RECICLAGEM DE PÓ DE FORNO ELÉTRICO PARA A PRODUÇÃO DE AGLOMERADO PRÉ-FUNDIDO (APF) PARA USO EM PROCESSO SIDERÚRGICO¹

José Alencastro de Araújo²

Resumo

O pó de forno elétrico é gerado durante a fusão de sucata ferrosa nos fornos elétricos a arco e coletado predominantemente através de filtros de mangas. As maiores empresas siderúrgicas têm adotado para o tratamento do pó, fundamentalmente três rotas: recuperação de zinco e chumbo, através de dois processos complementares, o *Waelz kiln* e o processo de dupla lixiviação Óxido de Waelz; a inertização através da blendagem com cal, aditivos e água; e a disposição em aterros industriais de resíduos perigosos. Esse trabalho propõe a reciclagem do pó de forno elétrico através da sinterização de um composto constituído de pó de forno elétrico aglomerado a partículas de coque, carepa e de um agente fluxante, em pelotas. Como resultado do processo é esperado a obtenção de dois produtos, o aglomerado pré-fundido, APF, com teor de ferro total superior a 60% e teor de zinco menor que 1%, objeto do processo de sinterização e o pó de zinco, com teor de zinco maior que 50%, resultante da volatilização deste metal durante o processo de sinterização e coletado através de filtro de mangas. Complementarmente é esperada a extração de aproximadamente 95 % do chumbo e cádmio contidos no pó de forno elétrico inicial.

Palavras-chave: Pó de forno elétrico; Sinterização; Aglomerado pré-fundido; Reciclagem.

RECYCLING OF ELECTRIC ARC ELECTRIC DUST FOR THE PRODUCTION OF AGGLOMERATE PRE-CAST (APF) FOR USE IN STEEL PLANT PROCESS

Abstract

The electric arc furnace dust is generated during melting of scrap in electric arc furnaces and collected predominantly through bag filters. The largest steel companies have adopted for the treatment of the dust, mainly three routes: recovery of zinc and lead, via two complementary processes, the Waelz process kiln and double Waelz oxide leaching, the inertization by blending with lime and additives water, and the disposal in landfills of hazardous waste. This work suggests recycling of the electric furnace dust by sintering of a composite powder consisting of electric furnace coke particles to agglomerate, mill scale and a fluxing agent, in pellets. As a result of the process is expected to obtain two products, the agglomerated pre-cast, APF, with total iron content of above 60% and zinc content lower than 1%, object of the sintering process and zinc powder, containing zinc greater than 50%, resulting in volatilization of the metal during the sintering process and collected through the bag filter. Additionally it is expected extracting approximately 95% of lead and cadmium contained in the initial electric furnace dust.

Key words: Electric arc furnace dust; Sintering; Crowded pre-cast; Recycling.

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

² Engenheiro mecânico, aluno, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Na produção de aço, grandes quantidades de materiais são consumidos, mas apenas parte é incorporado ao produto final. Nas usinas integradas, para cada tonelada de aço bruto produzido são necessários 2,40 t de minério de ferro e outros insumos. Para as aciarias elétricas, a fabricação de 1 t de aço requer 1,1 t entre sucata ferrosa, gusa e outros metálicos.⁽¹⁾ A geração de resíduos ocorre durante todas as fases do processo: na preparação da matéria-prima, manufatura do produto, manutenção e reforma de construções, nas atividades de desmontagem e demolição. Não se trata apenas de desperdício de recursos, mas também de um custo adicional e um potencial impacto ambiental adverso, se estes resíduos não tiverem destinação ambientalmente adequada.

A quantidade de resíduos gerada em uma planta siderúrgica depende diretamente da qualidade do material que é processado e do processo empregado. A média mundial de geração de resíduos sólidos numa usina siderúrgica integrada é de 420 kg/t de aço bruto.⁽²⁾ No Brasil, com produção de 33,8 Mt de aço bruto em 2007, a geração de resíduos sólidos chegou a 14,1 Mt. Destes, cerca de 10% são portadores de ferro.⁽³⁾ Em 2009, para cada tonelada de aço bruto produzido, foram gerados 640 quilos de resíduos e coprodutos, quantidade ligeiramente menor do que a do ano anterior.⁽⁴⁾

Estes valores abrangem os resíduos produzidos diretamente nos processos, como as escórias, a carepa, e outros provenientes dos sistemas de controle de poluição hídrica ou atmosférica, como as lamas de alto-forno e de aciaria e os pós coletados nos equipamentos de despoeiramento, como filtros de mangas e precipitadores eletrostáticos.

O pó de forno elétrico é um resíduo coletado no sistema de despoeiramento e se constitui no maior problema para os produtores de aço devido aos seguintes fatores:

- é classificado como resíduo perigoso de fonte específica, K 061 e no ensaio de lixiviação, os elementos chumbo e cádmio se apresentam acima do valor máximo permissível;
- a geração se situa na faixa de 14 a 20 kg. t⁻¹ de aço produzido;
- a destinação do pó de aciaria para aterro industrial classe 1, tem custos de R\$ 250,00 t⁻¹, entre disposição e transporte, além de ser uma solução que é finita e insustentável, insere uma responsabilidade ambiental persistente e perigosa;
- os aterros industriais estão cada vez mais escassos e afastados das empresas geradoras e há uma tendência para que resíduos perigosos sem pré-tratamento tenham sua disposição proibida; e
- as soluções para o tratamento desse resíduo têm duas características fundamentais, são complexas e caras.

O Objetivo deste trabalho é propor e avaliar uma alternativa de reciclagem do pó de forno elétrico aplicável a uma instalação individual, visando a possibilidade de ser replicado para outras usinas siderúrgicas e complementarmente:

- reciclar o pó de forno elétrico para a produção do aglomerado pré-fundido (APF);
- reduzir custos com a disposição final do pó de forno elétrico em aterros industriais de resíduos perigosos;
- obter ganhos de ferro total com o uso do APF para substituir parcialmente o minério de ferro em altos fornos de pequeno porte ou para substituir parcialmente a sucata ferrosa em fornos elétricos a arco; e

- extrair do pó de forno elétrico os constituintes perigosos para permitir a reclassificação para resíduo não perigoso não inerte, classe II A.

1.1 Reciclagem

A indústria siderúrgica mundial e a brasileira se encontram alicerçadas no uso da sucata como matéria-prima na produção de ferro e aço, em função principalmente da expressiva economia energética no processo produtivo. A sucata de ferro é obtida, de modo geral, a partir de rejeitos industriais e pela obsolescência de bens de consumo e de capital, sendo adquirida diretamente no mercado, através dos depósitos de sucata (Figura 1).

Figura 1. Ciclo de geração e reciclagem de materiais ferrosos.⁽⁴⁾

As sucatas geradas internamente na própria siderúrgica e a industrial constituem matérias-primas com baixos níveis de contaminantes, enquanto a sucata de obsolescência se refere a bens de pós-uso, como automóveis, eletrodomésticos, silos e tanques de estocagem, etc; por isso, esta última necessita de processamento prévio ao seu uso siderúrgico.⁽⁵⁾

1.2 Resíduos Siderúrgicos

Nos últimos anos, o aumento das restrições na legislação ambiental, a exaustão de fontes de minério, particularmente na Europa e nos Estados Unidos, o aumento de demanda e do preço deste minério no mercado internacional, impulsionado pelo crescimento da China e o aumento exponencial do custo da energia, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem dos resíduos siderúrgicos.⁽³⁾

Os principais resíduos sólidos recicláveis num processo siderúrgico integrado são as poeiras das sinterizações, pó do precipitador eletrostático, os pós e lamas dos altos-fornos, lamas fina e grossa de aciaria, carepa de laminação a quente, lama da

laminação a frio e a lama de tratamento de efluentes químicos.⁽⁶⁾ No processo semi-integrado, os principais são a escória de aciaria elétrica, o pó de forno elétrico e a carepa do lingotamento contínuo e laminação.

1.3 Pó de Forno Elétrico

O pó de forno elétrico é gerado durante a fusão de sucata ferrosa no forno elétrico a arco e coletado através de filtros de manga ou precipitadores eletrostáticos. As partículas são formadas devido a fenômenos físico-químicos que acabam por pulverizar e liberar óxidos de ferro, silício, cálcio, manganês, entre outros, e também por vaporização destes materiais, sua oxidação, resfriamento e solidificação na forma de partículas. A fase mais crítica em termos de geração de material particulado é durante a descarburagem realizada com a injeção de oxigênio no metal líquido.

Os elementos químicos típicos que compõem o pó de forno elétrico são provenientes da sucata ferrosa, das injeções dos finos de coque (C), do escorificante (Ca), do ferro-gusa (Fe e C), ferro-ligas (Fe-Cr, Fe-Si) e do refratário (Al, Mg), utilizados durante o processo de fabricação do aço. Além desses elementos, amostras de pó de forno elétrico têm apresentado na sua composição química elementar, Na, S, Cl, K, Mn, Zn, Ni, Mo, Sn e O.⁽⁷⁾

A maior dificuldade para tratamento do pó de forno elétrico está nas características do material, seja pela redução dos óxidos de ferro, ou seja, pela extração do zinco. Alguns pesquisadores têm mostrado que para caracterizar adequadamente pó de aciaria elétrica é necessário utilizar várias técnicas em conjunto para se determinar as fases presentes, em especial ZnO e ZnFe₂O₄.⁽⁸⁾ Conforme Gonçalves et al.,⁽⁹⁾ o uso de várias técnicas para caracterização é importante porque a presença de duas fases de óxidos de Zn são fundamentais para a reciclagem deste resíduo seja para obter zinco metálico para a indústria do zinco, ou para obter ferro metálico para a indústria siderúrgica.

Através da técnica de difração de raios-X⁽¹⁰⁻¹²⁾ para diversas amostras de pó de forno elétrico, é demonstrado que o principal constituinte é a franklinita (ferrita de zinco, espinélio ZnFe₂O₄), seguida pela ferrita de cálcio (espinélio CaFe₂O₄) e a magnetita (Fe₃O₄), ou seja, a presença marcante dos óxidos de ferro e zinco. Diversos pesquisadores⁽¹³⁾ confirmaram a prevalência da franklinita utilizando difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de massa. A distribuição granulométrica das partículas é heterogênea com 60% entre 0,90 μm e 4,30 μm e o diâmetro médio de 1,88 μm.^(14,15)

Para que os processos de recuperação de recuperação de Zn sejam economicamente viáveis, é necessário que os pós contenham teores de Zn superior a 15%.⁽¹⁶⁾ As maiores empresas siderúrgicas semi-integradas do mundo têm adotado para o tratamento de pó de forno elétrico, fundamentalmente três rotas: a recuperação de zinco e chumbo, através de dois processos complementares, um piro-metalúrgico, o *Waelz kiln* e outro hidro-metalúrgico, o processo de dupla lixiviação Óxido de *Waelz*; a inertização através da blendagem com a cal, aditivos e água, de forma a alcançar o pH da mistura > 11, o que garante que metais pesados como o chumbo, cádmio e o zinco, presentes no pó de forno elétrico, não possam se tornar solúveis, evitando consequentemente, a sua lixiviação; e a disposição em aterros industriais controlados.

O tratamento hidrometalúrgico através da lixiviação pretende recuperar os elementos constituintes do resíduo no estado líquido, visando posterior recuperação

eletrolítica do zinco em solução. Esta é a rota mais econômica para a obtenção de zinco de alto grau de pureza.⁽¹⁷⁾ Outros pesquisadores^(18,19) sugerem lixiviação seletiva do zinco e do chumbo sem destruir a matriz de ferro, visando seu reaproveitamento. A lixiviação executada em três etapas, hidrólise do pó, destruição da estrutura cristalográfica da ferrita de zinco por fusão e lixiviação direta com NaOH é capaz de obter 98% de recuperação de zinco.⁽²⁰⁾

Outros processos de redução que podem realizar a reciclagem, já desenvolvidos ou em desenvolvimento como o *Tecnored*, *Oxicup*, *Redsmelt*, *Primus*, *Itmk3*,⁽²¹⁾ ainda não atingiram a viabilidade econômica necessária à sua consolidação. O *Rapporti38*⁽²²⁾ trata o processo hidrometalúrgico Zincex e o térmico Ausmelt como tecnologias latentes, embora ressalte que o processo Ausmelt ainda tem encontrado ampla aplicação industrial no tratamento de fumaça de resíduos de zinco e chumbo e no campo da metalurgia primária do chumbo. O *Rapporti38* considera promissores o processo ILSERV/CSM de arco-plasma e o processo térmico do tipo intensivo Contop (forno a ciclone), porém não consolidados e prevê a instalação de novas plantas do processo RHF, particularmente a tecnologia Primus.

Um dos processos mais conhecido e utilizado atualmente é o *Waelz kiln*, existem mais de 14 plantas no mundo utilizando este processo.⁽²³⁾ O principal objetivo é a recuperação do zinco e chumbo contidos no pó de aciaria. Conforme Nyirenda,⁽²⁴⁾ a utilização do *Waelz kiln* para tratamento do pó de aciaria é inviável financeiramente para uma planta com capacidade inferior a 50 mil toneladas anuais, considerando o pó com teor médio de 15%.

Entre as siderúrgicas semi-integradas brasileiras, 15 usinas distribuídas em 8 grupos empresariais,⁽⁴⁾ as de maior capacidade têm produção de aço em torno de 1 milhão de toneladas por ano e portanto, geração máxima de 11,5 a 12 mil toneladas anuais de pó de forno elétrico. Outro aspecto a ser considerado, é a distribuição geográfica desconcentrada das plantas siderúrgicas, o que dificulta a instalação do *Waelz kiln* e estimula a busca de soluções individuais, como a proposta desta pesquisa.

1.4 Alternativas para Reciclar Pó de Forno Elétrico

Conforme Stoltz,⁽²⁵⁾ a recuperação de metais provenientes de resíduos oxidados exige a redução dos oxidantes relevantes, normalmente usando carbono como um agente redutor, e subsequente derretimento para separar os metais dos outros componentes que formam a escória, exceto o zinco que é frequentemente separado através de processo eletrolítico. Essas duas fases podem ser feitas no mesmo forno ou em fornos separados. No caso de fornos separados, o derretimento pode acontecer em uma unidade especializada.

Se o processo de tratamento de resíduo incluir duas unidades separadas para a redução e derretimento ou apenas uma, ele poderá ser descrito como um processo de um ou dois passos. Um exemplo de um processo de um passo é a produção de pelotas para a reciclagem no alto forno. O de dois passos, por exemplo, é o *Redsmelt*, onde os resíduos após peletização são pré-reduzidos em um forno de soleira rotativa e então carregado a quente em um forno para derretimento.

Escolher o processo de um passo ou de dois passos pode depender não apenas do tipo de resíduo, mas também da economia e de outras considerações técnicas. Se o conteúdo de metal no resíduo é muito baixo um passo de pré-redução pode ser desnecessário, pois teria pouco efeito no consumo geral de energia.

Para o pó do forno elétrico proveniente da produção de aço-carbono o processo dominante hoje em dia ainda é o *Waelz kiln* onde a maioria do zinco é recuperada,

mas todo o ferro, algum zinco residual e chumbo são deixados em uma grande quantidade de escória.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados no desenvolvimento desse trabalho foram os resíduos portadores de ferro: o pó de forno elétrico e a carepa de lingotamento contínuo/laminação; como redutor o coque e aditivo a fluorita cerâmica, por suas excelentes características fluxantes, para reduzir a reoxidação do zinco, contribuindo para rebaixar o teor de zinco no APF.

A fluorita cerâmica é o resíduo resultante da filtragem dos gases provenientes do processo de queima durante a produção de pisos cerâmicos comerciais. Neste sistema de tratamento de gases, o gás fluorídrico (HF) reage com o óxido de cálcio (CaO) da cal hidratada impregnada nos filtros de manga. O pó resultante deste processo é a cal de filtro, cuja denominação passou a ser fluorita cerâmica, devido as suas características similares à fluorita mineral. A passagem dos gases pelo sistema de captação e tratamento evita a emissão dos fluoretos para a atmosfera nos processos cerâmicos.

Para a realização dos experimentos, os materiais foram segregados, quarteados e homogeneizados conforme estabelecido na Norma ABNT NBR 10007:2004.⁽²⁶⁾ Os testes de produção em escala experimental foram realizados em uma planta piloto de sinterização, instalada na usina ArcelorMittal Piracicaba. A mistura e o APF, material granulado na faixa de 6,3 a 51 mm após a sinterização, foram submetidos a ensaios laboratoriais para se definir a composição ótima. A determinação da composição ótima levou em consideração os percentuais de zinco e de ferro presentes antes e após a sinterização, a resistência à degradação granulométrica, a metalização e a produção mensal do pó de forno elétrico (1.700 t/mês).

2.1 Métodos Utilizados

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de análise documental, particularmente de relatórios de caracterização de resíduos conforme a ABNT NBR 10004:2004.⁽²⁷⁾ O estudo para identificação das fases cristalinas das matérias primas, misturas e dos aglomerados pré-fundidos foram efetuados através do método do pó, mediante o emprego de DRX, difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detetor X'Celerator. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação de difratograma das amostras com os bancos de dados PDF2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007). A quantificação das fases foi feita pelo método de Rietveld utilizando estruturas cristalinas de banco de dados do ICSD – Inorganic Crystal Structures Database (2007). A forma de associação dos elementos presentes, morfologia e aspecto topográfico foram realizados com o MEV, microscópio eletrônico de varredura acoplado a sistema de micro análise por MEV-EDS/WDS.

Todos os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola

Politécnica da Universidade de São Paulo, exceto as análises granulométricas das matérias primas e de densidade real que foram efetuados pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de S.Carlos, UFSCar e as caracterização das misturas e APF's que foram realizadas nos laboratórios da Bioagri (Tabela 1).

Tabela 1. Metodologias utilizadas na pesquisa

Parâmetro	Unidade	Método
Quarteamento e Homogeneização	-	ABNT NBR 10007:04
Densidade real das matérias primas	g/cm ³	Deslocamento de fluidos (Ultrapycnometer)
Distribuição granulométrica das matérias primas	µm (Sedígrafo) e % (Peneiras)	Decantação do material (Sedígrafo - IT LABMASS140R4)/Peneiramento (ITAMP204)
Composição química das matérias primas	%	Fluorescência de raios X
Fases cristalinas das matérias primas	-	Difratômetro de raios X
Fases cristalinas do pó de forno elétrico (quantitativa)	%	Espectroscopia Mossbauer
Classificação das misturas	Classe	ABNT NBR 10004:04 ABNT NBR 10005:04 ABNT NBR 10006:04
Classificação dos APF's	Classe	ABNT NBR 10004:04 ABNT NBR 10005:04 ABNT NBR 10006:04
Fases cristalinas das misturas	-	Difratômetro de raios X
Fases cristalinas dos APF's	-	Difratômetro de raios X
Morfologia e aspecto topográfico das misturas	-	MEV-EDS/WDS
Morfologia e aspecto topográfico dos APF's	-	MEV-EDS/WDS
Quantificação das fases	-	Rietveld utilizando estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD – Inorganic Crystal Structures Database (2007)

2.2 Produção do Aglomerado Pré-Fundido (APF) em Escala Experimental

A produção do APF em escala experimental foi dividida em três fases. A primeira fase da escala experimental, efetuada com oito formulações distintas, objetivou verificar através de análises químicas de espectrometria por fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X, a viabilidade técnica da utilização somente de resíduos para fabricação do APF. A segunda fase, também com oito formulações, definidas conforme planejamento de experimentos com delineamento fatorial testou os efeitos principais e as interações duplas e triplas entre os formadores do APF, para obtenção da formulação ótima. A terceira fase testou a intensidade das variáveis, coque e fluorita cerâmica, na remoção do zinco. As duas primeiras fases dos testes

de produção em escala experimental foram realizados na planta piloto de sinterização de fluxo descendente e a terceira fase em uma planta piloto de fluxo ascendente, ambas instaladas na usina ArcelorMittal Piracicaba.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sumário dos resultados da primeira etapa de experimentos, conforme tabela 2, a seguir, levou as seguintes conclusões que foram testadas na segunda fase de experimentos:

- quanto menor o percentual de pó de forno elétrico na mistura, menor o percentual de zinco no APF. Este resultado era esperado porque a fonte de zinco está no pó de forno elétrico;
- quanto maior o percentual de coque na mistura, menor o percentual de zinco no APF. Este resultado está de acordo com todos os estudos relacionados na bibliografia, que apontam que o principal fator para remoção do zinco é o aumento da quantidade de coque;
- quanto maior o percentual de carepa na mistura, maior o percentual de ferro no APF. Este resultado também era esperado porque a carepa é fonte de ferro;
- quanto maior o percentual de coque na mistura, maior o percentual de ferro no APF; e
- quanto maior o percentual de fluorita cerâmica na mistura, maior o percentual de ferro no APF. Era esperado que o aumento da quantidade de fluorita cerâmica elevasse a taxa de remoção de zinco do APF.

Tabela 2. Sumário da primeira fase: parâmetros ferro e zinco no APF

Parâmetro (%)	Exp. 1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp. 5	Exp.6	Exp. 7	Exp. 8
Pó de forno elétrico	35	40	45	35	40	45	50	50
Carepa	48,5	43,5	46,5	55	49	45	41,5	40
Coque	3	3	3	5	5	5	3	5
Fluorita cerâmica	5,5	5,5	5,5	5	6	5	5,5	5
ZnO	7,61	8,67	10,1	6,16	8,94	11,0	11,8	9,74
Fe ₂ O ₃	72,7	71,9	75,7	70,1	76,8	74,1	74,5	68,8

As amostras de APF's foram submetidas a ensaios de lixiviação, conforme a Norma ABNT NBR 10005:2004,⁽²⁸⁾ para se verificar se o processo de sinterização promoveu a volatilização dos parâmetros que caracterizam o pó de forno elétrico como resíduo perigoso, de acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004.⁽²⁷⁾ A Tabela 3 a seguir, mostra que os experimentos 1, 4, 7 e 8, apresentaram resultados de classificação de resíduo não inerte. Os experimentos 2, 3, 5 e 6 apresentaram o chumbo como único parâmetro acima dos valores máximos permitidos pela Norma.

Tabela 3. Análise do extrato lixiviado dos APF's dos experimentos

Parâmetro (mg/L)	Exp. 1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp. 5	Exp.6	Exp. 7	Exp. 8
Arsênio	0,053	0,056	0,043	0,015	< 0,01	< 0,01	0,016	< 0,01
Bário	0,479	0,853	0,490	0,598	0,878	1,0	0,247	0,468
Cádmio	< 0,001	< 0,001	0,015	< 0,001	0,309	0,270	0,019	< 0,001
Chumbo	0,906	2,00	1,80	0,80	17	19,1	0,436	0,487
Cromo	< 0,01	0,012	< 0,01	< 0,01	0,016	0,041	< 0,01	< 0,01
Fluoreto	20,7	24,7	6,8	6,9	24,9	19,3	< 5	< 5
Mercúrio	< 5.10 ⁻⁵							
Prata	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Selênio	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008

3.1 Segunda Fase de Experimentos

A segunda fase de experimentos apresentou os seguintes resultados que podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Análise química dos APF's

Parâmetro	Exp. 1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp. 5	Exp.6	Exp. 7	Exp. 8
Al ₂ O ₃	0,61	0,33	0,24	0,30	0,26	0,35	0,32	-
CaO	5,77	5,72	4,00	5,37	6,90	8,28	6,74	-
Cl	0,33	0,04	0,04	0,03	0,10	0,11	0,05	-
SiO ₂	5,02	5,05	3,59	4,87	4,32	5,14	3,61	-
F	1,44	0,94	1,44	0,72	3,28	3,11	2,80	-
Fe ₂ O ₃	73,2	69,5	79,4	72,0	71,6	65,1	75,6	-
K ₂ O	0,21	0,04	0,04	0,03	0,07	0,07	0,06	-
MgO	1,48	1,45	1,08	1,47	1,60	1,31	0,96	-
MnO	1,09	1,32	1,07	1,28	1,01	1,26	1,11	-
Na ₂ O	2,12	2,16	1,72	2,19	1,92	2,17	1,55	-
P ₂ O ₅	0,35	0,42	0,29	0,42	0,33	0,44	0,26	-
PbO	0,26	0,14	0,06	0,16	0,13	0,19	0,13	-
ZnO	7,26	12,2	6,43	10,5	7,84	11,7	5,87	-

Não foi possível realizar o experimento 8, pois devido a altas temperaturas, em função do uso de 7% de coque, a grelha empenou e o exaustor desbalanceou. Entretanto, com os sete experimentos efetuados se verificaram, através das análises químicas, que o objetivo de se ter um APF com zinco menor que 1% não foi alcançado pelos seguintes fatores: limite do uso de coque, com 7% houve degradação do equipamento; e compactação das pelotas dificultando a difusão dos gases.

Assim sendo, a terceira fase utilizou um processo de queima distinto das fases anteriores, o fluxo de ar foi ascendente, sem utilização de grelha e com deposição de camadas de 10 mm de pelotas. Após a queima, sequencialmente, as camadas foram sendo dispostas. Em consequência, com menos densidade das camadas houve maior porção de vazios e maior facilidade para saída dos gases. Sem a utilização da grelha não houve limite para uso do coque, possibilitando o aumento da relação C/Zn.

3.2 Terceira Fase de Experimentos

A terceira fase do experimento, sem utilização de carepa, percentual de coque fixo em 20%, com percentuais de pó de forno elétrico variando de 60 a 80% (na segunda fase os percentuais foram 35% e 50%) e de fluorita cerâmica de 0 a 20% (na segunda fase os percentuais foram 6% e 9%), confirmaram, conforme a figura 2, a seguir que:

- o aumento do percentual de coque aumenta a extração de zinco;
- o aumento do percentual da fluorita cerâmica aumenta a extração de zinco; e
- o aumento do percentual de pó de forno elétrico incide em aumentar o percentual de coque.

A terceira fase do experimento produziu um aglomerado pré-fundido (APF) com 0,5% de ZnO e 54% de FeO. O APF praticamente ficou isento de chumbo, elemento que confere periculosidade ao pó de forno elétrico no ensaio de lixiviação ficou em 0,04%.

Tabela 5. Composição do aglomerado pré-fundido (APF) da terceira fase

Parâmetro	APF
Al ₂ O ₃	1,12
CaO	21,63
NaCl	3,35
SiO ₂	13,21
F ₂	0,84
FeO	54,0
K ₂ O	0,08
S	0,77
MnO	2,61
TiO ₂	0,17
P ₂ O ₅	0,76
PbO ₂	0,04
ZnO	0,51

4 CONCLUSÃO

Foi possível reciclar o pó de forno elétrico para a produção do aglomerado pré-fundido (APF), com a extração do zinco e chumbo. Desta forma, viabilizando o uso do APF em altos fornos e possibilitando a comercialização do concentrado de zinco. De qualquer forma, o APF sem os elementos que lhe conferem periculosidade passa a ser reclassificação como resíduo não perigoso não inerte, classe II A, de acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004.⁽²⁷⁾

Agradecimentos

Agradeço a direção da ArcelorMittal, usina de Piracicaba, e em especial ao Departamento de Meio Ambiente, e a Metalflexi – Soluções Industriais Ltda., sem os quais este trabalho jamais poderia ser realizado.

REFERÊNCIAS

- 1 MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. **Estudo da reciclagem de metais no país.** Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Brasília, 2009.
- 2 ÇAMCI L.; AYDIM, S.; ARLAN, C. **Reduction of iron oxides in solid wastes generated by steel works.** Turkish Journal of Engineering and Environment Science, 26, 2002, p.37-44.
- 3 REIS, W. L. C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica.** Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 2008.
- 4 INSTITUTO AÇO BRASIL (IABr). **Números e estatística, 2009.** Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatistica.asp> Acesso em 12 abr.2010.
- 5 ANDRADE, M.L.A; CUNHA, L.M.S; GANDRA, G. T; RIBEIRO, C.C; **Mercado mundial de sucata – relatório setorial.** Disponível em www.bndes.gov.br Acesso em 05.02.2011.
- 6 TAKANO, C.; CAPOCCHI, J.D.T, et al. **A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos.** Seminário Nacional sobre reuso/reciclagem de resíduos sólidos industriais. Seretaria do Meio Ambiente de São Paulo, 2000.
- 7 BREHM, F. A. ; VARGAS, A. ; MORAES, C. A. M. ; MASUERO, A. ; DAL MOLIN, D. ; VILELA, A. C. F. ; BERNARDES, A. M. ; MAFALDO. **Characterization and use of eaf dust in construction.** In : third japan-brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 2001. São Paulo, 2001. p. 173-181.
- 8 MORAES, C.A.M; BREHM, F.A. Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, 2007.
- 9 GONÇALVES, J. M. et al. **Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust.** Journal of Harzadous Materials B136 (2006) p.953-960.
- 10 KANARI, N. et al. **New process for the tread treatment of eaf dust. Recycling and waste treatment in mineral and metal processing.** Luleà: Technical and Economic Aspects, 2002, p. 16-20.
- 11 DOMÍNGUES, E.A.; ULMANN, R. **“Ecological bricks” made with clays and steel dust pollutants.** Applied Clay Science, Olavarría, v. 11, p.237-249, september1996.
- 12 XIA, D.K.; PICKLES,C.A. **Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust.** Canadian Metallurgical Quartely, v.38,n.3, 1999, p. 175-186.
- 13 BROCCHI, E. A.; SANTOS, F. S.; ARAÚJO, V. L. **Separação zn-fe da poeira de fornos elétricos.** 62^o. Congresso Anual da ABM, 23 a 27 de julho de 2007. Vitória, ES.
- 14 MANTOVANI, M; TAKANO, C; CAVALLANTE, F. Publicação, reprodução execução: direitos autorais. In: **53^o. Congresso anual da ABM** , 53., 1998. Anais do 53^o. Congresso Anual da ABM. 1998, p.1329-1343.
- 15 SOFILIC T.; RASTOVCAN-MIOC A.; CERJAN-STEFANOVIC S.; NOVOSEL-RADOVIC V.; JENKO M. **Characterization of steel mill electric-arc furnace dust.** Journal of hazardous materials, B109.2004.pp.59-70.
- 16 YAMADA, S.; ITAYA,H.;HARA,Y. **Simultaneous recovery of zinc and iron from electric arc furnace dust with a coke-packed bed smelting-reduction process.** Iron and Steel Engineer, v.75,n.8, Aug, 1998, p.64-67.
- 17 BREHM, F. A. ; GRAFFITTI, D. F.;MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F. **Desenvolvimento de um método para a digestão de pós de aciaria elétrica com vistas à caracterização química do resíduo.** In: Anais do Congresso em Ciências dos Materiais do Mercosul, SULMAT, 2002, Joinville, p. 448-457. 1CD.
- 18 YOUCAI, Z.; STANFORTH, R.; **Integrated hydrometallurgical process for production zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium.** Journal of Hazardous Materials. V. B80, p. 223-240, 2000.

- 19 LECLERC, N.; MEUX, E.; LECUIRE, J-M. **Hidrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitriloacetate anion and hexahydrated ferric chloride.** Journal of Hazardous Materials, v. B91, p. 257-270, 2002.
- 20 VIGANO, J. B. et al. **Recuperação de zinco do pó de exaustão de indústria siderúrgica em meio alcalino.** Revista Matéria, v. 9, n.4, pp. 437-444, 2004.
- 21 LU, W.; HUANG, D.; **The evolution of ironmaking process based on coal containing iron ore agglomerates.** ISIJ International, vol. 41, n.8, 2001, p.807-812.
- 22 RAPPORTI 38_2003 Capitolo 4.Zip – ISPRA. Disponível em http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003200/3224-rapporti38-2003capitolo4.Zip/at_download/file. Acesso em 23jan2013.
- 23 GANDIAGA, N.G.; VERGARA, B.G.E. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: **Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology**, 2., 1999, San Sebastián. Proceedings of the “Rewas’99: Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology. San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p.1511 - 1520.
- 24 NYIRENDA R.L. **The processing of steelmaking flue-dust: A review. Minerals Engineering.** Vol.4, 1991, p. 1003-1025.
- 25 STOLTZ, R. **State of the art technology to recover metals from EAF/BF/BOF dust and sludge.** Disponível em: http://www.priism-2010.in/pdf/techeei3/eaf_bof.pdf. Acesso em: 12 janeiro 2010.
- 26 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10007 – **Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro.
- 27 _____.(2004). ABNT. NBR 10004 - **Resíduos sólidos – classificação.** Rio de Janeiro
- 28 _____.(2004). ABNT. NBR 10005 - **Ensaio de lixiviação.** Rio de Janeiro.