

RECICLAGEM DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA: AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE FERRO EM GUSA LÍQUIDO¹

Vicente de Paulo Ferreira Marques Sobrinho²

José Roberto de Oliveira²

Jorge Alberto Soares Tenório³

Denise Croce Romano Espinosa⁴

Resumo

Esta pesquisa tem como objetivo estudar o processo de incorporação do metal ferro contido na poeira de aciaria elétrica (PAE), proveniente de uma usina siderúrgica produtora de aços longos, mediante adição em gusa líquido à temperatura de 1400 graus Celsius alterando-se as condições experimentais tais como a forma de adição da PAE (como recebido e sob a forma de briquetes), o percentual de PAE a ser adicionado (10, 20 e 30% do peso inicial da amostra de gusa) e o tempo de retirada da amostra de gusa e escória (10 minutos após a adição da PAE). Previamente, a PAE será caracterizada utilizando-se as seguintes técnicas: análise química, análise granulométrica, área de superfície específica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de micro-regiões por EDS. Após a caracterização, a PAE a ser adicionada ao banho de gusa líquido, será dividida em 2 formas: a primeira forma de adição, será sob a forma "como recebido" da usina e a segunda será através da aglomeração da PAE sob a forma de briquetes. A realização dos experimentos de fusão, em escala de laboratório, ocorrerá em um forno vertical tubular com controlador de temperatura. Os experimentos de fusão para avaliar a incorporação do metal ferro utilizarão cadinhos de grafite. Um fluxo de gás inerte (argônio) será mantido no interior do forno durante a realização dos experimentos.

Palavras-chave: Resíduos siderúrgicos; Poeiras; Reciclagem; Briquetes.

RECYCLING OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST: EVALUATION OF THE IRON METAL INCORPORATION IN HOT METAL BATH

Abstract

This research aims to study the process of incorporation of the metal iron in electric arc furnace dust (EAFD), from a steel mill producing long steel by liquid iron in addition to the changing temperature of 1400 degrees Celsius altering experimental conditions such as how to add the EAFD (as received and in the form of briquettes), the percentage of EAFD to be added (10, 20 and 30% of initial weight of sample pig iron) and the time of withdrawal of the sample of pig iron and slag (10 minutes after the addition of EAFD). Previously, the EAFD will be characterized using the following techniques: chemical analysis, size analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) microanalysis. After characterization, the EAFD to be added to the bath of liquid iron, will be divided into 2 types: the first order of addition will be in the form "as received" from the plant and the second is through the agglomeration of EAFD in the form of briquettes. The achievement of fusion experiments in laboratory scale, will take place in a vertical tubular furnace with temperature control. The fusion experiments to assess the incorporation of the metal iron will use graphite crucibles. A flow of inert gas (argon) will be maintained inside the furnace during the experiments

Key-words: Siderurgical residue; Dust; Recycling; Briquettes.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Professor do IFES – Espírito Santo

³ Professor Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

⁴ Professora da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

1 INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas, nas diversas etapas de seu processamento. A poeira de aciaria elétrica (PAE), gerada no forno elétrico a arco, representa um dos maiores problemas pelo seu conteúdo em metais pesados, tais como zinco, ferro, cromo, cádmio, entre outros, emitidos à atmosfera durante a fabricação do aço.

Independente do tipo de forno ou do processo utilizado, fabricar aço é uma operação que impacta o meio ambiente em função de emissão de uma grande quantidade de poeira.⁽¹⁾ Vários autores⁽²⁻⁷⁾ têm relatado os índices da quantidade gerada de poeira de aciaria com relação à produção de aço. Tais valores mostram que entre 15 kg a 20 kg de PAE são gerados para cada tonelada de aço que é produzida.

No mundo, a quantidade de aço produzida via forno elétrico de aciaria vem aumentando a cada ano, conseqüentemente, a quantidade de PAE também está aumentando.⁽⁸⁾

O pó de aciaria é classificado como resíduo perigoso no Brasil de acordo com os critérios descritos na NBR 10.004,⁽⁹⁾ bem como em outros países produtores de aço, como Estados Unidos, Japão e Alemanha. Devido a esta classificação, a PAE não pode ser depositada em aterros comuns, de tal forma que toneladas de PAE encontram-se provisoriamente armazenadas em aterros aguardando por uma devida solução.

O pó de aciaria é caracterizado por possuir densidade baixa, ou seja, entre 3,50 g/cm³ e 4,74 g/cm³ e devido a isto é muito volumoso. Vargas, Masuero e Vilela⁽¹⁰⁾ e Brehm⁽¹¹⁾ obtiveram resultados de análises de massa específica de pó de aciaria que mostram um valor de 4,44 g/cm³ e em relação à granulometria, o resíduo apresentou diâmetro médio de 0,83 µm.

Mantovani, Takano e Cavallante⁽¹²⁾ caracterizaram três diferentes pós, gerados em fornos elétricos a arco. Como resultados, encontraram densidade do pó entre 2,96 g/cm³ e 3,76 g/cm³ e área superficial entre 0,59 m²/g e 5,09 m²/g.

Pureza,⁽¹³⁾ em seu estudo encontrou área superficial específica da amostra de pó de aciaria, medida pelo método BET, um valor igual a 4,72 m²/g, este estudo também mostrou que 50% das partículas do resíduo estavam abaixo de 0,66 µm.

De acordo com Florêncio et al.,⁽¹⁴⁾ a poeira de aciaria, devido as suas características, principalmente a baixa granulometria, pode ser facilmente transportada pelo vento. Além disso, a separação sólido/líquido é dificultada quando se pretende fazer um ensaio de lixiviação. A armazenagem é dificultada pelas razões acima e pelo grande volume gerado. Para a reutilização no processo siderúrgico, processos de aglomeração deveriam ser empregados, porém, devido às características de fina granulometria e alta área superficial, grandes quantidades de reagentes teriam que ser utilizadas, encarecendo o processo.

Em função das diferenças nas composições dos vários tipos de poeiras geradas em aciarias, qualquer processo ou estratégia de reciclagem deve distinguir as poeiras geradas em aciarias que vão desde a produção de aços carbono, passando por aços ligados e chegando aos aços altamente ligados e aços inoxidáveis.⁽⁸⁾

Com relação ao processo de produção de aço em aciaria elétrica, as poeiras podem ser classificadas de duas formas, de acordo com a quantidade de zinco:⁽¹⁻⁸⁾

- poeira com alto teor de zinco: acima de 15% de Zn; e
- poeira com baixo teor de zinco: abaixo de 15% de Zn.

Em fornos elétricos a arco como em convertedores a oxigênio, a composição química dos pós produzidos é bastante variável, sabe-se que a composição química da poeira gerada depende do tipo de aço a ser produzido, natureza e a quantidade de sucata e adições que constituem parte da carga dos fornos ou convertedores.

A Tabela 3 a seguir, apresenta alguns elementos presentes em poeiras de aciaria elétrica, pode-se observar nesta tabela, um fato bem conhecido de que poeiras oriundas de aciarias produtoras de aço carbono tendem a ser mais ricas em Zn e Pb, ao passo que as siderúrgicas que produzem aço inoxidável, geram uma poeira com teores menores destes dois metais, porém com teores maiores em Cr e Ni.

Tabela 1 – Intervalo de composição química para alguns elementos presentes em poeiras de aciaria de siderúrgicas americanas⁽¹⁵⁾

Elementos (% em peso)	Pó de Aciaria Elétrica (aço carbono)	Pó de Aciaria Elétrica (aço inoxidável)
Fe _{total}	24,9 – 46,9	22,2 – 35,9
Zn	11,12 – 26,9	1,77 – 6,22
Pb	1,09 – 3,81	0,23 – 0,78
Cd	0,03 – 0,15	0,006 – 1,79
Ni	0,06 – 0,58	2,01 – 10,1
Cr	0,01 – 0,12	0,15 – 3,34
Mo	<0,02 – 0,08	0,37 – 1,46
Mn	2,46 – 4,60	2,36 – 4,59
Mg	0,77 – 2,93	1,70 – 4,74
Cu	0,06 – 2,32	0,09 – 1,26
Ca	1,85 – 10,0	1,76 – 6,93
Si	1,35 – 2,49	1,36 – 4,83
Cl ⁻	0,51 – 2,36	0,47 – 1,17
F ⁻	0,01 – 0,88	1,36 – 4,83
K	0,06 – 1,12	0,80 – 5,07
Na	0,29 – 2,31	0,47 – 4,60

Diante do exposto, é válido afirmar que com a crescente quantidade de geração de PAE, tornar-se oportuno e necessário um estudo de alternativas de reciclagem da PAE, tal que o seu reaproveitamento desde que em bases econômicas aceitáveis, reduza custos quando do uso interno ou gere receitas quando o uso for externo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução deste projeto, serão desenvolvidas as seguintes etapas:

- aquisição dos resíduos e matérias-primas;
- caracterização física e química da PAE;
- realização dos testes de adição da PAE no estado “como recebido” e adição de PAE sob a forma de briquetes no banho de ferro gusa em um forno tubular vertical; e
- após o resfriamento do forno à temperatura ambiente, será feita a pesagem do gusa e da escória para que seja feito um balanço de massa para avaliar a incorporação de ferro no banho.

Serão utilizadas as seguintes matérias-primas para a realização dos ensaios:

- poeira de aciaria elétrica; e
- ferro gusa.



Serão coletados 100 kg de PAE, 100 kg de ferro gusa em indústrias da grande Vitória, no estado do Espírito Santo a saber:

- poeira de aciaria elétrica: ArcelorMittal/Cariacica; e
- ferro gusa: Fundição Ucrânia localizada no município da Serra.

De posse das matérias-primas, a etapa seguinte será a caracterização química e física das matérias-primas principais, mediante várias técnicas de caracterização, são elas:

- análise química;
- análise granulométrica;
- área de superfície específica;
- caracterização da forma das partículas da poeira mediante o uso de microscopia ótica e eletrônica de varredura;
- análise por dispersão de energia; e
- difração de raio-x.

A análise química faz-se necessária para se confirmar os teores dos vários elementos presentes nos resíduos.

Na análise granulométrica das amostras de resíduo será empregado um analisador de tamanho de partículas (Malvern 2600-LC), que se baseia no espalhamento de luz causado pelas partículas quando incide sobre as mesmas um feixe de raio "laser".

A difração de raios-X será utilizada para a determinação dos principais compostos presentes nas amostras de PAE.

As microscopias ótica e eletrônica de varredura serão utilizadas para se analisar a morfologia e a estrutura interna das partículas da PAE. Inicialmente serão feitas imagens no MEV somente do exterior das partículas da PAE.

Para se fazer uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes na PAE, será realizada uma análise por dispersão de energia (EDS), utilizando um detector acoplado ao MEV.

Para os experimentos de estudo da injeção de PAE, o ferro gusa com a composição conhecida na quantidade de 500 g a 700 g, será carregado em um cadinho de grafite..Este cadinho será então levado até um forno vertical tubular.

Em seguida será injetado argônio na câmara de aquecimento, para evitar a oxidação do ferro-gusa.

Quando a temperatura do banho atingir a temperatura de trabalho, que é de 1.400°C, a PAE no estado "como recebido" ou sob a forma de briquete será adicionada. Esta temperatura é medida e controlada pelo sistema de medição e controle do próprio forno. Então será retirada amostra do metal e da escória dez minutos após a adição da mistura através de um amostrador á vácuo em seguida o forno será desligado. Após resfriamento, metal e de escória remanescentes no cadinho serão pesados objetivando efetuar um balanço de massa. De posse dos resultados, os mesmos serão comparados, para se medir a eficiência do processo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise química da PAE é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da PAE

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	Composição (%)
Fe _{total}	38,9	S	0,88
Zn _{total}	11,7	Al	0,32
Ca	3,06	P	0,14
Si	1,66	Cu	0,28
Mn	2,27	Cr	0,21
Mg	1,33	Ti	0,08
Cl	4,64	Br	0,13
K	1,87	Sn	0,07
Pb	1,48	Co, Ni, Sr, Zr	<0,05

Fe_{total} corresponde ao metal na forma de Fé, Fe₃O₄, Fe₂O₃ e FeO; Zn_{total} corresponde ao metal na forma de Zn, ZnO e de zinco associado com o Fé (ZnFe₂O₄)

Pode-se observar que os teor de Fe e o teor de Zn são compatíveis com os valores apresentados pelas siderúrgicas americanas.

O resultado da análise do tamanho das partículas está representado na Figura 1.

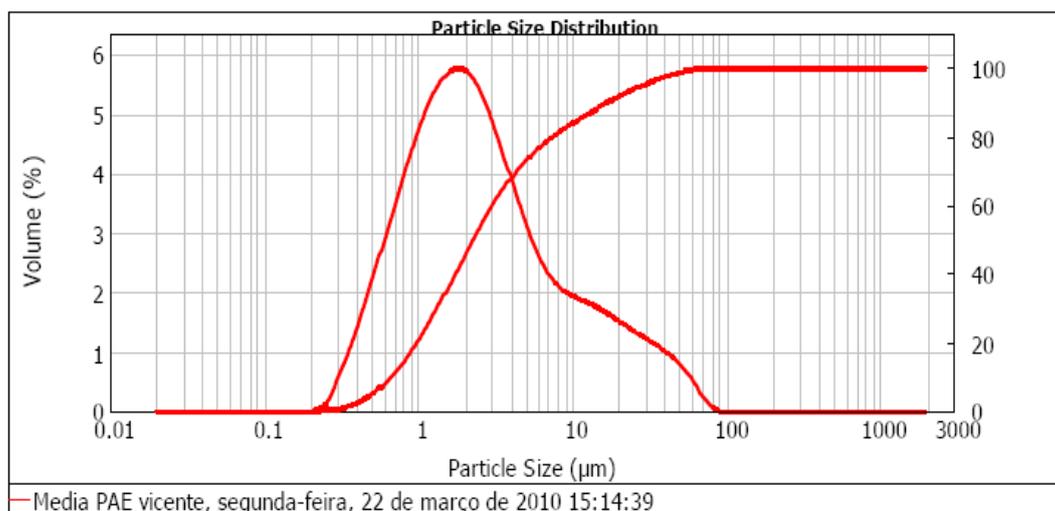


Figura 1 – Distribuição do tamanho das partículas.

Pode-se observar que 10% da amostra possui diâmetro da partícula menor que 0,672 µm, e 90% do material apresenta granulometria inferior a 17,070 µm. O resultado da área superficial específica das partículas foi de 3,81 m²/g e o diâmetro médio da partícula 2,281 µm.

A Figura 2 apresenta o espectro de difração de raios-X.

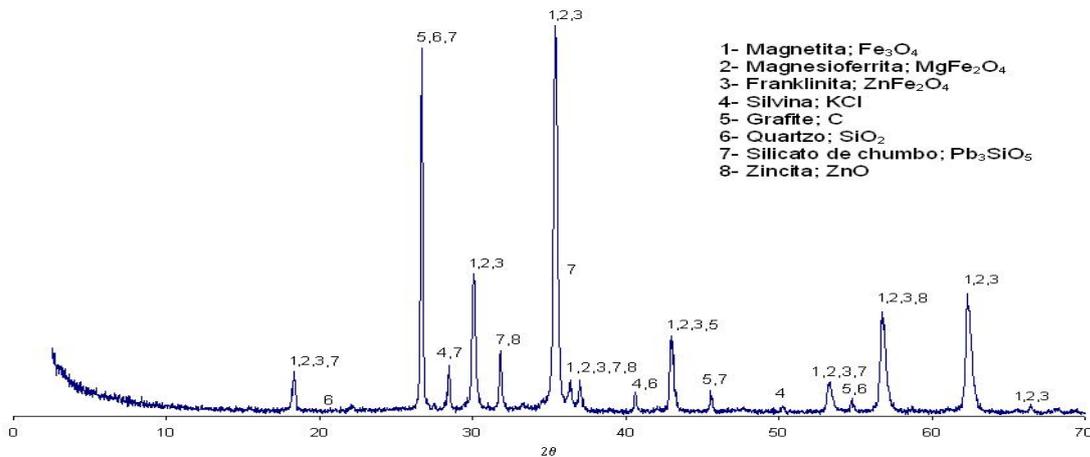


Figura 2: Espectro de difração de raios-X.

Observa-se na figura acima a predominância da Magnetita (Fe_3O_4), Magnesioferrita (MgFe_2O_4) e Franklinita (ZnFe_2O_4).

A Figura 3 apresenta uma micrografia da morfologia da PAE.

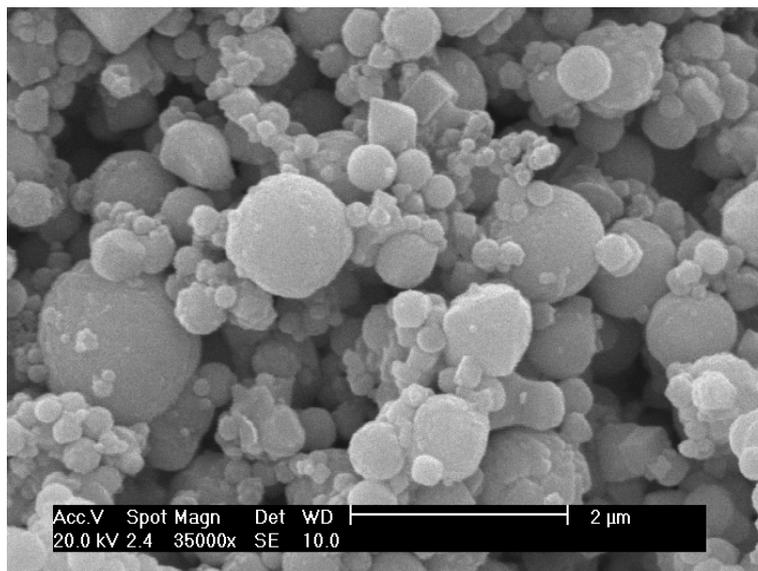


Figura 3 – Microscopia Eletrônica da PAE.

Verifica-se que a PAE é constituída predominantemente de partículas de formato esférico, formato este que está diretamente relacionado com o mecanismo de formação das poeiras.

As tabelas a seguir apresentam os resultados dos experimentos efetuados com a adição de PAE como recebido e PAE na forma de briquetes:

Tabela 3 – Adição de PAE na forma como recebido

PAE (como recebido)	Adição de PAE 10%	Adição de PAE 20%	Adição de PAE 30%
Peso inicial do gusa (g)	508	507	505,45
Peso inicial da PAE (g)	50,8	101,4	151,9
Peso final do gusa (g)	511,4	522,6	525,25
Peso da escória (g)	27,2	42,6	65,6
% de escória	5,35	8,40	12,98
Peso da PAE volat. (g)	20,2	43,20	66,5
% de PAE volat.	39,76	42,60	43,78
Peso gusa incorporado (g)	3,4	15,6	19,8
% gusa incorporado	0,67	3,08	3,92
% ferro no gusa inicial	92,1		
% ferro no gusa final	92,7	93,2	94,1
% ferro incorporado ao gusa	0,6	1,1	2,0
Peso de ferro no gusa inicial	457,87	466,95	465,49
Peso de ferro no gusa final	474,06	487,06	494,26
Peso de ferro incorporado ao gusa	16,19	20,11	28,77

Observa-se que o percentual de gusa incorporado e o percentual de ferro incorporado ao gusa aumentam com o percentual de adição de PAE assim como o percentual de PAE volatilizada e o percentual de escória gerada., sendo considerado como melhor resultado a adição de 30% de PAE.

Tabela 4 – Adição de PAE na forma de Briquete

PAE (Briquete)	Adição de PAE 10%	Adição de PAE 20%	Adição de PAE 30%
Peso inicial do gusa (g)	678	644,8	624
Peso inicial da PAE (g)	67,8	128,96	187,2
Peso final do gusa (g)	687,45	661,95	640,55
Peso da escória (g)	33,85	60,30	76,75
% de escória	4,99	9,35	12,30
Peso da PAE volat. (g)	24,5	51,51	93,9
% de PAE volat.	36,13	39,95	50,16
Peso gusa incorporado (g)	9,45	17,15	16,55
% de gusa incorporado	1,39	2,66	2,65
% de ferro no gusa inicial	92,1		
% de ferro no gusa final	92,5	94,2	94,7
% ferro incorporado ao gusa	0,4	2,1	2,6
Peso de ferro no gusa inicial	624,44	593,86	574,7
Peso de ferro no gusa final	635,89	623,56	606,6
Peso de ferro incorporado ao gusa	11,45	29,7	31,9

Observa-se que o percentual de ferro incorporado ao gusa aumenta com o percentual de adição de PAE, porém apesar do peso de ferro incorporado ao gusa ser maior, o percentual de gusa incorporado com a adição de 20% de PAE é ligeiramente maior que o percentual de gusa incorporado com 30% de PAE, isto se deve ao fato da área de contato gusa/escória no cadinho ser constante e com a adição de 30% de PAE não havia área suficiente para uma incorporação mais efetiva no ferro gusa.

O resultado da análise química da PAE volatilizada é apresentado na tabela a seguir:

Tabela 5 – Composição química da PAE Volatilizada

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	Composição (%)
Fe _{total}	3,57	S	0,24
Zn _{total}	57,6	Al	0,09
Ca	0,06	P	0,01
Si	0,36	Cu	0,15
Mn	0,11	Cr	<0,05
Mg	<0,05	Ti	<0,05
Cl	12,0	Br	0,43
K	2,94	Sn	0,05
Pb	4,45	Co, Ni, Sr, Zr	<0,05

Fe_{total} corresponde ao metal na forma de Fé, Fe₃O₄, Fe₂O₃ e FeO; Zn_{total} corresponde ao metal na forma de Zn, ZnO e de zinco associado com o Fé (ZnFe₂O₄)

Pode-se observar que o teor de Fe diminui e o teor de Zn aumenta quando comparados com os valores apresentados pela PAE como recebido.

A Figura 4 apresenta uma micrografia da morfologia da PAE volatilizada.

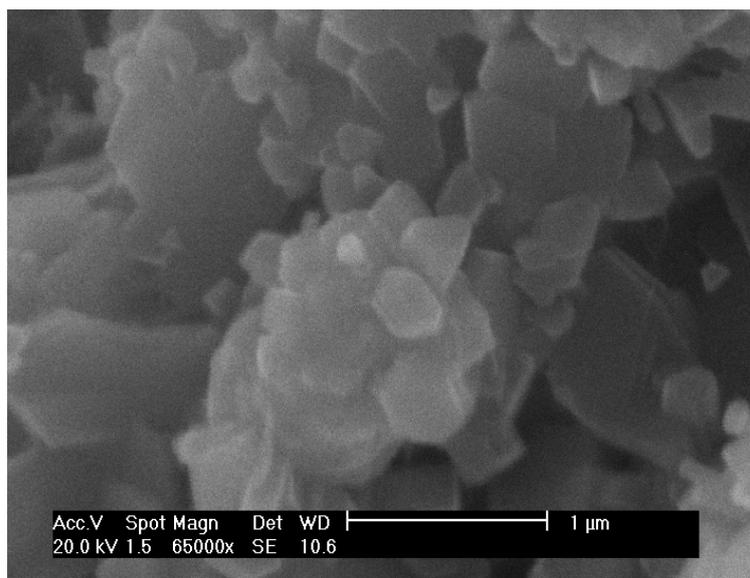


Figura 4 – Microscopia Eletrônica da PAE.

Verifica-se que a PAE volatilizada é constituída predominantemente de partículas de formato lamelar.

4 CONCLUSÃO

A PAE estudada é constituída predominantemente de partículas de formato esférico, formato este que está diretamente relacionado com o mecanismo de formação das poeiras e a PAE volatilizada é constituída predominantemente de partículas de formato lamelar.

A adição de PAE ao gusa líquido apresentou um aumento do peso final e do percentual de ferro do gusa mostrando que há incorporação da massa da PAE ao gusa líquido. O resultado foi a incorporação de 16,19 gramas de ferro no peso final



do gusa quando a adição foi de 10% de PAE, 20,11 gramas de ferro no peso final do gusa para uma adição de 20% de PAE e 28,77 gramas no peso final de ferro no gusa para uma adição de 30% de PAE sob a forma como recebido. Sob a forma de briquetes, a incorporação foi de 11,45 gramas de ferro no peso final do gusa para uma a adição de 10% de PAE; 29,7 gramas de ferro no peso no peso final de gusa quando a adição foi de 20% de PAE e 31,9 gramas de ferro no peso final de gusa quando a adição foi de 30% de PAE sob a forma de briquetes. A PAE volatilizada apresentou um decréscimo no percentual final de ferro de 38,9% para 3,57% e um acréscimo no percentual final de zinco de 11,7% para 57,6% em comparação com a PAE como recebido.

É válido também ressaltar que, dentro do atual contexto, há uma tendência ao aumento do consumo mundial de ferro e aço e ao mesmo tempo, maiores exigências dos órgãos de controle ambiental. Soluções devem ser pensadas para recuperar o passivo ambiental gerado. O presente projeto objetivou contribuir nesse sentido.

Agradecimentos

Instituto Federal do Espírito Santo – IFES
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP
Fapesp
ArcelorMital Cariacica
Fundação Ucrânia

REFERÊNCIAS

- 1 Silva, M. C.: Reciclagem de Pó de Aciaria Elétrica como Matéria-Prima na Fabricação de Materiais Cerâmicos Argilosos: Controle das Emissões Atmosféricas de Zinco. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. 2006. 157 p. Tese de Doutorado.
- 2 Sobrinho, P. J. N.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Caracterização da Poeira Gerada na Fabricação de Aço Inoxidável Visando a sua Reciclagem. *Metalurgia e Materiais*, 53 (4): 257-263, 2000
- 3 Hagni, A. M.; Hagni, R. De; Demars, C.: Mineralogical Characteisiticas of Eletric Arc Furnace Dusts. *JOM*, April, p. 28-30, 1991
- 4 Nolasco Sobinho, P. J.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.: Characterization of Dusts and Sludges Generatede During Stainless Steel Production in Brazilian Industries. *Iromaking and Steelmaking*. V. 3, n. 1, p. 11-17, 2003.
- 5 Takano, C.; Capocchi, J. D. T.; Nascimento, R. C.; Mourão, M. B.; Lenz, G.; Santos, D. M.: A Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 2000.
- 6 Huber, J. C.; Patisson, F.; Rocabois, P.; Birat, J. P.; Ablitzer: Some Means to Reduce Emissions and Improve the Recovery of Electric Arc Furnace Dust by Controlling the Formation Mechanisms. In: *REWAS*, p. 1483-1492, 1999.
- 7 Dominguez, E. A.; Ullmann, R.: "Ecological Bricks" Made with Clays and Steel Dust pollutants. *Applied Clay Science* 11 (1996) 237-249.
- 8 Mantovani, M. C.: Caracterização de Poeiras Geradas em Fornos Elétricos a Arco e seu Estudo quando Aglomeradas na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. São Paulo: Escola Politécnica – USP. 1998. 165 p. Tese de Doutorado
- 9 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação. Segunda Edição 2004.



- 10 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. *Ambiente Construído*, v. 4, n. 2, p. 7-18, Abril/Junho, 2004.
- 11 Brehm, F. A.: Adição de Óxido de Zinco (ZnO) em Pastas de Cimento Portland visando Viabilizar a Reciclagem de Pões de Aciaria Elétrica (PAE) na Construção Civil. Porto Alegre, 2004. 105 p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.
- 12 Mantovani, M. C.; Takano, C.; Cavallante, F. L.: Caracterização de Três tipos de Poeiras em Fornos Elétricos a Arco. 53^o Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 1998. p. 1329-1343.
- 13 Pureza, J. C. C.: Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha – Aspectos Tecnológicos e Ambientais. Porto Alegre, 2004. 133 p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.
- 14 Florêncio, R. S. V.; Gouvêa, D.; Camargo, A. C.; Portela, J. C. S.: Fabricação de Tijolos com Matérias-Primas Argilosas do Município de Salto e Indaiatuba e com pó de aciaria elétrica. *Anais do 47^o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Julho/2003.
- 15 Nyrenda, R.: The Processing of Steelmaking Flue-Dust: A Review. *Minerals Engineering*, v. 4, ns. 7-11, p. 1003-1025, 1991.