

INFLUÊNCIA DA CLASSIFICAÇÃO E BENEFICIAMENTO DA SUCATA NO TEOR DE CLORO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA*

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin¹

Nestor Cezar Heck²

Antônio Cezar Faria Vilela³

Resumo

A qualificação das sucatas ferrosas e beneficiamento por moinhos shredder são operações utilizadas pelas usinas semi-integradas com objetivo da melhoria na produtividade e qualidade do aço produzido. Um benefício adicional é a redução de impurezas e a melhoria da qualidade ambiental desta matéria-prima. Neste trabalho é avaliada a influência da qualidade da sucata no teor de cloro e de metais residuais em poeiras de aciaria elétrica provenientes de três usinas semi-integradas, com diferentes perfis de produção. Os resultados alcançados mostraram uma possível redução do teor de cloro de cerca de 50% com a utilização de sucata processada por shredder. Os menores níveis de cloro potencializam a aplicação posterior de métodos para adequação do teor de cloro, favoráveis à reciclagem, incorporação ou coprocessamento destas poeiras.

Palavras-chave: Pó de aciaria elétrica; Redução teor de cloro; Reciclagem; Coprocessamento.

INFLUENCE OF SCRAP CLASSIFICATION AND PROCESSING ON CHLORINE CONTENT OF EAF DUST

Abstract

The ferrous scrap classification and processing by shredder mills are operations used by mini-mills with the objective of improving the productivity and steel quality. Further benefits are the reduction of impurities and the improvement of environmental quality of this raw material. This work evaluates the influence of scrap quality on chlorine content and residual metals in electric steel dust from three semi-integrated mills with different production profiles. Results achieved show a possible reduction of chlorine content to about 50% of the input with the use of scrap processed by the shredder. The lower levels of chlorine point to the subsequent application of methods to suit the chlorine content, favoring the recycling, incorporation or co-processing of EAF dust.

Keywords: EAF Dust; Chlorine reduction; Recycling; Coprocessing.

¹ Dr., PPG3M, Laboratório de estudos ambientais, LEAmet, UFRGS.

² Dr-Ing., PPG3M, Núcleo de termod. computacional para a metalurgia, NTCm, UFRGS.

³ Dr-Ing., PPG3M, Laboratório de siderurgia, LASID, UFRGS.

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Classificação e beneficiamento da sucata

O processo de fabricação de aço mais empregado pelas usinas semi-integradas utiliza o forno elétrico a arco (FEA) como principal equipamento de fusão. Estes fornos são operados de forma descontínua na maior parte das usinas, possuindo capacidade entre 30 a 120 toneladas por corrida. A carga metálica mais utilizada no processo de aciaria elétrica tem como base principal a sucata ferrosa, a qual pode ter variações significativas de sua qualidade e conteúdo metálico. Assim, tendo em vista o modo de operação e a capacidade limitada dos fornos, foram desenvolvidos métodos para obtenção de ganhos de produtividade. Dentre estas técnicas encontra-se a qualificação da carga metálica que, em síntese, é a busca do aumento da densidade e do teor de ferro metálico da sucata, além da redução da quantidade de impurezas. Este objetivo é alcançado mediante cuidadosa classificação e preparação da sucata, procedimento adotado em várias usinas, com a finalidade de obter maior produtividade, eficiência e melhor qualidade do aço produzido [1].

Com a diminuição do grau de impurezas, ocorre a redução do retorno de corridas em razão da presença de elementos residuais no aço em teores acima das especificações. Uma outra vantagem é a redução das ocorrências de aumento do tempo de carregamento do FEA (carga alta), devido à sucata de densidade variável. Finalmente, com uma preparação adequada é possível obter benefícios adicionais como a redução do teor de contaminantes no pó de aciaria elétrica (PAE) e da taxa de emissões gasosas contendo substâncias nocivas ao ambiente laboral, às instalações e ao meio ambiente, em especial aquelas que contêm compostos de cloro.

Com esta intenção, a correta operação do pátio de sucatas é essencial para garantir a estabilidade e o contínuo fornecimento de matéria-prima para o FEA, além de contribuir para o bom resultado final no que se refere à qualidade, custo, segurança e meio ambiente [2]. A pré-inspeção, a classificação e armazenamento por tipos, a redução de tamanho das sucatas de maior dimensão ou de pacotes e a retirada de corpos estranhos ou materiais identificáveis que possam perturbar o processo são algumas das tarefas rotineiras. Em algumas usinas o procedimento de preparação da sucata obedece a requisitos próprios em função de especificações do processo e manutenção da qualidade e produtividade [3].

Além disto, a aquisição de lotes de sucata de qualidade é fundamental neste processo, porém, a sua disponibilidade no mercado, a escala de produção, fatores econômicos, geográficos e logísticos influenciam fortemente nas decisões de aquisição desta matéria-prima.

As sucatas ferrosas caracterizam-se como sendo uma matéria-prima que apresenta grande variação, em função de sua qualidade e diversidade das peças/restos, sendo em geral classificadas por tipos. Por exemplo, a sucata pesada e de ferro fundido é caracterizada tanto pelas maiores dimensões quanto pelo maior conteúdo de carbono, inerente a este tipo de material. A sucata de cavaco é caracterizada por fragmentos de pequenas dimensões, originados do trabalho mecânico ou retífica de peças maiores. A sucata ferrosa de obsolescência se constitui de uma miscelânea de peças de dimensões e origens variadas, provenientes do fim do ciclo de vida de objetos de uso corrente, como eletrodomésticos, bicicletas, e equipamentos em geral. Segundo Chatterjee *et al.* [4]

a diversificação do uso do aço e a sofisticação de alguns produtos, têm levado a um uso maior de metais não ferrosos e materiais não metálicos em associação com o aço. Este fator traz uma deterioração da qualidade das sucatas de obsolescência e torna mais difícil seu uso como fonte de ferro. De acordo com esses autores, as principais formas ou tipos de impurezas contaminantes das sucatas são: (i) metais não ferrosos associados ao aço, como em rotores de motores elétricos (Cu); (ii) impurezas presentes em camadas superficiais, como finos recobrimentos de metais não ferrosos (Zn, Sn) e películas de pintura e polímeros; (iii) elementos de liga (Ni, Cr, Mo, etc), incorporados à sucata, originários dos produtos anteriormente elaborados.

Birat *et al.* [5] também ressaltam a importância da preparação e classificação da sucata. Esta operação, principalmente se aplicada na sucata de obsolescência, é uma forma de melhorar a qualidade ambiental desta matéria-prima e, em paralelo, reduzir o teor de elementos residuais (Sn, Cu, Ni, Cr, Mo, etc.) e material orgânico agregado. Segundo estes autores, a redução de material orgânico pela preparação também favorece um melhor controle das emissões do processo. A presença destes materiais na sucata promove a geração de compostos orgânicos gasosos no processamento. Picos de emissão destes compostos podem saturar o sistema de controle de emissões, reduzindo sua eficiência. Isto ocorre justamente após o carregamento de cada cestão durante a operação do FEA, momento onde a pirólise e a combustão destes materiais acontece de modo mais significativo. Neste momento também surgem também picos de geração de HCl, proveniente da decomposição térmica de compostos orgânicos contendo cloro existentes na sucata. A geração de HCl está diretamente vinculada à aceleração de processos corrosivos nos dutos de exaustão dos gases do processo [6].

Com relação aos componentes de natureza orgânica existentes nas sucatas, Nakayama e Kubo [6] informam que o teor de substâncias/materiais como óleos, plásticos e tintas pode atingir até 2% da massa de sucata. A questão da aferição da qualidade das sucatas, em função da maior ou menor quantidade de impurezas presentes, tem levado à adoção de critérios de classificação, como por exemplo o ESGS – European Scrap Grading System [7], onde as sucatas são classificadas de acordo com a origem e várias outras características, como os níveis de metais residuais.

A preocupação com o teor de materiais orgânicos existentes nas sucatas está relacionada com as características do processo de aciaria elétrica, onde ocorrem reações de pirólise destas substâncias, seguido de combustão e reações de síntese, onde moléculas orgânicas são produzidas (VOCs ou THC)¹ e, após, destruídas no interior do FEA. Entretanto, uma parcela destas moléculas pode escapar dos limites do FEA durante o carregamento, sendo aspirada pela coifa; já durante o processamento, é capturada pelo sistema de exaustão. Neste último caso estes gases sofrem um processo de pós-combustão que possui também a importante função complementar de eliminar estes compostos, principalmente dioxinas (PCDDs) e furanos (PCDFs). Estes compostos têm sua origem vinculada a pirólise e/ou queima de hidrocarbonetos que contém cloro em sua composição (óleos, polímeros, etc., misturados às sucatas), em temperaturas relativamente baixas, ocorrendo a maximização da geração de dioxinas na faixa entre 250 e 400°C [8].

Pelos motivos anteriormente expostos e com a finalidade de melhorar a qualidade da sucata, surgiram equipamentos trituradores de grande capacidade de

¹ VOC – Volatile Organic Compounds; THC – Total Hydrocarbon Compounds.

processamento. Estes equipamentos movimentam grandes quantidades de sucata bruta, com baixo nível de poluição ambiental, separando a parte metálica ferrosa da fração metálica não-ferrosa e dos materiais não metálicos [9]. Neste processo a sucata resultante contém menor teor de impurezas e uma densidade maior. Estes moinhos trituradores, denominados shredders têm capacidade de processar objetos de grandes dimensões como veículos, geladeiras, além de outros equipamentos descartados. A sucata ferrosa é separada magneticamente. Outros metais como alumínio e cobre, por eletrostática (eddy current). O produto é uma sucata de maior conteúdo de ferro, constituída de fragmentos de pequenas dimensões.

Este processamento da sucata bruta, por outro lado, gera quantidade apreciável de um resíduo denominado “fluff”, constituído principalmente do material orgânico separado (polímeros, fibras, tecidos), além de metais, vidros e outros materiais inertes. O montante e composição deste resíduo vai depender principalmente do grau de impurezas existente na sucata processada. Por exemplo, Reckziegel [1] obteve o valor médio de 22,3% em porcentagem de massa, para a geração de “fluff” em relação ao total de sucata processada em uma usina siderúrgica semi-integrada.

1.2 A geração e controle das emissões na operação do FEA

A fabricação de aço através do FEA gera uma quantidade considerável de emissões, tanto originárias da pirólise e combustão da matéria de natureza orgânica que acompanha as sucatas, quanto em decorrência de reações químicas típicas do processo. Estas emissões contêm compostos ou elementos no estado gasoso e sólidos, na forma de particulados arrastados ou em suspensão, os quais, quando coletados, constituem as poeiras de aciaria elétrica (PAE). As emissões do FEA, originadas das etapas de fusão e refino, são classificadas de primárias e as emissões provenientes de outras fontes, como as que ocorrem durante os períodos de carregamento e vazamento são denominadas de secundárias [10].

Os gases gerados tipicamente no processo são: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Nestes gases encontra-se também água (H_2O) proveniente da umidade natural da atmosfera, combustão de hidrocarbonetos e da evaporação da água existente na carga e de refrigeração dos eletrodos. Estes gases são acompanhados por outros, provenientes da atmosfera, principalmente nitrogênio e oxigênio, e menores quantidades de VOCs, compostos inorgânicos de cloro (HCl, Cl_2), óxidos de enxofre e nitrogênio (SO_x , NO_x) [5,6]. As emissões gasosas do processo de aciaria elétrica são parte determinante da constituição do ambiente termodinâmico de formação das poeiras de aciaria e dos compostos de cloro existentes na fase gasosa e condensados (incorporados nas poeiras). O perfil de geração de gases durante o funcionamento do FEA tem flutuações correspondentes à etapa do processo que está sendo executada (carregamento, fusão ou refino) [11].

O grande volume de gases originado no processo e o ar aspirado juntamente com as emissões primárias e secundárias, levaram ao aperfeiçoamento dos sistemas de exaustão de gases e despoeiramento das usinas. As modificações sofridas pelo processo de aciaria elétrica ao longo do tempo também trouxeram um incremento na geração de gases de exaustão do FEA. Estes gases atingem temperaturas entre 400 a 600°C no início do carregamento e fusão do primeiro cestão, podendo atingir a temperatura de 1500 a 1600°C no período de oxidação intensiva do banho [11]. Estes gases são extraídos do FEA por exaustão, ajudando a criar uma pressão negativa no forno, favorecendo a entrada de ar do ambiente da

usina, usualmente designado de “ar falso”, o qual auxilia na queima do CO e H₂. Entretanto, cerca de 10 a 30% do CO e 10% do H₂ não são queimados [12]. Como estes gases possuem elevado poder calórico, necessitam de combustão após a saída do forno a fim de evitar explosões nos dutos do sistema de despoejamento. A prática usual de efetuar a queima destes gases é conduzi-los através do “quarto furo” a um compartimento construído especialmente para esta tarefa, denominado “câmara de combustão”, localizada próxima ao FEA. Durante a saída dos gases do FEA é efetuada a mistura destes com ar atmosférico, o qual fornece o oxigênio necessário para sua queima e auxilia na redução da temperatura.

A pós-combustão dos gases do FEA foi inicialmente projetada para a função de queima de gases combustíveis provenientes do FEA. Entretanto, atualmente também inclui a tarefa de destruição dos compostos orgânicos – VOCs [5], principalmente organo-clorados e os compostos genericamente denominados dioxinas e furanos - PCDD e PCDF, os quais possuem alta toxicidade a organismos vivos. Toulouevski e Zinurov [11] informam que na maioria dos países o limite de concentração de dioxinas e furanos nas emissões atmosféricas de processos industriais é bastante baixo, na ordem de 10⁻¹⁰ g/Nm³. No Brasil, o limite de concentração para estes compostos em emissões de sistemas para tratamento térmico de resíduos é da ordem de 0,5 ng/Nm³, expresso em TEQ² [13].

Além do aspecto ambiental, a pirólise dos compostos que contêm cloro agregados à sucata também pode gerar quantidades significativas de compostos inorgânicos, principalmente ácido clorídrico (HCl), que pode atingir concentrações de até 1000 ppm durante a fase inicial do período de fusão da carga [6]. Os gases saem da câmara de pós-combustão em temperaturas de até 1000°C, que é reduzida em dutos resfriados com água até próximo de 350°C. Esta tubulação sofre danos, principalmente nas suas partes mais aquecidas, decorrentes principalmente do estresse térmico (elevada temperatura de erosão) e da presença de componentes corrosivos nos gases (HCl, SO_x).

A retenção dos particulados e controle das emissões provenientes da operação do FEA pode ser feita através de vários procedimentos [14]. Modernamente, uma configuração bastante empregada é o tratamento conjunto das emissões primárias e secundárias. Isto é feito de modo a utilizar o grande volume de ar capturado juntamente com as emissões secundárias, em temperaturas mais baixas (~100°C), para auxiliar na redução da temperatura global dos gases que saem da câmara de pós-combustão, próximas de 1000°C. A necessidade de redução do nível de temperatura, antes da passagem pelo sistema de abatimento de poeiras (casa dos filtros), é porque este sistema não suporta temperaturas muito elevadas em razão do material de que são fabricados os filtros de manga (em geral tecidos sintéticos). Os gases e particulados são então resfriados e, em sequência, misturados com a corrente de emissões secundárias, captadas por uma (ou mais) coifa(s) posicionada(s) junto ao teto, acima do FEA. O fluxo unificado dos gases é então direcionado à casa dos filtros, onde as poeiras que os acompanham são retidas.

1.3 O cloro e as Poeiras de Aciaria Elétrica

O PAE é um resíduo constituído por um material particulado de baixa granulometria, composto principalmente por óxidos de ferro e zinco, e que tem sua origem vinculada às reações típicas do processo de aciaria elétrica. Sua geração

² TEQ – Toxicidade Equivalente.

inicia-se tão logo há o carregamento do FEA, onde a pirólise dos materiais combustíveis geram gases que entram em combustão com o ar circundante, formando-se também particulados que são arrastados pela corrente ascendente e capturados pela coifa. Em sequência, durante a etapa de fusão, as altas temperaturas existentes no arco elétrico formado pelos eletrodos de grafita e a carga promovem a vaporização (e oxidação) de uma pequena fração do metal da carga, em especial os não ferrosos de baixo ponto de vaporização (zinco e chumbo), que são incorporados no PAE.

Com o término da fusão é feito o refino, ajustando-se carbono e fósforo, etapa em que é injetado oxigênio no banho metálico através de uma lança ou modernamente através de bico injetor. Durante o refino há a formação de bolhas de monóxido de carbono (CO) através da reação do oxigênio injetado com o carbono dissolvido no banho. Segundo Guézennec *et al.*[15], o colapso destas bolhas pela oxidação da camada externa, promove a formação de partículas pequenas que são arrastadas pelo sistema de exaustão do FEA e representam uma parcela significativa da geração de poeiras. A composição do PAE tem forte vínculo com a composição da carga e as condições em que se realiza o processo e o sistema de captura e abatimento das poeiras.

O cloro nas poeiras de aciaria muitas vezes é o elemento que aparece em maior quantidade após ferro, zinco e oxigênio. O cloro no PAE tem origem de cloretos inorgânicos condensados (principalmente KCl e NaCl, [16]), vaporizados ou formados durante o processo e uma pequena parte de compostos orgânicos de cloro, como por exemplo hexaclorobenzeno – HCB, de 3,8 a 64 ng/g poeira [17] e PCDD e PCDF de 0,5 a 5,0 ng/g poeira [5]. Na Tabela 1 podem ser visualizados exemplos de teores de cloro em poeiras de aciaria e sua evolução ao longo do tempo.

Tabela 1. Evolução do teor de cloro em poeiras de aciaria para vários países de 1981 a 2013

Autor	Teor de cloro (% em massa)	País	Ano
Keyser	0,51 – 2,36	EUA	1981
Cruells	0,3 – 1,7	Espanha	1992
McCrea	4,05	Canadá	1995
Strohmeier	1-1,5	Alemanha	1996
Mordogan	5,88	Turquia	1999
Menad	2,41	Espanha	2003
Yoo	5,84	Coréia	2004
Brehm	1,04-2,0	Brasil	2004
Lee	5,95	Coréia	2007
Martins	1,48	Brasil	2008
Nakayama	5,1	Japão	2009
Tsubouchi	1,9-8,0	Japão	2010
Oustadakis	3,62	Grécia	2010
Grillo	2,93	Brasil	2011
Wei-Sheng	7,02	Taiwan ³	2011
Sobrinho	4,64	Brasil	2012
Alsheyab	5,27	Jordania	2013

³ De acordo com Beyzavi e Mattich [18] em Taiwan é de uso corrente a prática de adicionar sal à cal queimada (CaO) utilizadas pelas usinas siderúrgicas, com objetivo de evitar a absorção de umidade e geração de finos. Devido a este fato, segundo estes autores, o teor de cloro no PAE gerado em Taiwan se situa na faixa de 4,5 a 5,8%.

A importância do teor de cloro no PAE, além das implicações de ordem ambiental, é que a presença deste elemento traz dificuldades para a reciclagem destas poeiras, tanto em processos hidrometalúrgicos quanto pirometalúrgicos, incorporação em outros materiais ou mesmo o coprocessamento em indústria cimenteira [19]. Por este motivo, muitos processos têm uma etapa prévia para remoção do cloro das poeiras ou posteriormente, do óxido de zinco obtido [20]. Por esta razão, o objetivo deste trabalho é verificar a influência da qualidade da sucata no teor de cloro e elementos residuais nas poeiras de aciaria.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando a diversidade das poeiras, com origens e características distintas, optou-se em coletar amostras de três usinas semi-integradas brasileiras, com características, perfil de produção independente e utilização de carga de sucata ferrosa com diferentes níveis de preparação. Com a utilização deste critério foi possível verificar a variação do nível de cloro ao longo do tempo nas poeiras geradas. Para este fim foram coletadas amostras diárias de cada usina, em dias alternados. Complementando, foram feitas análises de caracterização de uma “amostra composta” de cada usina, para o conhecimento dos principais parâmetros das poeiras utilizadas. Esta amostra composta foi confeccionada mediante mistura e homogeneização de massas iguais de cada uma das amostras de poeira da série histórica coletada.

Foram coletadas dez (10) amostras de PAE para cada uma das três usinas, ao longo de 30 dias de produção. O critério de escolha destas usinas fez-se em função do tipo de aço produzido, conforme segue:

- a) usina produtora de aços especiais, com e sem uso de processamento de sucata por shredder – AECSS;
- b) usina produtora de aços comuns com uso de processamento de sucata por shredder – ACCS;
- c) usina produtora de aços comuns sem uso de processamento de sucata por shredder – ACSS.

As amostras foram coletadas pela equipe de cada uma das usinas, seguindo recomendações da NBR 10.007 (ABNT, 2004), assinalando-se a data da coleta para referência. Após o recebimento, as amostras foram desembaladas, homogeneizadas e quarteadas, retirando-se alíquotas representativas para avaliação do perfil da concentração de cloro. Para este estudo, efetuou-se o ensaio do teor de cloro solúvel⁴, através do método de Mohr [21], adaptado. Neste método, lixivia-se cada amostra de 3 g de poeira (após secagem) em um copo Becker com 50 mL com água destilada aquecida a 80-90°C. Após agitação por cinco minutos, filtra-se os sólidos e lava-se com água aquecida até completar cerca de 150 mL. Após, titula-se este extrato contendo os cloretos com solução de AgNO_3 0,1 N, calculando-se o teor de cloro da amostra (b.s).

⁴ Este método foi adotado considerando o objetivo deste estudo porque em poeiras recém coletadas, em sistema à seco, a quase totalidade do cloro pode ser solubilizada em meio aquoso, não tendo sido avaliado o teor de cloro orgânico. Para concentrações menores de cloro e material ensaiado através de bomba calorimétrica (contendo materiais orgânicos) pode ser utilizado o método EPA 5050 – Bomb preparation Method for solid waste – procedimento adotado por empresas fabricantes de cimento e de blendagem de materiais para coprocessamento. Também pode ser utilizado método potenciométrico para mensuração do íon Cl^- , análise por cromatografia de íons ou titulação pelo método EPA 9253 – Chloride (titrimetric, Silver Nitrate).

A caracterização elementar da poeira de cada usina foi realizada com a “amostra composta”. Estas amostras tiveram os elementos Ca, Mg, K, Na, Cu, Zn, Fe, Sn, Cd, Cr, Pb, Ba, Ni, Mn e Al determinados através de análise quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP – AES). A preparação e digestão das amostras para análise elementar por ICP seguiu metodologia adaptada de Machado [22] e Brehm [23].

Na caracterização das poeiras sob o ponto de vista deste trabalho, a informação a ser destacada é o levantamento do perfil da concentração de cloro de cada usina, vinculado às suas características de produção e ao processamento das sucatas empregadas. Em segundo lugar está a análise elementar, que tanto auxilia no entendimento das diferenças entre as três usinas, quanto sugere a identificação dos possíveis cátions associados ao cloro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor individualização, as amostras diárias coletadas nas usinas foram rotuladas de A a J. Na Tabela 2 são apresentados os resultados da avaliação do teor de cloro nas poeiras da usina produtora de aços especiais com e sem utilização de sucata preparada com shredder - AECSS. Na Tabela 3 encontram-se os dados da usina produtora de aços comuns com preparação prévia da sucata com shredder - ACCS. Por último, na Tabela 4, encontram-se os dados da usina produtora de aços comuns sem pré-tratamento da sucata - ACSS.

Tabela 2. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços especiais com e sem shredder

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% Cloro	1,92	1,84	1,79	2,02	2,32	2,02	1,60	1,86	1,92	2,69

Tabela 3. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços comuns com shredder

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% Cloro	2,28	2,48	2,41	2,53	2,58	2,49	2,53	2,23	2,16	2,02

Tabela 4. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços comuns sem shredder

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% Cloro	5,61	5,63	5,67	4,55	4,74	5,20	5,26	5,16	5,60	5,17

Em sequência, para melhor visualização e comparação dos resultados, é mostrado em gráfico, na Figura 1, o histórico dos dados referentes ao teor de cloro para cada usina.

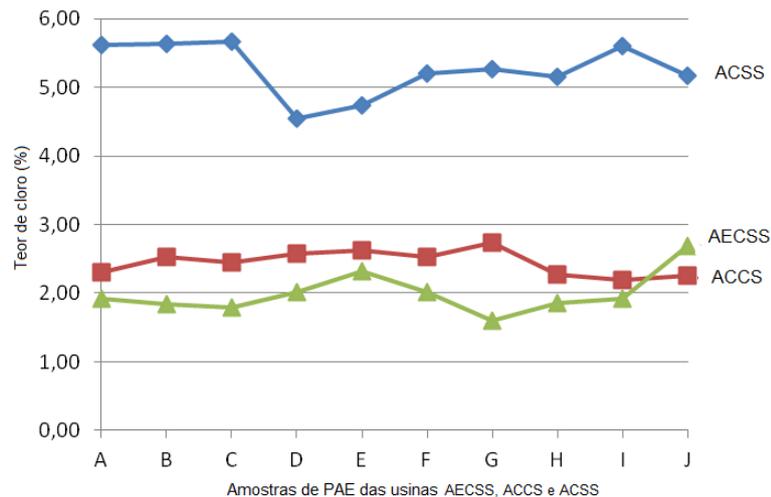


Figura 1. Histórico do nível de cloro da usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Observando-se os dados, percebe-se a nítida influência da preparação da sucata nos níveis de cloro do PAE das usinas. Enquanto que para as usinas AECSS e ACCS os níveis encontram-se próximos entre si, na faixa entre 2 e 3%, para a usina produtora de aços comuns sem shredder (ACSS) - que não tem preparação da sucata - os níveis de cloro se situam em patamares bem mais altos, na faixa entre 5 e 6%, na maioria dos resultados. Assim, para os casos considerados, a preparação da sucata por shredder mostra potencial para reduzir em cerca de 50% o teor de cloro no PAE gerado a partir destas sucatas, em comparação com usinas que não utilizam esta preparação.

Correlacionando estes resultados com dados da literatura [1] referentes à composição do “fluff”, em especial em relação ao teor de cloro, verifica-se que a redução de compostos orgânicos nas sucatas através de preparação por trituradores tipo shredder não só melhora a produtividade dos fornos e reduz os contaminantes do aço, mas também contribui para a redução do nível de cloro no PAE resultante, já que a quantidade de cloro remanescente no “fluff” não entra no processo de fabricação do aço. Como será visto em outro trabalho [24], o nível de cloro no processo, também influi na concentração de HCl e Cl₂ livres que transitam nas instalações, fator importante tanto sob o ponto de vista ambiental quanto de manutenção do sistema de despoejamento.

Comparando-se as usinas AECSS e ACCS entre si, observa-se para a usina AECSS, produtora de aços especiais, um nível de cloro no PAE ligeiramente mais baixo. Isto pode ser explicado pela utilização na carga do FEA deste tipo de usina de lotes com sucatas de melhor qualidade como, por exemplo, sucatas de estamparia ou fundidos, as quais contêm menores quantidades de contaminantes, reduzindo-se em consequência a quantidade global de cloro que entra no processo.

Os dados referentes ao teor de cloro das amostras mostram o patamar médio de cloro do PAE de cada usina e as diferenças apontadas anteriormente ficam em evidência. Deve-se considerar, entretanto, que os valores mostrados refletem a situação no momento da realização do estudo, podendo sofrer alterações motivadas principalmente por mudanças na composição da carga dos cestões. Sabe-se, por exemplo, que parte da carga do FEA é constituída por ferro-gusa, que é uma matéria-prima que para os efeitos práticos pode ser considerada como isenta cloro. Como o percentual de ferro-gusa na composição da carga fria do FEA pode variar em operação normal entre 5 a 25%, a alteração na participação desta matéria-

prima por razões técnicas ou econômicas, provoca modificações no percentual de outros tipos de matérias-primas (sucatas), o que pode levar a oscilações na quantidade de cloro que ingressa no processo.

Como mencionado, outra razão para variação no teor de cloro é a qualidade das sucatas empregadas. Muitas vezes, por questões logísticas, econômicas, competitividade ou aumento de produção, há redução na aquisição de sucatas de melhor qualidade. Com isto as usinas passam a utilizar sucatas de menor valor, ou disponíveis, as quais normalmente possuem uma maior presença de contaminantes (tintas, borrachas, etc.).

Em termos absolutos, os teores de cloro do PAE para qualquer uma das usinas estudadas ainda se situam em patamares elevados para muitas finalidades, como, por exemplo, a reciclagem ou o coprocessamento, pois, algumas empresas cimenteiras exigem teores muito baixos de cloro para incorporação de resíduos no clínquer, de cerca de 0,3% [25].

A composição elementar das “amostras compostas” de PAE das usinas AECSS, ACCS e ACSS é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Teor de metais e cloro em “amostras compostas” das usinas AECSS, ACCS e ACSS em percentagem de massa (%)

Elemento	AECSS (%)	ACCS (%)	ACSS (%)
Zinco	20,6	24,4	25,5
Ferro	30,2	21,5	22,4
Cálcio	2,5	2,4	2,0
Magnésio	1,3	1,7	1,4
Alumínio	0,45	0,20	0,38
Potássio	0,95	1,10	2,0
Sódio	0,96	0,98	2,0
Cádmio	0,01	0,03	0,03
Chumbo	0,92	1,2	2,2
Cromo	0,34	0,27	0,22
Bário	0,08	0,07	0,10
Níquel	0,02	0,01	0,01
Manganês	1,9	2,8	1,4
Cobre	0,17	0,14	0,30
Estanho	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Cloro	2,01	2,46	5,26

Observando-se o resultado da composição elementar do PAE das usinas, percebe-se que os elementos ferro e zinco são os componentes principais em todos os casos. Esta é uma característica geral de poeiras provenientes de fornos elétricos cuja carga, ou parte dela, contém sucata galvanizada. Em razão do tipo de aço fabricado, o teor de zinco na poeira da usina AECSS é menor, já que utiliza sucata de melhor qualidade como matéria-prima em comparação com as outras usinas.

A usina ACSS é a que possui poeira com os maiores níveis de metais alcalinos sódio e potássio, além de chumbo e cobre. O teor mais elevado destes metais, em comparação com as outras usinas, pode ser creditado à maior quantidade de impurezas participantes da carga. Correlacionando com a

concentração de cloro, é possível inicialmente presumir que este elemento na poeira pode estar em grande parte ligado a estes metais (Na, K e eventualmente Pb) uma vez que o teor mais alto de cloro da usina ACSS (Tabela 5) ocorre em paralelo à elevação do teor destes metais. Também se observa para esta usina que o cloro na poeira é o quarto maior elemento em abundância, após Ferro, Zinco e Oxigênio⁵.

Considerando também os dados do teor de cloro em poeiras de usinas brasileiras e os dados obtidos neste trabalho, é possível supor que em anos recentes as sucatas têm apresentado um aumento no percentual de impurezas contendo cloro. Finalmente, observando o teor de metais como cobre e chumbo nas poeiras avaliadas, verifica-se a influência da preparação da sucata por Shredder na redução da concentração destes metais no PAE, refletindo-se também na melhor qualidade do aço produzido.

4 CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se concluir que a qualidade da sucata ferrosa utilizada no processo de aciaria elétrica tem influência na composição do PAE, tanto em relação a metais (Zn, Cu, Pb) quanto em relação ao teor de cloro. O beneficiamento da sucata com redução das impurezas de natureza orgânica tem como resultado uma redução do nível de cloro das poeiras em cerca de 50%, porém, ainda em patamar insuficiente para muitas aplicações, como o coprocessamento. Desta forma, pode-se também concluir também que o desenvolvimento de processos para redução do teor de cloro em nível industrial e custo compatível, pode contribuir para a ampliação das possibilidades de destinação ou reciclagem das poeiras.

REFERÊNCIAS

- 1 Reckziegel VN. Caracterização para o aproveitamento do resíduo de um triturador de sucata em uma usina siderúrgica [dissertação de Mestrado]. Porto Alegre:Ufrgs PPGE3M; 2012.
- 2 Buzin PJKB. Metodologia para Amostragem de Sucata. Relatório parcial de Projeto. LASID/ LEAmet-UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- 3 Ameristeel-Gerdau-Chaparral plant – Virgínia. Ferrous Raw Material Specifications, part 3, revision 14.0, 24 p, june 2008.
- 4 Chatterjee A, Singh R, Pandey B. *Metallics for Steelmaking – Production & Use*. Allied Publishers Ltd. New Delhi, India, 2001.
- 5 Birat J-P, Le Coq X, Gonzales E, Laraudogoitia JJ, Russo P. Quality of Heavy Market Scrap: development of new and Simple Methods for Quality Assessment and Quality improvement. Final Report. European Commission. Technical Steel Research, 2002.
- 6 Nakayama M, Kubo H. Progress of emission control system in electric arc furnace melt-shops. NKK Technical Review, n° 84, jul 2001, disponível em http://www.jfe-steel.co.jp/archives/em/nkk_giho/84/03.html, acessado em 25 jan 2014
- 7 Birat J-P, Arion A, Faral M, Baronnet F, Marquaire, P-M, Rambaut P. Abatement of organic emissions in EAF exhaust flue gas. La Revue de Métallurgie-CIT, 2001; 98 (10): 839-854.
- 8 Assunção JV, Pesquero CR. Dioxinas e Furanos: origens e riscos. Revista da Saúde Pública, Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública. 1999; 33 (5): 523-530.

⁵ O teor de oxigênio das poeiras varia entre 20 e 30% em grande parte dos casos [26], podendo ser avaliado através de análise química ou por estimativa, considerando-se que os metais se encontram no estado oxidado.

- 9 Mourão MB. Introdução à Siderurgia. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. São Paulo 2007, 428 p.
- 10 Mantovani MC. Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto-redutoras de Resíduo de Aciaria Elétrica. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1996.
- 11 Toulouevski YN, Zinurov IY. Innovation in Electric Arc Furnaces. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- 12 Labiscsak L, Straff Lini G, Corbetta C, Bodino M. Fluydinamics of a Post-combustion Chamber in Electric Arc Steelmaking Plants. WIT Transactions on Modelling and Simulation. 2011 (51).
- 13 Resolução Conama nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.
- 14 Acosta CD, Reckziegel VN, Vilela ACF, Ribeiro JLD. Assessment of Environmental Practices and Technologies Associated with Electric Arc Furnace (Eaf) and Ladle Refining Furnace (Lf) Baghouse Dust. American Journal of Environmental Engineering, 2012; 2(6): 196-211.
- 15 Guézennec AG, Huber JC, Patisson F, Sessiecq P, Birat J-P, Ablitzer D. Dust Formation in Electric Arc Furnace: Birth of the Particles. Powder Technology. 2005; 157: 2-11.
- 16 Nyirenda RL. The Processing of Steelmaking Flue Dust: a Review. Minerals Engineering 1991; 4 (7-11): 1003-1025.
- 17 Tsubouchi N, Hashimoto H, Ohtaka N, Ohtsuka Y. Chemical Characterization of Dust Particles Recovered from Bag Filters of Electric Arc Furnace for Steelmaking: Some Factors Influencing the Formation of Hexachlorobenzene. Journal of Hazardous Materials. 2010; (183): 116-124.
- 18 Beyzavi AL, Mattich C. Operational Practice With the Waelz Kiln and Leaching Plant of TSU in Taiwan. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. The Minerals, Metals & Materials Society – TMS, october, 22-25, 2000, Pittsburg, Pennsylvania.
- 19 Buzin, PJWK, Heck, NC, Vilela, ACF. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. Journal of Materials and Research Technology, Ahead of Print, may 2017.
- 20 Buzin, PJWK. Desenvolvimento de um processo para redução do teor de cloro no pó de aciaria elétrica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. 2016, 253 p.
- 21 Mendham J, Denney RC, Barnes JD, Thomas MJK. VOGEL - Análise Química Quantitativa. 6 ed. Rio de Janeiro, LTC; 2002.
- 22 Machado JGMS, Brehm FA, Moraes CAM, Santos CA, Vilela ACF, Cunha JBM. Chemical, Physical, Structural and Morphological Chracterization of the Electric Arc Furnace Dust. Journal of Hazardous Materials. 2006; (136): 953-960.
- 23 Brehm FA. Adição de Óxido de Zinco (ZnO) em Pasta de Cimento Visando Viabilizar a Reciclagem de Pós de Aciaria Elétrica (PAE) na Construção Civil. Tese de Doutorado. PPGEM – UFRGS, 2004.
- 24 Buzin, PJWK, Heck, NC, Vilela, ACF. Análise Qualitativa da Passagem do Cloro pelo Processo de Aciaria Elétrica. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 72º Congresso Anual da ABM; 2017; São Paulo, Brazil.
- 25 Eco-processa. Tabela de Especificações para Recebimento de AF e ARM, cedida ao autor em 2014.
- 26 Buzin PJWK, Heck NC, Vilela ACF. EAFD – A Thermodynamic Analysis and Classification of Dust Types. 45th Steelmaking Seminar – International, Porto Alegre-RS, Brazil, 2014.