

## ESTUDO DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DA FRANKLINITA PRESENTE NA LAMA FINA DE ACIARIA LD<sup>1</sup>

Emanuel Augusto de Oliveira e Silva<sup>2</sup>  
Marcela do Valle Rodrigues<sup>3</sup>  
Edwin Auza Villegas<sup>4</sup>  
Marcelo Borges Mansur<sup>5</sup>

### Resumo

O presente trabalho teve como intuito avaliar a decomposição da franklinita presente na lama fina de aciaria LD visando remover o zinco contido neste resíduo de modo que este possa ser reaproveitado no processo de produção de aço. O zinco encontra-se na lama em teores entre 1%-5% em massa. Porém, 70% deste metal está sob a forma de franklinita, espécie do grupo dos espinélios que é refratária a lixiviações alcalinas. Desta forma, é necessário calcinar a lama com NaOH para decompor a franklinita e, assim, submetê-la a etapa de lixiviação alcalina. Observou-se que a reação de decomposição se estabiliza em torno de 15-25min, sendo favorecida em temperaturas intermediárias (300°C-400°C) e desfavorecida acima destes valores.

**Palavras-chave:** Lama de aciaria; Zinco; Franklinita; Tratamento de resíduo siderúrgico.

### ESTUDY OF DECOMPOSITION REACTION OF FRANKLINITE PRESENT IN THE FINE FRACTION OF BASIC OXYGEN FURNACE SLUDGE

#### Abstract

The present work aims to evaluate the decomposition of franklinite present in fine fraction of basic oxygen furnace sludge in order to remove the zinc contained in the waste, in a way that it can be reused in the production process of steel. Zinc is found in the sludge in concentrations between 1%-5 wt%. However, 70% of this metal occurs as franklinite, a spinel phase, which is refractory to alkaline leaching. Therefore, it is necessary to calcine the sludge with NaOH to decompose franklinite and thereby subject it to alkaline leaching step. It was observed that the decomposition reaction becomes stable around 15-25min being favored at intermediate temperatures (300°C-400°C) and disfavored above these values.

**Key words:** Basic oxygen furnace sludge; Zinc; Franklinite; Steelmaking waste treatment.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Aluno de pós-graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>3</sup> Estudante de Graduação em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Químico, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a disposição adequado dos resíduos gerados na produção de aço, além de sua reutilização no próprio processo ou como matéria prima para outras indústrias não é apenas uma questão ambiental, mas também um fator econômico importante, pois influencia tanto o marketing empresarial quanto a economia de recursos.

Desta forma, ganha-se destaque a lama fina de aciaria LD, resíduo gerado em grandes quantidades no convertedor LD, cerca de 20 a 30kg por tonelada de aço bruto produzido, e captado no sistema de limpeza de gases.<sup>(1-3)</sup>

Segundo Cantarino, Carvalho Filho e Mansur<sup>(2)</sup> de acordo com a norma NBR 10004,<sup>(4)</sup> esta lama é classificada com resíduo Classe II-A não inerte e não perigoso, sendo necessário sua disposição em aterros especiais. Entretanto, analisando sua composição típica, Tabela 1, observa-se um teor de ferro elevado, da ordem de 50% a 60%, sendo assim, um resíduo com potencial para ser reaproveitado no próprio processo de produção de aço, como matéria prima para a sinterização ou pelletização.

**Tabela 1.** Composição percentual média em massa da lama fina de aciaria LD<sup>(5-9)</sup>

Elemento	Composição	
<b>Zn</b>	2,4%	± 1,4%
<b>Fe</b>	55,4%	± 10,8%
<b>Ca</b>	7,2%	± 3,4%
<b>Mg</b>	1,4%	± 0,6%
<b>C</b>	1,3%	± 0,3%
<b>Mn</b>	0,7%	± 0,1%
<b>Si</b>	0,6%	± 0,2%
<b>Pb</b>	0,4%	± 0,4%
<b>Ti</b>	0,3%	± 0,4%
<b>Al</b>	0,1%	± 0,0%
<b>Na</b>	0,1%	± 0,1%
<b>K</b>	0,0%	± 0,1%
<b>Cr</b>	0,0%	± 0,0%

Porém, um empecilho para a reutilização dessa lama reside na grande quantidade de zinco, que pode variar de 1-5%, o qual está relacionado a formação de cascão na parede refratária dos altos fornos. O zinco presente no resíduo, está sob a forma de zinicita (ZnO) e franklinita (Fe<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub>), sendo esta última a espécie predominante.

Para remover este zinco, pode-se utilizar métodos pirometalúrgicos, que consistem em vaporizar o zinco. Estes métodos requerem a utilização de equipamentos especiais para trabalhar em altas temperaturas e envolvem altos custo energéticos.<sup>(1,10,11)</sup> Pode-se utilizar também métodos hidrometalúrgicos, que baseia-se na lixiviação seletiva, em pH alcalino, do zinco frente ao ferro. Porém, como grande parte do zinco está sob a forma de franklinita, espécie do grupo dos espinélios e refratária lixiviações alcalinas, este processo é pouco eficiente. Assim, para contornar estes empecilhos, vem sendo proposto ao longo dos últimos anos a utilização de um método híbrido.<sup>(2,5,11-14)</sup>

O processo consiste de duas etapas, uma pirometalúrgica a baixas temperaturas, na qual é realizada a calcinação alcalina da lama na presença de NaOH com o objetivo de converter a franklinita em espécies lixiviáveis em pH's alcalinos, seguida de outra

hidrometalúrgica, na qual é realizada uma lixiviação seletiva frente ao ferro, utilizando-se uma solução de NaOH 1M (pH em torno de 13,7).

No presente estudo foi mostrado a importância da etapa de calcinação do método híbrido de remoção de zinco da lama fina de aciaria LD, além de analisar em quais faixas de temperatura e tempo de reação a decomposição da franklinita é favorecida.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Preparo das Amostras de Lama Fina de Aciaria LD**

A *ArcelorMittal* (João Monlevade - MG) coletou amostras de lama fina de aciaria LD seguindo a norma NBR 10007.<sup>(15)</sup> Primeiramente as amostras foram submetidas a um processo de secagem, o qual consistia em dispor a lama em tabuleiros de alumínio e leva-los ao interior de uma estufa de secagem (marca Fanem, modelo 315 Se) a cerca de 80°C. A lama foi pesada em uma balança de 2 em 2h (marca Bel Engineering, modelo Mark 100 Classe II) até não se perceber alteração de sua massa, obtendo assim amostras isentas de umidade. A lama foi submetida a processo de amostragem logo após o seu resfriamento em dessecador. Deste modo, a lama foi alimentada a um divisor tipo Jones (modelo n<sup>o</sup> 10, 16 grelhas) e o procedimento repetido até obter-se amostras de aproximadamente 10g, que foram acondicionadas em sacos plásticos lacrados.

### **2.2 Determinação da Composição Química da Lama Fina de Aciaria LD**

Afim de determinar a composição química da lama, pesou-se 0,1g da amostra seca em uma balança de precisão com quatro casas decimais (marca Mettler Toledo, modelo AG 245), a qual foi digerida utilizando-se 30mL de ácido nítrico (65%, marca Synth). A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e completado o volume com água deionizada. Amostras desta solução foram diluídas e enviadas para análise utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 300).

### **2.3 Determinação da Quantidade de Franklinita**

Com a finalidade de determinar o percentual de franklinita presente na lama fina de aciaria, foram selecionadas 4 amostras, sendo que três foram lixiviadas em solução de NaOH 1M (pH = 13,8) utilizando um shaker (marca New Brunswick Scientific, modelo Annova44) e a restante foi analisada sem nenhum tratamento de remoção de zinco. Deve-se frisar que tais amostras da lama não foram submetidas a etapa de calcinação alcalina. Deste modo, partindo-se do pressuposto de que a franklinita não é solubilizada em pH's elevados,<sup>(2,5,12-14,16,17)</sup> pode-se supor que a quantidade de zinco que não se solubilizou estava sob a forma de franklinita.

As amostras foram digeridas em ácido nítrico em procedimento de abertura de amostras análogo ao descrito no tópico 2.2 e a solução resultante foi diluída em 20x. As análises foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de cátodo oco de zinco, queimador na posição paralela ao feixe de luz, chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 213,9nm.

## 2.4. Ensaio de Calcinação Alcalina da Lama de Aciaria LD

Para analisar o efeito do tempo e da temperatura de calcinação na remoção de zinco via rota híbrida, adicionou-se em cadinhos de porcelana, 10g de lama e 5mL de solução NaOH 12,5M (relação NaOH/lama = 0,25). Os cadinhos foram levados a uma mufla (marca Lavoisier, modelo 402D), onde permaneceram por 1, 2, 3 e 4h, em temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C.

Em seguida, procedimento análogo ao citado acima foi realizado, porém os tempos de permanência na mufla foram alterados para 2, 3, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 60min para as temperaturas de 300, 350°C e 2, 3, 5, 6, 8, 10, 15min para a temperatura de 400°C.

As amostras calcinadas foram armazenadas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e logo em seguida, com o auxílio de uma espátula foram retiradas do cadinho, o produto gerado foi pulverizado utilizando gral e pistilo. Em seguida, as amostras foram lixiviadas em solução de NaOH 1M (pH = 13,8) utilizando-se um shaker (marca New Brunswick Scientific, modelo Annova44) por 2h a 400rpm.

As amostras novamente foram digeridas em ácido nítrico em procedimento de abertura de amostras análogo ao descrito no tópico 2.2 e a solução resultante foi diluída em 20x. As análises foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de catodo oco de zinco, queimador na posição paralela ao feixe de luz, chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 213,9nm.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Composição Química da Lama Fina de Aciaria LD

A composição química da lama fina de aciaria LD utilizada nos experimentos (Tabela 2) mostra uma alta concentração de ferro, cerca de 60%, e uma alta concentração de zinco, 2,4%, esses resultados estão de acordo com os resultados médios obtidos em diversos estudos (Tabela 1), além de confirmar a necessidade de se remover o zinco da lama antes de reutilizá-la na sinterização ou pelotização.

**Tabela 2.** Composição da lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo

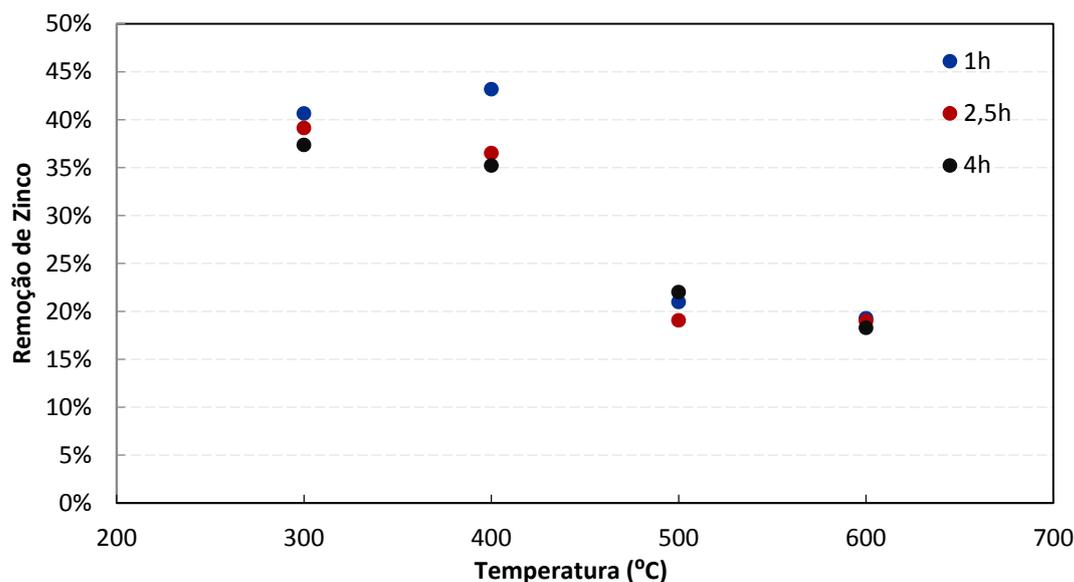
<b>Elemento</b>	<b>Composição</b>
<b>Zn</b>	2,4%
<b>Fe</b>	61,2%
<b>Ca</b>	3,9%
<b>Mg</b>	1,0%
<b>Mn</b>	0,8%
<b>Si</b>	0,7%
<b>Pb</b>	0,2%
<b>Na</b>	0,1%
<b>K</b>	0,0%
<b>Cr</b>	0,0%

### 3.2 Quantidade de Franklinita

De acordo com os experimentos realizados foi possível retirar cerca de  $(30,7 \pm 1,4)\%$  de zinco da lama fina de aciaria LD logo tem-se que cerca de 70% do zinco presente está sob a forma de franklinita. Este resultado corrobora com resultados obtidos anteriormente por Kelebek, Yoruk e Davis,<sup>(9)</sup> que encontraram valores em torno de 70% de franklinita em sua amostra de lama fina de aciaria LD e Cantarino, Cotta e Mansur,<sup>(12)</sup> que encontraram cerca de 60% de franklinita. Assim, é essencial realizar a calcinação da lama antes da lixiviação, pois a franklinita é uma espécie refratária a lixiviações alcalinas, condição necessária para remover o zinco seletivamente frente ao ferro.

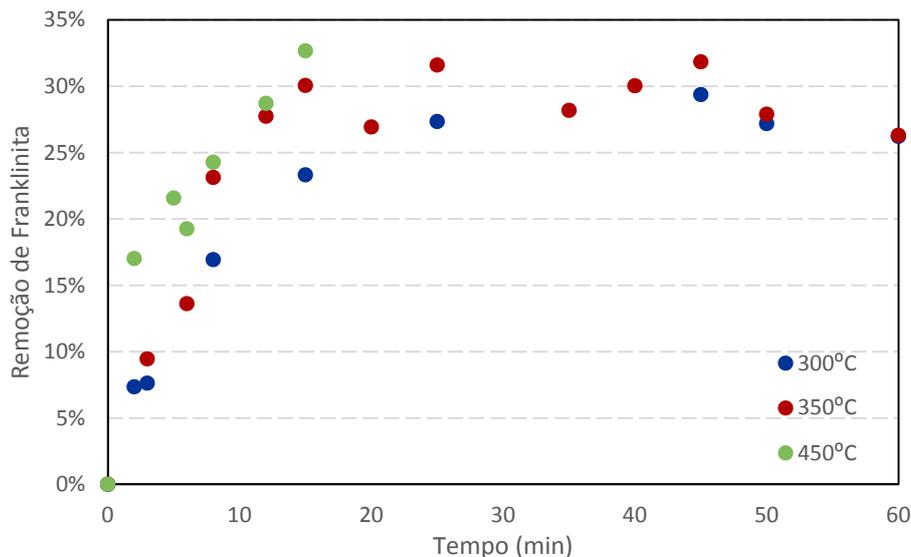
### 3.3 Ensaios de Calcinação Alcalina da Lama de Aciaria LD

Os resultados de remoção de zinco em temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C e tempos de 1, 2,5 e 4h mostram que em 1h a reação já atingiu o equilíbrio, sendo necessário então a realização de estudos da calcinação em tempos mais curtos. Analisando a Figura 1 percebe-se que em temperaturas acima de 400°C o rendimento da reação diminui, resultado similar ao encontrado por Cantarino, Cotta e Mansur.<sup>(2)</sup>



**Figura 1.** Gráfico de remoção de zinco por temperatura avaliada em diferentes tempos de calcinação da lama fina de aciaria LD calcinada com NaOH (relação NaOH/lama = 0,25; lixiviação por 2h em solução de NaOH 1M).

Os resultados para a calcinação em temperaturas de 300, 350 e 400°C podem ser analisados em função da decomposição da franklinita versus o tempo, já que, por determinação indireta, sabe-se a quantidade inicial de franklinita da amostra é, aproximadamente, 70%. A Figura 2 mostra que a reação tende a se estabilizar em faixas de tempo de 15 a 25min e que a medida que se aumenta a temperatura, até patamares em torno de 400°C, tende-se a aumentar a velocidade de reação.



**Figura 2.** Gráfico de remoção de zinco versus tempo de calcinação da lama fina de aciaria LD avaliada nas temperaturas de 300, 350 e 400°C (relação NaOH/lama = 0,25; lixiviação por 2h em solução de NaOH 1M).

## 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados encontrados no presente trabalho concluiu-se que:

- a lama fina de aciaria LD apresenta em torno de 60% de ferro e 2,4% de zinco, sendo que 70% deste está sob a forma de franklinita; e
- nas condições operacionais utilizadas, a velocidade de reação de decomposição da franklinita tende a aumentar com o aumento da temperatura, porém o rendimento da reação em temperaturas acima de aproximadamente 400°C tende a diminuir, e a reação tende-se a se estabilizar em tempos de calcinação da ordem de 15-25min.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapemig, Capes, CNPq, INCT-AQUA pelo apoio à pesquisa e a *ArcelorMittal* por ter cedido o resíduo a ser estudado.

## REFERÊNCIAS

- 1 MA, N-Y., ATKINSON, M., NEALE, K. In-process separation of zinc from BOF off-gas cleaning system solid wastes. AIST, 2012. p.77-86.
- 2 CANTARINO, M.V., CARVALHO FILHO, C., MANSUR, M.B. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. Hydrometallurgy, 2012a. v.111-112, p.124-128.
- 3 SINGH, A.K.P., RAJU, M.T. Recycling of Basic Oxygen Furnace (BOF) Sludge in Iron and Steel Works. Int. J. Environmental Technology and Management, 2011. v.14, p.19-32.
- 4 ABNT NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Norma Brasileira, 2004. p.71.
- 5 CANTARINO, M.V. Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2011. p.97.

- 6 TRUNG, Z.H., KUKURUGYA, F., TAKACOVA, Z., ORAC, D., LAUBERTOVA, M., MISKUFOVA, A., HAVLIK, T. Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. v.192, p.1100-1107.
- 7 VIEIRA, C.M.F., INTORNE, S.C., VERNILLI Jr, F., MONTEIRO, S.N. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. *Revista Matéria*, 2007. v.12, n.2, p.269 – 275.
- 8 SU, F., LAMPINEN, H-O., ROBINSON, R. Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing. *ISIJ International*, 2004. v.44, n.4, p.770–776.
- 9 KELEBEK, S., YORUK, S., DAVIS, B. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching. *Minerals Engineering*, 2002. v.17, p.285–291.
- 10 PICKLES, C.A. Thermodynamic analysis of the selective reduction of electric arc furnace dust by hydrogen. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2007. v. 46, n.2, p.125-138.
- 11 XIA, D.K., PICKLES, C.A. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1999. v.38, n.3, p.175-186.
- 12 CANTARINO, M.V., COTTA, L.C.V.S., MANSUR, M.B. Avaliação de rota híbrida aplicada à remoção seletiva de zinco contido na lama de aciaria LD. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 2012b. v.9, n.1, p. 37-41.
- 13 YOUCAI, Z., STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, 2000a. B80, p.223-240.
- 14 YOUCAI, Z., STANFORTH, R. Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. *Minerals Engineering*, 2000b. v.13, n.13, p.1417-1421.
- 15 ABNT NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos. Norma Brasileira, 2004. p.21
- 16 LANGOVÁ, S., LEŠKO, J., MATÝSEK, D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 2008. p.1-4.
- 17 LECLERC, N., MEUX, E., LECUIRE, J-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, 2003. v.70, p.175–183.