

INFLUÊNCIA DO SÍLCIO NA POEIRA DE ACIARIA NA REDUÇÃO DO FERRO E DO ZINCO NO FERRO-GUSA*

Diego Santa Rosa Coradini¹

Felipe Fardin Grillo²

Vicente de Paulo Ferreira Marques Sobrinho³

Anna Paula Littig Berger⁴

Heitor Cristo Clem de Oliveira⁵

José Roberto de Oliveira⁶

Resumo

O objetivo do trabalho é de avaliar a influência do Si na redução do Zn e do Fe da poeira, que foi adicionada na forma de briquete em gusa líquido na temperatura de 1500°C. Nos experimentos variou-se a massa de poeira e a porcentagem de silício no gusa. Para a condução dos testes, foi utilizado um forno vertical em escala laboratorial, com fluxo de gás inerte (argônio) mantido no interior do forno durante a realização dos experimentos. Todos os experimentos de fusão foram realizados no aparato experimental e utilizaram cadinhos de alumina. Periodicamente foram retiradas amostras para a verificação dos teores de carbono e silício. Verificou-se que é possível atingir valores de redução do óxido de ferro superiores a 98% para determinadas condições experimentais. Observou-se que a nova poeira coletada durante os ensaios obteve elevados teores de zinco (68% em média), além da presença de ferro.

Palavras-chave: Poeira de aciaria elétrica; Reciclagem; Briquetagem; Silício.

INFLUENCE OF SILICE IN THE REDUCTION OF IRON AND ZINC IN IRON-GUSA

Abstract

The objective of the work is to evaluate the influence of Si on the reduction of Zn and Fe of the dust, which was added as briquette in hot metal at a temperature of 1500 ° C. In the experiments, the dust mass and the percentage of silicon in in the hot metal were varied. For the conduction of the tests, a vertical furnace was used in laboratorial scale, with inert gas flow (argon) kept inside the furnace during the experiments. All the experiments were performed in the experimental apparatus and used alumina crucibles. Periodically samples were collected for the verification of carbon and silicon contents. It was found that it is possible to achieve reduction values of iron oxide higher than 98% for certain experimental conditions. It was observed that the new dust collected during the tests obtained high levels of zinc (68% on average), besides the presence of iron.

Keywords: Electric steelworks dust; Recycling; Briquetting; Silicon.

¹ Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

² Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP.

³ Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

⁴ Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

⁵ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

⁶ Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1 INTRODUÇÃO

Uma das maiores dificuldades de se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos pelas empresas produtoras de aço, além de problemas econômicos, políticos e administrativos, está na ausência de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução destes problemas.

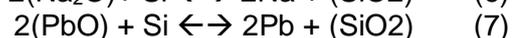
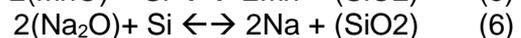
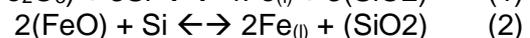
Durante a produção de aço nos fornos elétricos é gerado um resíduo, denominado de poeira de aciaria elétrica (PAE), que corresponde por aproximadamente 1,5% de todo o material carregado. É composto principalmente de ZnO, óxidos de ferro, CaO, SiO₂, e outros óxidos metálicos. Este resíduo é considerado como resíduo perigoso pelos critérios descritos na NBR 10.004 [1]. Devido a esta classificação, este material não pode ser despejado em aterros comuns, de tal forma que toneladas de resíduos encontram-se provisoriamente armazenadas em aterros.

Devido ao elevado teor de ferro total, aproximadamente 45% na poeira, o caminho mais viável deste resíduo seria o alto-forno, via sinterização [2]. Entretanto, os elevados teores de zinco são prejudiciais ao processo, uma vez que parte desse óxido pode se aglomerar nas paredes da cuba e nos condutores de saída de gases, prejudicando a ascensão dos gases, o que impede a distribuição uniforme dos gases e prejudica a termodinâmica do processo [2], além de distúrbios operacionais [3].

Uma alternativa de reaproveitar esta poeira seria como matéria-prima no próprio processo de produção do aço, visando recuperar o ferro presente. Este procedimento não se limita apenas à reciclagem do ferro metálico, mas de todos os metais de interesse econômico contido no resíduo, principalmente o zinco, que pode ser reduzido, volatilizado e coletado pelo sistema de despoejamento, enriquecendo o pó gerado em zinco, para teores que sejam apropriados para a sua utilização nos processos de recuperação de zinco.

Basicamente, processos que visem reciclar a poeira de aciaria elétrica, devem abordar a recuperação de metais não ferrosos, a fim de devolvê-los ao ciclo de produção e economizar matérias-primas naturais, recuperação dos óxidos metálicos pelo processo, além de diminuir os efeitos negativos ao meio ambiente [4].

O foco deste trabalho é analisar a influência da quantidade de silício no briquete na redução do Fe e do Zinco. Para isso, realizou a briquetagem da poeira e adicionou em ferro-gusa líquido com diferentes composições de silício e na temperatura de 1500°C. A seguir são mostradas algumas reações de redução.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do presente estudo sobre reciclagem da poeira de aciaria elétrica foram realizadas diversas etapas mostradas na figura 1.

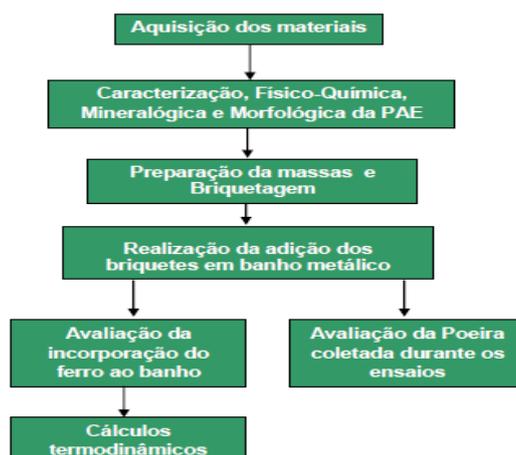


Figura 1. Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.

2.1 Aquisição da poeira

A PAE foi fornecida pela ARCELLOR MITTAL/CARIACICA, o ferro-gusa fornecido pela SIDERÚRGICA IBIRAÇU localizada João Neiva e o ferro-silício fornecido pela Universidade de São Paulo (USP).

2.2 Caracterização física, química e morfológica

A PAE foi caracterizada quimicamente, fisicamente e morfológicamente mediante várias técnicas de caracterização.

2.2.1 Análise química

A análise química da PAE foi conduzida no Laboratório do Departamento de Engenharia de Minas da USP (PMI) por meio de uma análise semiquantitativa sem padrões com análise de elementos químicos de flúor a urânio. O ensaio foi realizado em um espectrômetro por fluorescência de raios-X Axios Advanced da marca Panalytical. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1050°C por 1h.

Os teores de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram calculados de acordo com a NBR 8741 e a porcentagem de Fe^0 foi calculada no laboratório de análises químicas do IFES, de acordo com o método descrito nos estudos de Junca [11].

A análise química do ferro-gusa, foi realizada no laboratório de análises químicas do IFES por “via úmida”, as análises do carbono e enxofre foram conduzidas em um analisador elementar LECO, encontrado no IFES.

2.3 Ensaio realizados

No cálculo da massa de poeira foi levado em conta a composição química do ferro-gusa (% de silício) em sua massa, composição química do $FeSi75$ adicionado, e a composição química da PAE. Foi considerada a redução completa do gusa pelo silício, e de todos os óxidos contidos no resíduo. Foram realizados ensaios para estudar a influência do teor de silício, da massa de poeira na redução do FeO . A tabela 1 apresenta a série de ensaios.

Tabela 1. Nomenclatura, e composição dos briquetes usados em cada ensaio.

Ensaio	Massa de poeira (g)	%Si	Identificação dos ensaios
E1(1,5)PE	77,7	1,5	Poeira estequiométrica
E2(1,5)P+20	92,16	1,5	20% acima do estequiométrico
E3(1,5)P-20	61,6	1,0	20% abaixo do estequiométrico
E4(1,0)P+20	51	1,0	Poeira estequiométrica
E5(1,0)P+20	63	1,0	20% acima do estequiométrico
E6(1,0)P-20	41	1,0	20% abaixo do estequiométrico

E7(0,35)PE	18	0,35	Poeira estequiométrica
E8(0,35)P+20	22,5	0,35	20% acima do estequiométrico

A primeira letra seguida de um número representam a sequência em que os ensaios foram realizados. Os números entre parêntese identificam a porcentagem de silício no ferro-gusa. As letras e números seguintes representam a massa de poeira adicionada, 20% em acima do estequiométrico (P+20), estequiométrica (PE) e 20% abaixo do estequiométrico (P-20). Em todos os ensaios foi possível coletar o material particulado gerado durante os experimentos, com exceção do ensaio E7(0,35) PE, devido principalmente a pouca quantidade de poeira adicionada.

2.4 Preparação dos briquetes

Os briquetes foram produzidos em uma Prensa Hidráulica RIBEIRO, localizada no laboratório de tratamento de resíduos do IFES. A metodologia adotada para produção dos briquetes foi feita na seguinte ordem: 1) pesagem da poeira de acordo com os cálculos; 2) briquetagem, aplicando uma pressão de 10 toneladas durante 15 segundos; 3) apuração final da massa dos briquetes.

2.5 Adição dos briquetes em ferro-gusa líquido

Para estes experimentos o ferro gusa foi carregado em um cadinho de alumina e não de grafite, isso foi feito para evitar que a escória não fosse reduzida pelo carbono do cadinho. As características de ambos os cadinhos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Características dos cadinhos utilizados.

Características	Cadinho Grafite	Cadinho Alumina
Pureza	99,99%	99,00%
Diametro externo	90 mm	75 mm
Diametro interno	77 mm	70 mm
Altura externa	115 mm	114 mm
Altura interna	105 mm	110 mm

O forno utilizado para os ensaios de fusão foi um forno de resistência MAITEC, modelo FEE-1700/V, com 5500W de potência e 220V, localizado no laboratório de Pirometalurgia do IFES.

O forno possui uma câmara com base quadrada de 195 mm de lado e 217 mm de altura feita de fibra cerâmica. Devido à fibra não impedir a entrada de oxigênio, foi inserido um cadinho suscepter (Salamander Grafinox modelo CI-6 da Morganite Brasil Ltda) para garantir o controle da atmosfera do banho.

Cada experimento de adição dos briquetes em gusa líquido envolveu os seguintes passos: 1) carregamento do cadinho com a massa de ferro-gusa; 2) acionamento do forno e do controlador para a realização dos experimentos a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até a temperatura de ensaio (1500°C); 3) abertura do sistema de entrada de gás argônio no aparato experimental, a uma vazão de 5L/minuto, controlada por um rotâmetro para inertizar a câmara interna do aparato experimental; 4) retirada de uma amostra de gusa líquido, na temperatura do experimento; 5) adição dos briquetes no ferro gusa líquido; 6) retirada periódica de amostras do banho nos tempos de 1, 3, 5, 7, 10 e 15 minutos após a adição dos briquetes; 7) retirada de escória com 15 minutos, com o auxílio de uma barra de nióbio; 8) desligamento do forno e resfriamento do banho; 9) fechamento do sistema de injeção de gases inertes, após a solidificação do ferro gusa e da escória formada durante o experimento; 10) retirada do cadinho do equipamento.

Para avaliar a nova poeira formada, foi acoplada na parte superior do forno uma coifa de inox. O coletor de poeira permanecia durante todo o experimento acoplado no forno, exceto durante a amostragem.

O material particulado coletado pelo sistema adaptado na parte superior do forno foi caracterizado com o intuito de verificar os elementos presentes nesta poeira, usando as seguintes técnicas: microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); espectrometria a dispersão de energia (EDS); análise de C foi feita pelo Leco.

2.6 Análise termodinâmica de redução dos óxidos da escória

Foi feita uma avaliação termodinâmica com o objetivo de estabelecer as reações preferenciais que devem ocorrer quando os briquetes são adicionados no banho.

Para isso foi levado em conta as atividades, considerando parâmetros de 1ª ordem e as energias livres de Gibbs envolvidas para diversas reações possíveis. Foi utilizado o programa THERMOCALC versão N e o software CEQCSI (Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry). Com esses programas foi possível conhecer as atividades de todos os óxidos presente na escória, além da temperatura em que a escória vai estar líquida.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Análise química

Os resultados estão apresentados na tabela 3, os valores obtidos da composição química vão ao encontro com os encontrados na literatura, em outras pesquisas para poeiras provenientes da produção de aço carbono [5, 6, 7].

Tabela 3. Resultados obtidos no Leco.

Elementos	C	Si	Mn	P	S
Teor (%)	3,85	0,35	0,42	0,066	0,035

A tabela 4 mostra a composição da PEA obtida através da fluorescência de raio-x.

Tabela 4. Fluorescência de raio-X.

Elementos	Fe _t	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ⁰	PbO	Cr ₂ O ₃	MnO	MgO	Perda ao fogo
% massa	36,19	5,62	44,88	0,4	1,04	0,27	2,12	1,84	9,12
Elementos	SO ₃	CaO	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cl ⁻	K ₂ O	Na ₂ O	Outros
% massa	1,45	5,70	10,83	6,57	1,5	2,93	1,34	2,25	2,1

3.2 Cálculos termodinâmicos

As possíveis reações envolvidas neste trabalho e as expressões de ΔG para as reações no sistema usado para estudar a redução do carbono e silício do banho são mostradas nas equações de 1 a 7 [8, 9, 10], as porcentagens finais (com 15 minutos dos ensaios) e iniciais de C, Si e S que foram consideradas para realizar os cálculos.



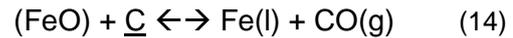
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{a_{\text{Fe}^2} x_{\text{aSiO}_2}}{a_{\text{FeO}}^2 x_{\text{hSi}}}\right) \quad (9)$$

$$\Delta G = -78570 + 26,56T \text{ (cal/mol)} \quad (10)$$

$$h_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} \times \% \text{Si} \quad (11)$$

$$\log f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} \% \text{Si} + e_{\text{Si}}^{\text{C}} \% \text{C} + e_{\text{Si}}^{\text{S}} \% \text{S} + e_{\text{Si}}^{\text{P}} \% \text{P} \quad (12)$$

$$e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0,11; e_{\text{Si}}^{\text{C}} = 0,18; e_{\text{Si}}^{\text{S}} = 0,056; e_{\text{Si}}^{\text{P}} = 0,11 \quad (13)$$



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}} a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}} x_{\text{C}}} \right) \quad (15)$$

$$\Delta G = 21320 - 20,66T \text{ (cal/mol)} \quad (16)$$

$$h_{\text{C}} = f_{\text{C}} \times \% \text{C} \quad (17)$$

$$\log f_{\text{C}} = e_{\text{C}}^{\text{C}} \% \text{C} + e_{\text{C}}^{\text{Si}} \% \text{Si} + e_{\text{C}}^{\text{S}} \% \text{S} + e_{\text{C}}^{\text{P}} \% \text{P} \quad (18)$$



A tabela 5 mostra as concentrações de carbono, silício e enxofre iniciais e finais e os resultados de atividade calculados.

Tabela 5. %C, Si e S inicial e final, e atividade do C e Si inicial e final.

Ensaio	Carbono(%)		Silício(%)		Enxofre(%)		Atividade hC		Atividade hSi	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
E1(1,5)PE	3,53	3,36	1,48	0,35	0,008	0,045	14,68	10,79	9,50	1,77
E2(1,5)P+20	3,54	3,32	1,51	0,30	0,013	0,033	14,76	10,44	9,77	1,54
E3(1,5)P-20	3,55	3,35	1,45	0,42	0,016	0,034	14,69	10,75	9,28	1,86
E4(1,0)P+20	3,74	3,46	1	0,37	0,008	0,034	15,14	11,38	6,17	1,63
E5(1,0)P+20	3,76	3,32	0,93	0,28	0,010	0,026	15,12	10,26	5,69	1,12
E6(1,0)P-20	3,75	3,57	1,01	0,35	0,011	0,021	15,26	12,15	6,28	1,71
E7(0,35)PE	3,85	3,32	0,35	0,07	0,023	0,017	14,35	9,9	1,92	0,28
E8(0,35)P+20	3,7	2,76	0,35	0,02	0,013	0,022	13,12	6,81	1,80	0,06

Para calcular o ΔG das reações, foi necessário encontrar as atividades do FeO e SiO₂ nas escórias. Para isso foi utilizado o programa THERMOCALC versão N, com o qual foi possível encontrar as atividades dos óxidos para cada escória formada nos experimentos e montar os gráficos mostrados nas figuras 2 e 3.

(a)

(b)

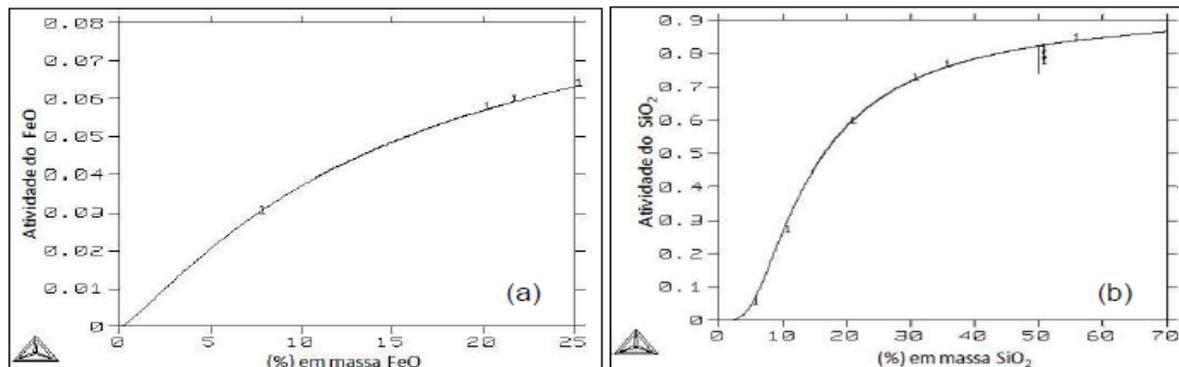


Figura 2. Diagrama de atividade do FeO (a) e SiO₂ (b) para a escória CaO-MgO- Al₂O₃-FeO-SiO₂ e a referência do FeO é o líquido.

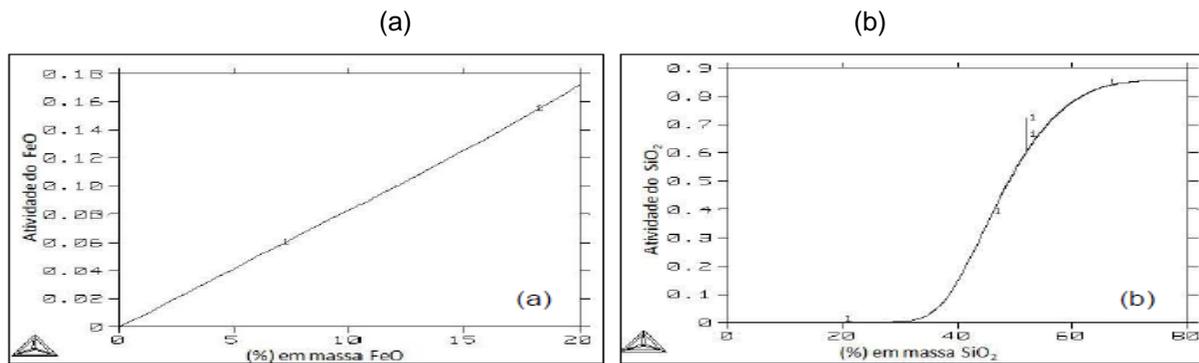


Figura 3. Diagrama de atividade do FeO (a) e SiO₂ (b) para a escória CaO-MgO- Al₂O₃-FeO-SiO₂ e a referência do FeO é o líquido.

A figura 4 mostra as atividades do FeO e do SiO₂ ensaio 7.

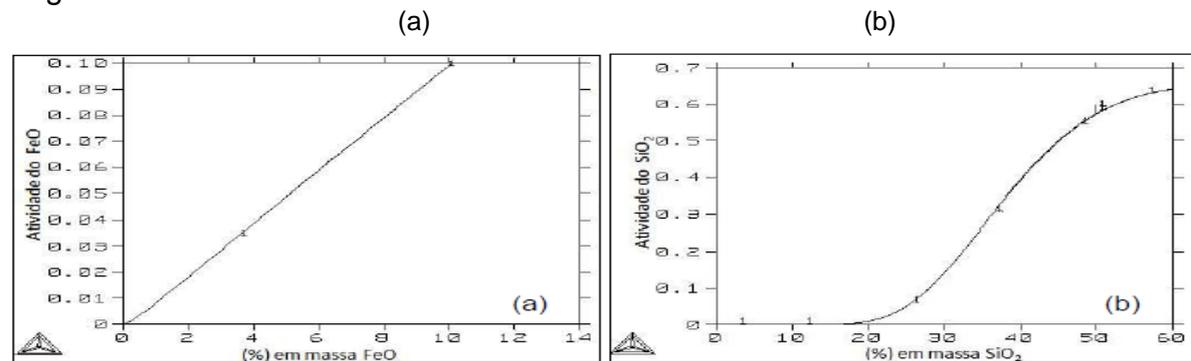


Figura 4. Diagrama de atividade do FeO (a) e SiO₂ (b) para a escória CaO-MgO-Al₂O₃-FeO-SiO₂ e a referência do FeO é o líquido.

A figura 5 mostra as atividades do FeO e do SiO₂ ensaio 8.

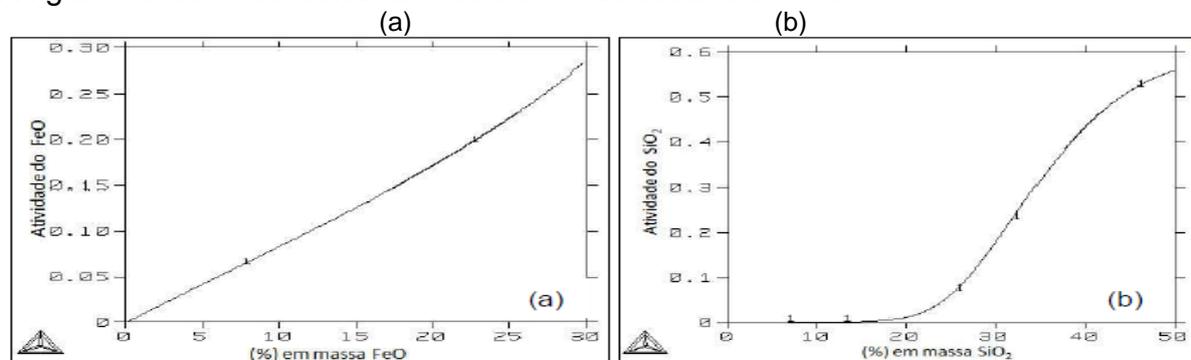


Figura 5. Diagrama de atividade do FeO (a) e SiO₂ (b) para a escória CaO-MgO- Al₂O₃-FeO-SiO₂ e a referência do FeO é o líquido.

A figura 6 mostra as atividades do FeO e do SiO₂ iniciais.

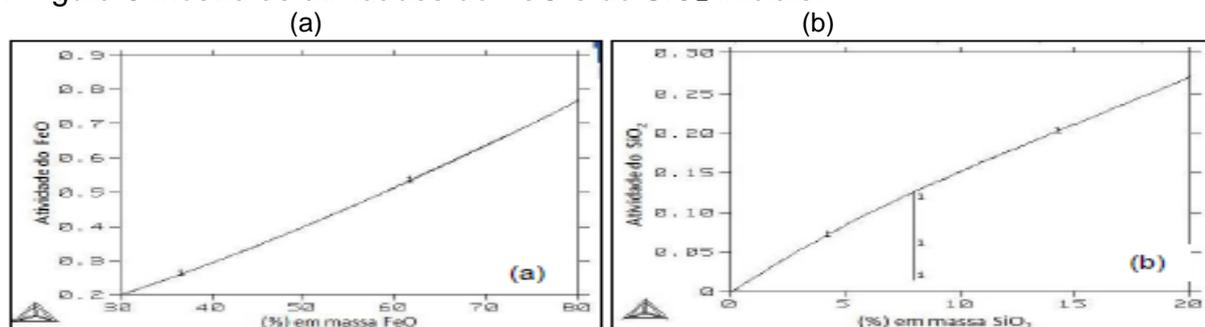


Figura 6. Diagrama de atividade do FeO (a) e SiO₂ (b) para a escória Inicial.

Para os cálculos dos valores iniciais de ΔG foi necessário conhecer as atividades iniciais do SiO_2 e FeO , que segunda a figura 6 são, respectivamente, 0,10 e 0,70. A tabela 6 apresenta resumidamente as atividades do FeO , SiO_2 e dos óxidos nas escórias finais, que foram calculadas com o software CEQCSI (Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry).

Tabela 6. Atividade raoultianas finais do SiO_2 e FeO das escórias dos experimentos e dos outros óxidos presentes na escória.

Ensaio	a_{SiO_2}	a_{FeO}	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 10^{-2}$	$\text{MnO} \times 10^{-3}$	$\text{MgO} \times 10^{-2}$	$\text{CaO} \times 10^{-4}$
E1(1,5)PE	0,83	0,05	6,05	9,65	3,45	8,9
E2(1,5)P+20	0,81	0,03	6,74	10,1	2,15	7,73
E3(1,5)P-20	0,81	0,03	6,18	10,9	2,75	9,62
E4(1,0)P+20	0,8	0,03	8,09	10,5	3,33	8,97
E5(1,0)P+20	0,79	0,07	5,33	12,4	2,38	8,81
E6(1,0)P-20	0,85	0,01	1,04	4,74	4,17	8,48
E7(0,35)PE	0,59	0,005	4,66	0,865	3,67	5,38
E8(0,35)P+20	0,4	0,02	3,92	4,65	4,34	1,92

Fonte: Autor.

Os dados apresentados de h_C , h_{Si} , a_{SiO_2} , a_{FeO} , tornaram possíveis os cálculos da energia livre de Gibbs. Foram consideradas as atividades henrianas do silício e do carbono já calculadas nos gráficos das figuras de 2 a 6. A atividade do ferro foi considerada igual a sua fração molar ($a_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}} = 0,95$), as atividades do FeO e SiO_2 foram retiradas da figura 13 e a pressão de CO (P_{CO}) foi considerada 1 atm. A tabela 7 mostra os valores calculados da energia livre de Gibbs iniciais e finais para as reações estudadas nas corridas de 1 a 8.

Tabela 7. Energia de Gibbs para as reações iniciais e para as reações finais

Ensaio	Reações							
	Inicial				Final			
	14	8	19	20	14	8	19	20
E1(1,5)PE	-22,979	-45,364	-9,03	38,807	0,281	-9,459	-20,149	3,350
E2(1,5)P+20	-23	-45,463	-8,976	38,907	-3,197	-12,840	-20,479	6,381
E3(1,5)P-20	-22,983	-45,283	-9,123	38,726	0,294	-10,080	-19,948	3,524
E4(1,0)P+20	-23,088	-43,847	10,768	37,291	0,095	-9,674	-20,754	3,118
E5(1,0)P+20	-23,084	-43,907	-10,764	37,351	-5,505	-14,350	-21,313	7,794
E6(1,0)P-20	-23,116	-43,907	-10,764	37,351	7,600	-2,006	-21,147	-4,549
E7(0,35)PE	-22,898	-39,738	-14,497	33,182	13,203	8,057	-24,885	-14,612
E8(0,35)P+20	-22,585	-39,515	-14,094	32,959	4,758	2,138	-26,094	-8,693

Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 8 e 9 apresentam os resultados dos teores de silício e carbono, respectivamente, encontrados nos experimentos.

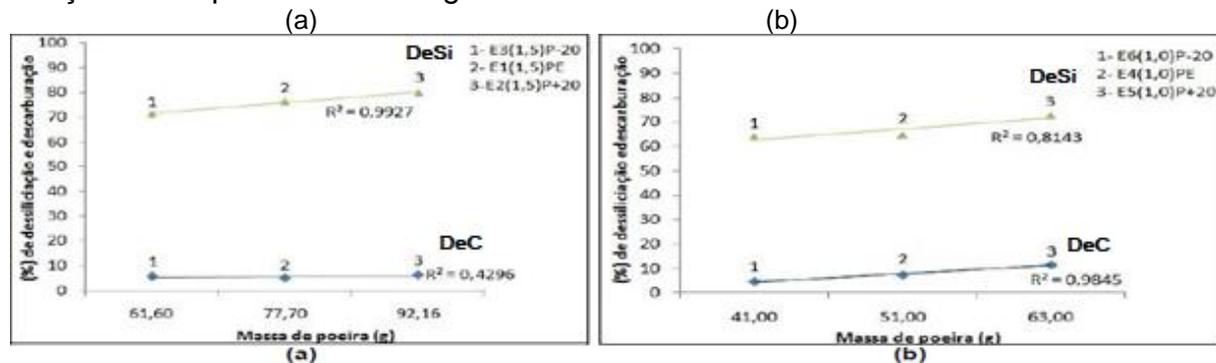
Tabela 8. Variação da porcentagem de silício no banho em função do tempo dos ensaios.

Ensaio	T(0)	Tempo (min)							DeSi (%)
		1	3	5	7	10	15		
E1(1,5)PE	1,48	1,07	0,49	0,38	0,13	0,29	0,35	76,35	
E2(1,5)P+20	1,5	1,21	0,49	0,46	0,17	0,35	0,30	80	
E3(1,5)P-20	1,47	1,10	0,9	0,42	0,39	0,39	0,42	71,42	
E4(1,0)P+20	1,00	0,65	0,4	0,38	0,32	0,33	0,38	62	
E5(1,0)P+20	1,03	0,48	0,37	0,28	0,38	0,26	0,28	72,81	
E6(1,0)P-20	1,05	0,67	0,59	0,55	0,49	0,38	0,35	64	
E7(0,35)PE	0,35	0,22	0,1	0,11	0,1	0,09	0,07	80	
E8(0,35)P+20	0,35	0,16	0,1	0,05	0,06	0,02	0,02	94,3	

Tabela 9. Variação da porcentagem de carbono no banho em função do tempo dos ensaios.

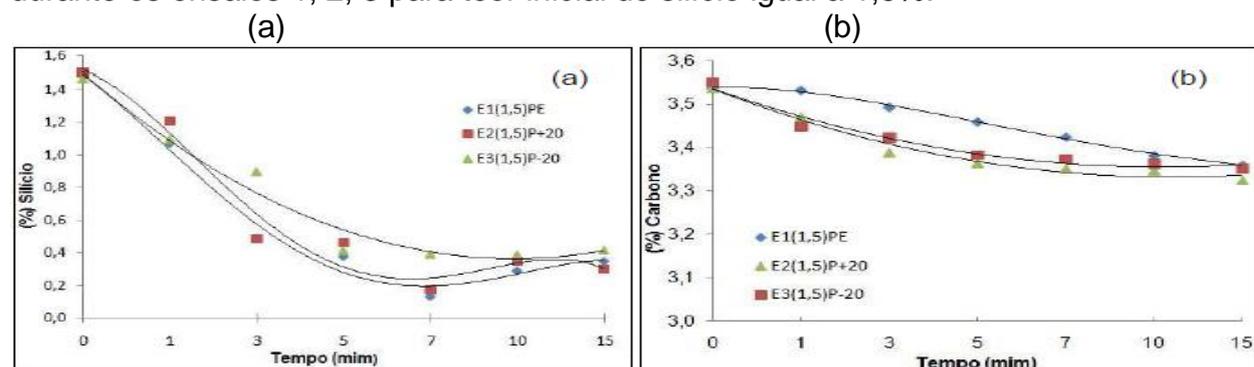
Ensaio	T(0)	Tempo (min)						DeC(%)
		1	3	5	7	10	15	
E1(1,5)PE	3,54	3,53	3,49	3,46	3,42	3,42	3,36	5
E2(1,5)P+20	3,54	3,47	3,39	3,36	3,35	3,35	3,32	6,21
E3(1,5)P-20	3,55	3,45	3,42	3,38	3,37	3,36	3,35	5,6
E4(1,0)P+20	3,74	3,64	3,64	3,57	3,52	3,56	3,46	7,5
E5(1,0)P+20	3,76	3,49	3,40	3,42	3,34	3,32	3,32	11,7
E6(1,0)P-20	3,75	3,71	3,65	3,63	3,59	3,58	3,57	4,8
E7(0,35)PE	3,85	3,36	3,35	3,33	3,35	3,36	3,32	13,76
E8(0,35)P+20	3,70	2,97	2,93	2,83	2,85	2,84	2,76	25,4

Através dos dados obtidos foi possível plotar curvas de porcentagem de dessiliciação e descarbonação dos experimentos em função da massa de poeira adicionada. Esta relação está apresentada na figura 10.

**Figura 7.** Porcentagem de dessiliciação e descarbonação em função da massa de PAE adicionada para teor inicial de silício 1,5%(a) e 1,0%(b).

Observa-se na figura 7 (a) que quanto maior a massa de poeira adicionada (ensaios 2, 5 e 8) mais rapidamente ocorre a reação de redução do FeO pelo silício.

A Figura 8 mostra a curva com a variação do teor de silício e carbono com o tempo durante os ensaios 1, 2, 3 para teor inicial de silício igual a 1,5%.

**Figura 8.** Variação da porcentagem de Si (a) e C (b) com o tempo para os ensaios com 1,5% de Si inicial.

A figura 9 mostra a curva com a variação do teor de silício e carbono com o tempo durante os ensaios 3, 4, 5 para teor inicial de silício igual a 1,0%.

(a) (b)

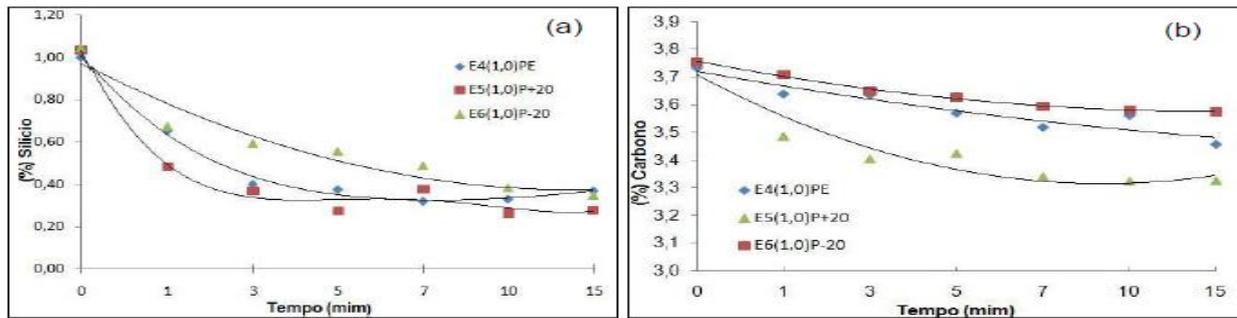


Figura 9. Variação da porcentagem de Si (a) e C (b) com o tempo para os ensaios com 1,0 % de Si inicial.

Os resultados apresentados mostram que nos instantes iniciais o FeO da escória é reduzido pelo silício. Observa-se também nas Figuras 8 (b) e 9 (b), que a porcentagem de carbono diminui durante os experimentos. Isto demonstra que o FeO também é reduzido pelo carbono, o que está coerente com os resultados apresentados por Oliveira [12], que constatou que a maior parte do FeO é reduzido nos primeiros 5 minutos. Após isso observou-se nos experimentos 1, 2, 3 e 5 uma pequena reversão do silício para o banho, isto pode ter ocorrido devido à redução do silício pelo carbono, quantidade de silício e poeira.

No caso dos experimentos 1, 2 e 3, como a porcentagem de silício foi maior houve uma maior formação de SiO₂. A maior quantidade de poeira adicionada no experimento 5 também foi o motivo para a reversão do silício. Pois, a quantidade de poeira adicionada proporcionou uma maior formação de SiO₂, tais fatos podem ser comprovados pela energia livre mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Variação de Energia Livre da reação de redução do SiO₂ (kcal/mol).

Ensaio	(SiO ₂) + 2C ↔ Si + 2CO
E1(1,5)PE	-20,149
E2(1,5)P + 20	-20,479
E3(1,5)P - 20	-19,948
E4(1,0)P + 20	-20,754
E5(1,0)P + 20	-21,313
E6(1,0)P - 20	-21,147
E7(0,35)PE	-24,885
E8(0,35)P + 20	-26,094

Fonte: Autor.

A figura 10 mostra a variação do teor de silício e carbono para os ensaios 7 e 8.

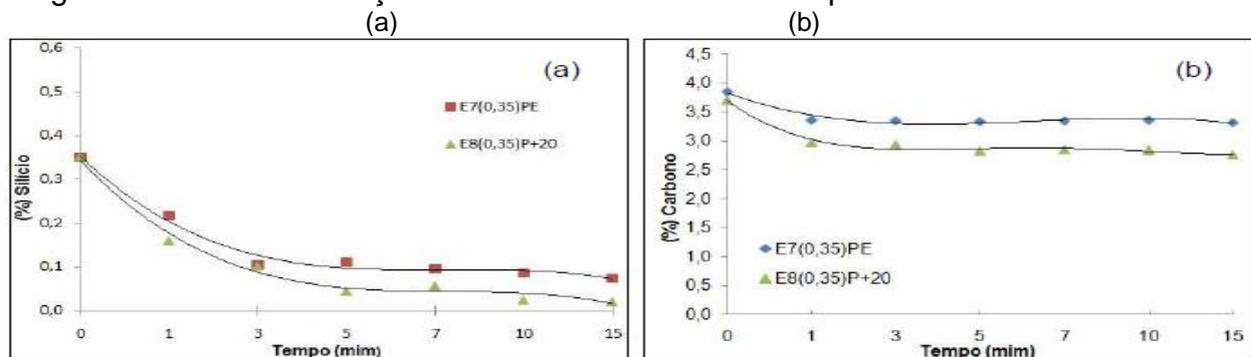


Figura 10. Variação da porcentagem de Si (a) e C (b) com o tempo, teor de Si de 0,35%.

Observa-se na figura 10 (b), que durante os ensaios 7 e 8 o carbono foi consumido. Entretanto, a tabela 8 também mostra que a reação de redução do FeO pelo carbono dissolvido não tem condições termodinâmicas de ocorrer.

Isso acontece por que a atividade do FeO no instante de 15 minutos esta baixa.

4.1 Influência da massa de poeira e porcentagem de silício nos teores de recuperação do ZnO e FeO na escória

A relação das porcentagens finais de ZnO e FeO nas escórias e a massa de poeira adicionada nos ensaios pode ser visualizada na figura 11.

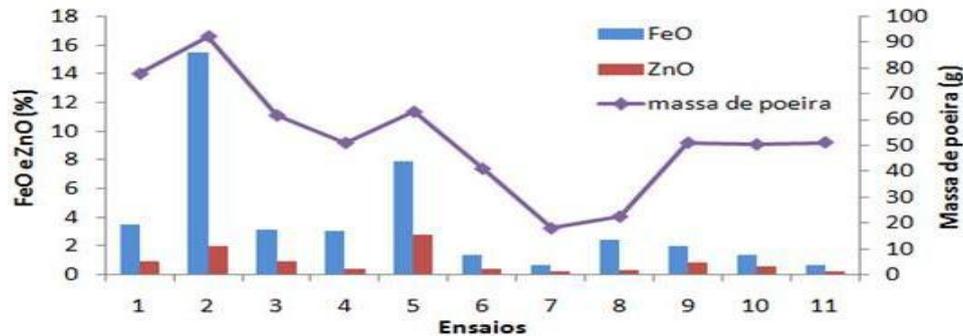


Figura 11. Relação da massa de poeira com a porcentagem de ZnO e FeO na escória final.

Observa-se que para os ensaios 2, 5 e 8 a porcentagem de ZnO e FeO na escória final é maior que nos demais experimentos. Isso ocorreu devido ao excesso de FeO e ZnO adicionados para serem reduzidos pelo silício.

A figura 12 apresenta a relação entre a massa de poeira com a massa de ferro incorporada e zinco volatilizada para os experimentos variando o silício.

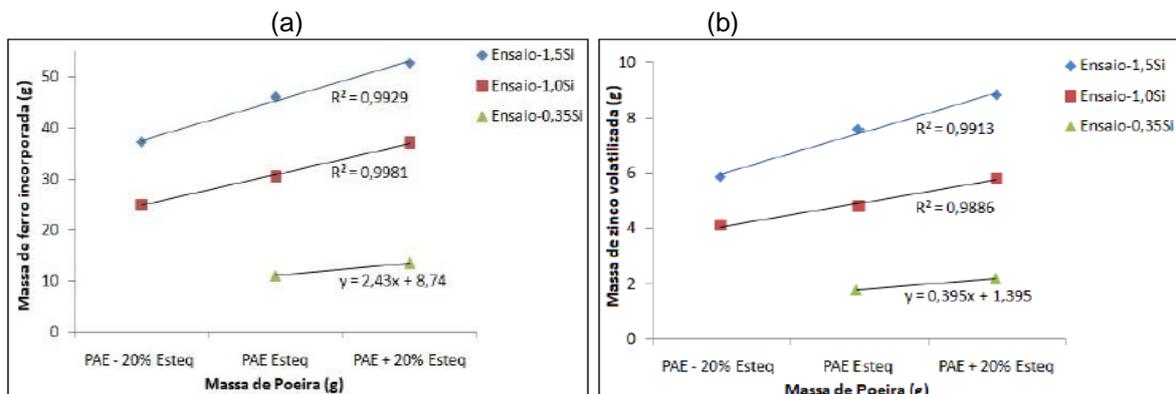


Figura 12. Relação da massa de poeira com a massa de ferro (a) e zinco (b).

Observa-se que os ensaios em que se adicionou maior quantidade de poeira, foram os que obtiveram maiores valores de incorporação de ferro e volatilização de zinco. Isto porque foi adicionada uma massa maior de FeO e ZnO. A figura 13 apresenta a relação entre porcentagem de silício com a massa de ferro incorporada e zinco volatilizada para massa de poeira estequiométrica, 20% acima e abaixo do estequiométrico.

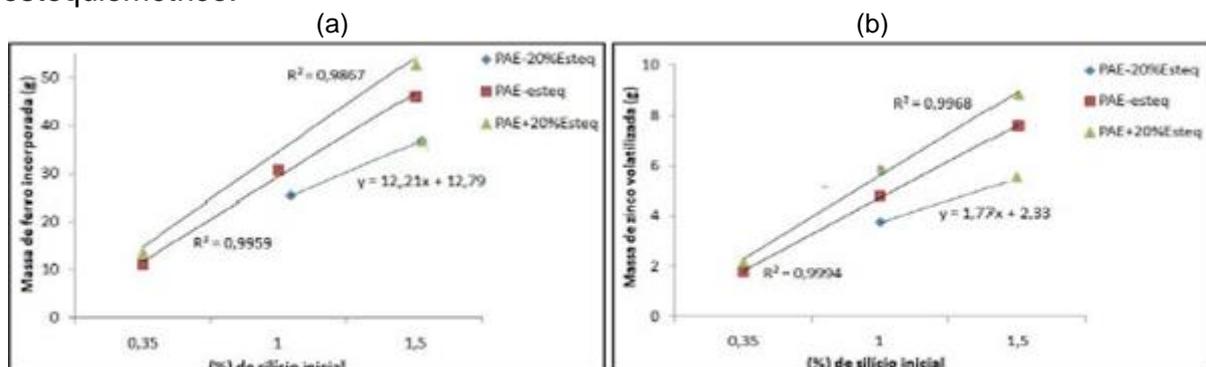


Figura 13. Relação da porcentagem de silício com a massa de ferro (a) e zinco (b).

4.2 Análise da poeira coletada

Os resultados das análises químicas semi-quantitativas das amostras das poeiras coletadas no decorrer dos ensaios de 1 a 7 são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Análise química das poeiras coletadas nos ensaios.

Ensaio	%Mg	%Al	%Cd	%Si	%Ca	%Pb	%Fe	%K	%Zn	%C
E1(1,5)PE	0,95	2,74	--	1,99	--	7,59	10,48	1,97	71,78	2,5
E2(1,5)P + 20	--	3,87	0,8	1,54	0,43	5,27	12,37	1,48	71,64	2,6
E3(1,5)P - 20	--	2,05	--	2,64	--	4,85	9,08	1,2	79,17	1,0
E4(1,0)P + 20	0,97	5,31	1,02	3,03	1,24	7,41	13,07	2,17	62,68	3,1
E5(1,0)P + 20	0,43	1,08	--	1,38	0,17	4,79	8,3	2,11	79,47	2,27
E6(1,0)P - 20	--	1,65	--	2,22	0,22	3,59	10,47	1,14	77,70	3,0
E7(0,35)PE	--	1,54	--	1,16	--	3,13	53,13	1,36	35,55	4,13

Fonte: Autor.

Observa-se que os teores de zinco na poeira coletada passaram de 10,83% dos valores iniciais para uma média de 68%.

5 CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi possível ter as seguintes conclusões:

- 1) A análise química da PAE apresentou que os óxidos de ferro (36% de ferro total) e zinco (10,83%) são os elementos presentes com maiores porcentagens.
- 2) A redução do Si ocorre nos primeiros cinco minutos após a adição dos briquetes.
- 3) Após os cinco minutos observou-se o aumento do silício do gusa. Isto aconteceu devido a redução da sílica pelo carbono dissolvido no banho.
- 4) O carbono também reduz o FeO, contudo é menos eficiente que o Si.
- 5) A adição de poeira 20% acima do estequiométrico fez com que os teores de FeO e ZnO na escória fosse superior ao encontrado nos outros ensaios, isso porque não havia Si suficiente para reduzir todo o FeO e o ZnO.
- 6) Foi possível recuperar até 98% do ferro da PEA.
- 7) A poeira coletada após os ensaios apresentou teores 68% de zinco em média.

Agradecimentos

Agradecimento à FAPES pelo apoio financeiro e ao IFES pela estrutura cedida para necessária para os testes experimentais.

REFERÊNCIAS

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.
- 2 ESEZOBOR, D. E.; BALOGUN, S.A. Zinc accumulation recycling of iron oxide wastes in the blast furnace. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 33, n.5, p. 419-425, 2006.
- 3 REIS, W. L. C; Otimização da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos por Redução Carbotérmica. 2008, 147p., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2008, p. 3-7.
- 4 DORONIN, I. E.; SVYAZHIN, A. G. Commercial Methods of Recycling Dust from Steelmaking. *Metallurgist*, v. 54, n. 9–10, p. 673-681, 2011.
- 5 VARGAS, A. S.; MASUERO, A. B.; VILELA, A. C. F. Estudo Microestrutural e determinação do calor de hidratação em pastas de Cimento Portland com Pó de Aciaria Elétrica (PAE). *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 7-18, 2004.

- 6 NYRENDA R.L. The processing of steelmaking flue-dust: a review. Minerals Engineering. v. 4, n. 7, p. 1003–1025, 1991.
- 7 MANTOVANI, M. C. Caracterização de Poeiras Geradas em Fornos Elétricos a Arco e seu Estudo quando Aglomeradas na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. 165 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 1998. p. 4 - 20.
- 8 SIGWORTH, G. K.; ELLIOTT, J. F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys, Metal Science, v.8, p. 298-310.
- 9 TURKDOGAN, E. T. Physical chemistry of high temperature technology, New york, Academic Press, 1980.
- 10 TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of steelmaking, New York, Ashgate, 1996. 105
- 11 JUNCA, E. Estudo da separação e aproveitamento da parte metálica e dos óxidos presentes no resíduo gerado no corte de rochas ornamentais. 2009. 88p. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. p. 38, 39.
- 12 OLIVEIRA, J. R. Redução do MnO pelo carbono dissolvido no banho e pelo carbono dissolvido na escória. 2008, 147p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, SP, Brasil, 2008, p. 3-7.