

ESTUDO DA REMOÇÃO DE ZINCO PRESENTE NA LAMA FINA DE ACIARIA LD¹

*Marcela do Valle Rodrigues²
 Bruno Filipe Guimarães²
 Emanuel Augusto de Oliveira e Silva³
 Marcelo Borges Mansur⁴*

Resumo

A decomposição da franklinita ($ZnO.Fe_2O_3$) presente na lama fina de aciaria LD mediante sua calcinação na presença de NaOH foi estudada no presente trabalho. O intuito é converter a franklinita em espécies lixiviáveis (no caso, óxido de zinco) em soluções alcalinas via uma rota híbrida (piro e hidrometalúrgica) permitindo, assim, a remoção do zinco e conseqüente reaproveitamento da lama na produção de sinter. Foi observado que 70% do zinco presente na lama encontra-se sob a forma de franklinita. Sua decomposição via calcinação com NaOH é máxima em torno de 15-25 minutos e em temperaturas abaixo de 400°C. Acima deste valor a remoção de zinco diminuiu, provavelmente devido à formação de espécies refratárias a lixiviação alcalina.

Palavras-chave: Zinco; Lama de aciaria LD; Franklinita

REMOVAL OF ZINC FROM THE FINE FRACTION OF BASIC OXYGEN FURNACE SLUDGES

Abstract

The decomposition of franklinite ($ZnO.Fe_2O_3$) present in the fine fraction of the basic oxygen furnace sludge by calcination with NaOH was studied in this work. The aim is to convert the franklinite in leachable species (in this case zinc oxide) in alkaline solutions in a hybrid (pyro and hydrometallurgical) route allowing the removal of zinc and consequent recycling of sludge in the production of sinter. It was observed that 70% of the zinc present in the sludge are in form of franklinite. The decomposition by calcination with NaOH has its peak around 15-25 minutes within temperatures below 400°C. The removal of zinc decreased above this value, probably because the formation of refractory species to the leaching alkaline.

Keywords: Zinc; Basic oxygen furnace sludges; Franklinite; Wastes.

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

² Estudante de Graduação em Engenharia Metalúrgica. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: marceladvr@gmail.com; bruno_mazap@hotmail.com

³ Engenheiro Metalurgista. Aluno de pós-graduação. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: emmanuel.aos@hotmail.com

⁴ Engenheiro Químico, Professor Associado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: marcelo.mansur@demet.ufmg.br

1 INTRODUÇÃO

As siderúrgicas integradas geram vários tipos de resíduos. Dentre aqueles com alto teor de ferro, alguns são reutilizados no próprio processo produtivo do aço *in natura*, enquanto outros precisam de algum tratamento prévio. A reutilização destes resíduos diminui a demanda de matérias primas e insumos externos, promovendo um ganho econômico, além do ambiental.

A lama fina de aciaria LD é coletada nos sistemas de limpeza de gases da aciaria durante a produção de aço via convertedores LD.⁽¹⁾ Esta lama é gerada em grandes quantidades, de 20 a 30kg por tonelada de aço bruto produzido⁽²⁾ e tem alto teor de ferro, cerca de 60% em massa. Esses valores e o fato da lama ser classificada como resíduo classe II-A, não inerte e não perigoso, conforme a norma NBR 10004:2004,^(3,4) agregam relativa importância à sua reutilização. Apesar do elevado teor de ferro, a lama fina de aciaria LD não pode ser reutilizada *in natura* devido à presença de zinco (até 5% em massa), que acumula na parede refratária do alto forno gerando “cascão”, que diminui a vida útil do refratário e aumenta o consumo de coque e energia. O teor de zinco na lama para sua reutilização deve ser menor que 0,5%.⁽²⁾ A lama fina também contém pequenas porcentagens de outros elementos, incluindo metais pesados como chumbo e cromo.

Vários métodos vêm sendo estudados para a retirada do zinco, que se encontra principalmente nas formas de zincita (ZnO) e franklinita (ZnO.Fe₂O₃). O método pirometalúrgico consiste na fusão do material e na vaporização do zinco.⁽⁵⁾ O alto consumo de energia e a necessidade de equipamentos especiais, porém, são empecilhos para sua aplicação. Outra possibilidade é o método hidrometalúrgico, utilizando-se lixiviações ácidas e/ou básicas. As lixiviações ácidas são desfavoráveis em função da baixa seletividade entre o zinco e o ferro.⁽⁶⁾ A básica, ao contrário, apresenta alta seletividade devido à insolubilidade do ferro e alta solubilidade do zinco na forma de zincita, porém a franklinita é refratária a soluções alcalinas.⁽⁷⁻¹⁰⁾ Uma alternativa é a decomposição franklinita mediante tratamento térmico com NaOH antes da lixiviação alcalina, constituindo, assim, um processo híbrido (piro e hidrometalúrgico),^(1,6,9) em que a franklinita é convertida em espécies lixiviáveis em soluções alcalinas.

Neste contexto, o presente estudo visa investigar o efeito do tempo e da temperatura na etapa de calcinação alcalina com NaOH aplicada ao tratamento da lama fina de aciaria LD visando a remoção do zinco.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostragem e Secagem

A lama fina de aciaria LD cedida pela ArcelorMittal João Monlevade (MG) foi coletada diretamente na unidade industrial, em diferentes dias, conforme a norma de amostragem ABNT NBR 10007:2004.⁽¹¹⁾ A lama foi inicialmente secada em uma estufa (marca Fanem, modelo 315 Se) a 80°C por 12 horas e, para determinar sua porcentagem de umidade, a lama foi pesada antes e depois da secagem. Em seguida, para garantir amostras com aproximadamente a mesma composição, a lama seca foi fragmentada e quarteada utilizando-se um divisor tipo Jones (marca Dialmática, modelo n°10 com 16 grelhas), até obter-se amostras de 10 gramas que foram acondicionadas em embalagens plásticas.

2.2 Determinação da Composição Química Elementar da Lama Fina de Aciaria LD

Pesou-se 0,1g da lama em uma balança de precisão com quatro casas decimais (marca Mettler Toledo, modelo AG 245). A amostra foi colocada em um béquer de 50mL, ao qual foi adicionado 20mL de ácido nítrico concentrado (65%, marca Synth) com o auxílio de uma pipeta graduada. O béquer foi colocado em um agitador magnético com aquecimento (marca Fisatom, modelo 703AC) para aquecimento da solução. Quando seu volume diminuiu à metade, adicionou-se mais 10mL de ácido nítrico concentrado para garantir a abertura de toda a amostra. A solução foi novamente aquecida até que seu volume diminuiu à metade novamente. A solução restante foi filtrada em um funil de vidro com papel de filtro quantitativo faixa azul e colocada em um balão volumétrico de 100mL, que foi completado com água destilada. Esta solução foi analisada quantitativamente por um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Pekin Elmer, modelo A Analyst 300) para zinco, ferro, cálcio, magnésio, manganês, silício, chumbo, sódio, potássio e cromo.

2.3 Ensaios Cinéticos

Pesou-se 10g de lama em uma balança de precisão com quatro casas decimais (marca Mettler Toledo, modelo AG 245). A lama foi colocada em um cadinho de porcelana juntamente com 5mL de uma solução 12,5M de NaOH (2,5g de NaOH) e misturou-se até se obter uma pasta homogênea. O cadinho foi levado para calcinação em uma mufla (marca Lavoisier, modelo 402D) para a decomposição térmica da franklinita. A relação NaOH/lama utilizada foi de 0,25.

O estudo foi realizado variando-se o tempo de calcinação e a temperatura, de modo a obter curvas de porcentagem de remoção de zinco em função do tempo. No primeiro ensaio os tempos foram de 1, 2,5 e 4h e as temperaturas 300, 400, 500 e 600°C. No segundo foram de 0 (não foi calcinada) a 60 minutos de calcinação nas temperaturas 300 e 350°C, e 0 a 15 minutos na temperatura de 400°C.

Retirou-se o cadinho da mufla com o auxílio de luvas de Kevlar mista e uma pinça tipo tenaz e colocou-os em um dessecador com sílica gel azul. Após os cadinhos atingirem temperatura ambiente, o material calcinado foi retirado com ajuda de uma espátula tipo canaleta e pulverizado utilizando-se almofariz e pistilo. O material pulverizado foi colocado em um saco plástico de 10x20cm e armazenado em um dessecador.

2.4 Lixiviação

Visando a remoção seletiva do zinco que não esteja na forma de franklinita, a lama calcinada foi lixiviada em uma solução alcalina de 1M de NaOH. Para isso, pesou-se 0,5g da lama em uma balança de precisão, que foram colocados em um erlenmeyer de 250mL, juntamente com 100mL da solução de NaOH 1M (pH \approx 13,7). A extremidade do erlenmeyer foi fechada com um filme de vedação. O erlenmeyer foi colocado em um shaker (marca New BrunswickScientific, modelo Annova44) e a solução agitada a 400rpm e 25°C durante 2 horas.

Após lixiviado, o material foi filtrado a vácuo em um funil de Bünchen com papel de filtro quantitativo faixa azul acoplado a um kitasato de 2L, utilizando uma rolha para vedação. Este foi conectado a uma bomba a vácuo (marca Fabbe, modelo 141). Em seguida, o resíduo sólido foi lavado com 3L de água destilada, para retirar o sódio

proveniente do tratamento com NaOH, e levado a uma estufa de secagem a 80°C, para retirar a umidade. O sólido seco foi colocado em um saco plástico de 10x20cm e armazenado em um dessecador.

Pesou-se 0,1g da lama lixiviada para a sua abertura em uma balança de precisão com quatro casas decimais (marca Mettler Toledo, modelo AG 245). A abertura foi feita como descrito no item 2.2. A solução digerida foi analisada quantitativamente por um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Pekin Elmer, modelo A Analyst 300) para zinco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição da Lama Fina de Aciaria LD

Com base na pesagem da lama antes e após secagem, conclui-se que a lama utilizada neste estudo tinha cerca de 30% em massa de umidade. Este valor é semelhante ao encontrado por Cantarino⁽⁶⁾ em estudo anterior. A alta umidade da lama é devido ao tamanho reduzido das partículas da lama fina (37µm) que é captada no sistema de lavagem a úmido dos gases de exaustão do convertedor LD. A composição elementar da lama fina usada no presente trabalho encontra-se mostrada na Tabela 1, e os valores listados corroboram valores previamente encontrados em diferentes trabalhos.^(6,12) Verifica-se o teor elevado de ferro, o que torna o resíduo atrativo para reutilização na produção de aço, e uma quantidade de zinco que é prejudicial ao refratário (maior que 0,5%). Tem-se ainda pequenas quantidades de outros metais, incluindo metais pesados como chumbo e cromo, que, nas quantidades mostradas não prejudicam a reciclagem do resíduo.

Tabela 1: Composição elementar da lama fina de aciaria LD utilizada no estudo

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

3.2 Remoção do Zinco

A remoção de zinco da lama para temperaturas variando entre 300 e 600°C e tempos de 1 a 4 horas é mostrada na Figura 1. Observa-se que a remoção de zinco é maior nas temperaturas mais baixas e não aumenta com o acréscimo de tempo. Cantarino et al.⁽³⁾ também observou comportamento similar em amostras de lama fina de aciaria LD, com maior decomposição da franklinita nas temperaturas de 300 a 400°C e uma queda gradativa em temperaturas maiores que estas. Este resultado indica que a formação de espécies de zinco refratárias a lixiviação alcalina é favorecida em níveis de temperatura acima de 400°C.

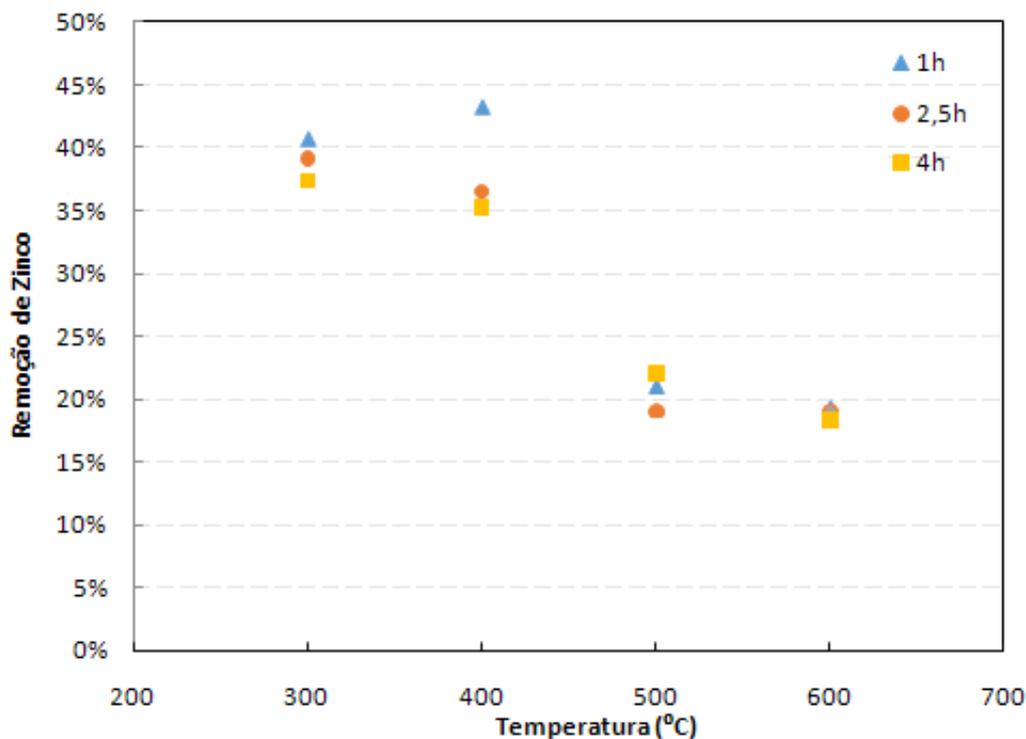


Figura 1: Remoção de zinco no primeiro ensaio, variando o tempo de 1 a 4 horas e a temperatura de 300 a 600°C.

Os resultados mostrados na Figura 2 revelam que maiores rendimentos podem ser obtidos em tempos inferiores a 1 hora de calcinação, na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 400°C. As três amostras não calcinadas (ou seja, $t = 0$) resultaram em remoção de zinco de 30,6%, logo a quantidade de zinco na forma de franklinita foi estimada em 69,4% na lama fina usada. Este resultado reforça a importância de um tratamento híbrido para converter a franklinita em espécies lixiviáveis de zinco em soluções alcalinas.

Observa-se, ainda com base na Figura 2, que entre 15 a 25 minutos a porcentagem de remoção de zinco estabiliza-se e que o tempo gasto para atingir este máximo de remoção aumenta com o aumento da temperatura.

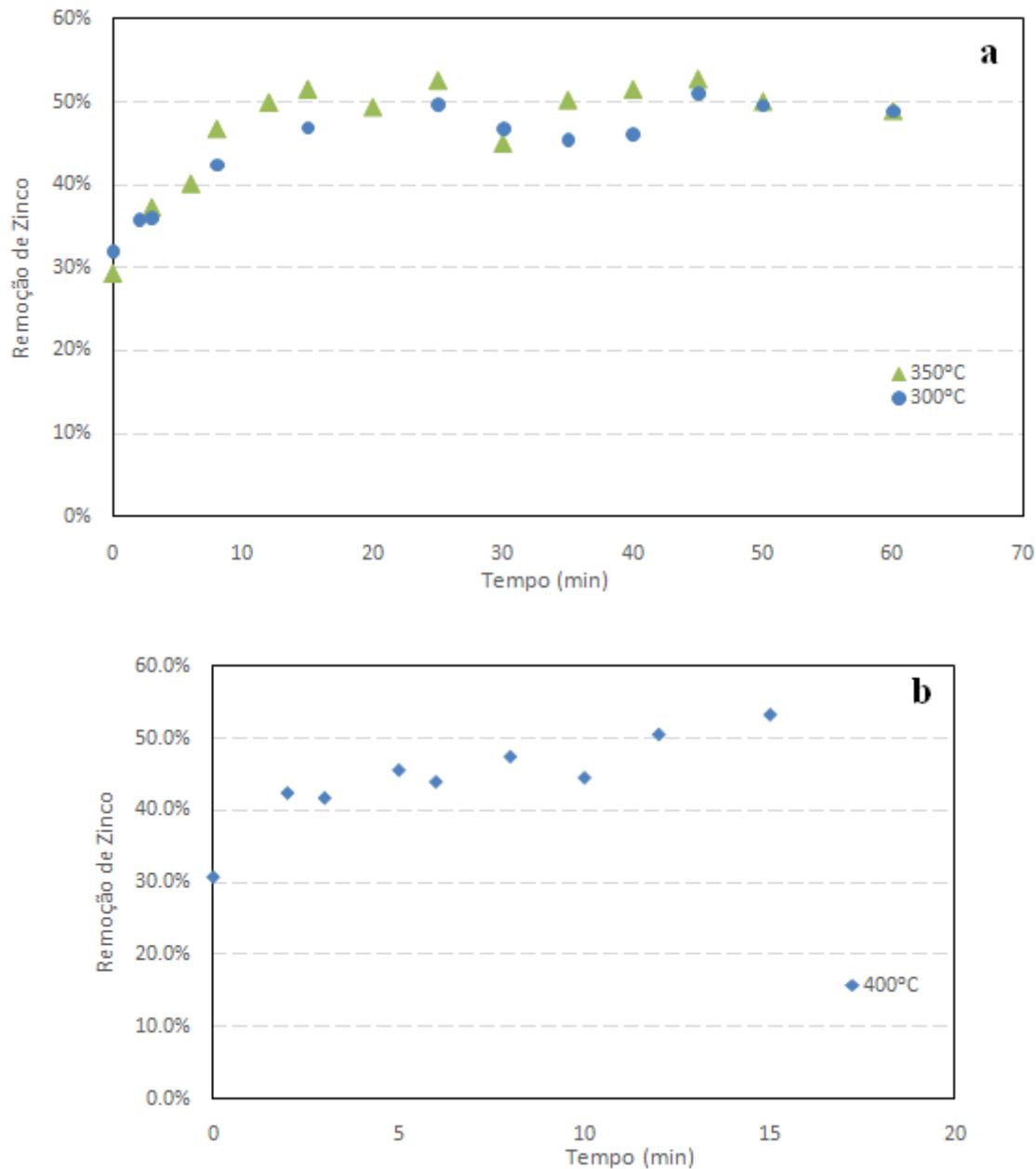


Figura 2: Remoção de zinco do segundo ensaio: (a) 300 e 350°C com tempos de 0 a 60 minutos, (b) 400°C com tempos de 0 a 15 minutos.

4 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser obtidas com base no presente trabalho:

- A lama de aciaria LD possui elevado teor de ferro (superior a 60%), o que favorece sua reutilização na produção de aço. Para tal, porém, é preciso remover o zinco presente na lama. Como a maioria do zinco se encontra na lama sob a forma de franklinita, cerca de 70%, o zinco quase não é retirado sem uma calcinação previa à lixiviação alcalina, o que reforça a necessidade da etapa de calcinação alcalina da lama.
- A calcinação da lama é favorecida para tempos de até 30 minutos e temperaturas mais baixas, da ordem de 300°C. Maiores tempos e temperatura resultam em maiores custos operacionais e favorecem a formação de espécies refratárias a lixiviação alcalina.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapemig, CNPq, Capes, INCT-AQUA (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade) pelo apoio financeiro à pesquisa, a *ArcelorMittal* por ter cedido o resíduo a ser estudado e ao Laboratório de Análises Químicas do DEMET/UFMG.

REFERÊNCIAS

- 1 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*, v.9, n.1, p. 37-41, 2012b.
- 2 MA, N-Y., ATKINSON, M., NEALE, K. In-process separation of zinc from BOF off-gas cleaning system solid wastes. *AIST*, 2012.
- 3 CANTARINO, M.V., CARVALHO FILHO, C., MANSUR, M.B. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. *Hydrometallurgy*, v.111-112, p.124-128, 2012a.
- 4 ABNT NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Norma Brasileira, p.71, 2004.
- 5 PICKLES, C.A. Thermodynamic analysis of the selective reduction of electric arc furnace dust by hydrogen. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 46, n.2, p.125-138, 2007.
- 6 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, p.97, 2011.
- 7 XIA, D.K., PICKLES, C.A. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.38, n.3, p.175-186, 1999.
- 8 YOUCAI, Z., STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, B80, p.223-240, 2000a.
- 9 YOUCAI, Z., STANFORTH, R. Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. *Minerals Engineering*, v.13, n.13, p.1417-1421, 2000b.
- 10 LECLERC, N., MEUX, E., LECUIRE, J-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, v.70, p.175–183, 2003.
- 11 ABNT NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos. Norma Brasileira, p. 21, 2004.
- 12 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*, v.192, p.1100-1107, 2011.