doi.org/10.1016/0892-6875(91)90080-F)
- 5 Menad, N., Ayala, J. N., Garcia-Carcedo, F., Ruiz-Ayúcar, E., & Hernández, A. (2003). Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. *Waste Management*, 23(6), 483–491. [http://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00151-4](http://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00151-4)
- 6 Southwick, L. M. (1998). The Regulatory Encouragement of Metals Recycling — Vete a Otro Perro Con Ese Hueso. *THE JOURNAL OF THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY*, 21–26.
- 7 Madías, J. (2009). Reciclado de polvos de horno eléctrico. *Revista Acero Latinoamericano*, 513, 26 – 35.
- 8 Lee, G. S., & Song, Y. J. (2007). Recycling EAF dust by heat treatment with PVC. *Minerals Engineering*, 20(8), 739–746. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.03.001>
- 9 Machado, J. G. M. S., Brehm, F. A., Moraes, C. A. M., Santos, C. A. dos, Vilela, A. C. F., & Cunha, J. B. M. da. (2006). Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 953–960. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.044>
- 10 Grillo, F. F. (2011). *Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono*. Universidade de Sao Paulo.
- 11 Telles, V. B. (2010). *Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco*. Universidade de São Paulo.
- 12 Mantovani, M. C. (1998). *Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-reductoras*. Universidade de Sao Paulo.
- 13 Flores, I. V. (2011). *Estudo de Materiais Carbonosos alternativos para utilização em autorredução*. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul.