

RECICLAGEM DE POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA: AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO EM FERRO GUSA LÍQUIDO UTILIZANDO CADINHO DE ALUMINA¹

Vicente de Paulo Ferreira Marques Sobrinho²

José Roberto de Oliveira²

Felipe Fardin Grillo³

Vitor Bridi Telles³

Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Denise Croce Romano Espinosa⁵

Resumo

Esta pesquisa tem como objetivo estudar o processo de massa de poeira de aciaria elétrica (PAE), mediante adição em gusa líquido à temperatura de 1.400 graus Celsius alterando-se as condições experimentais tais como o percentual de PAE a ser adicionado e o percentual de silício do ferro gusa. 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 gusa líquido, será aglomerada 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 da massa de EAFD utilizarão cadinhos de alumina. 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 ELETRIC ARC FURNACE DUST: EVALUATION OF THE INCORPORATION IN HOT METAL USING ALUMINA CRUCIBLES

Abstract

This research aims to study the process of incorporation of the mass of electric arc furnace dust (EAFD), by addition in hot metal at a temperature of 1,400 degrees Celsius altering experimental conditions such as the percentage of EAFD to be added and the percentage of silicon in hot metal. 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 hot metal, will be agglomerated 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 mass of EAFD will use alumina 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 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Professor do IFES – Espírito Santo.

³ Doutorando da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

⁴ Professor Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

⁵ 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 PAE 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.

A PAE é classificada como resíduo perigoso no Brasil de acordo com os critérios descritos na NBR 10.004,⁽⁸⁾ bem como em outros países produtores de aço, como Estados Unidos,^(9,10) Japão⁽¹¹⁾ e países da União Européia.⁽¹²⁾

A PAE é caracterizada 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⁽¹³⁾ e Brehm⁽¹⁴⁾ 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.

A Tabela 1 apresenta alguns elementos presentes em poeiras de aciaria elétrica. Pode-se observar, 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, 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.⁽¹⁶⁾

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 massa de PAE 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 (usina siderúrgica produtora de aços longos); 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 (0,22%Si, 1%Si e 1,78%Si) na quantidade de 800 g a 826 g, será carregado em um cadinho de alumina com 63mm de diâmetro interno. 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 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 quinze minutos após a adição da mistura através de um amostrador á vácuo em seguida o forno será desligado. Após resfriamento, metal e 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	Cd	0,03

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

Pode-se observar que o 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.

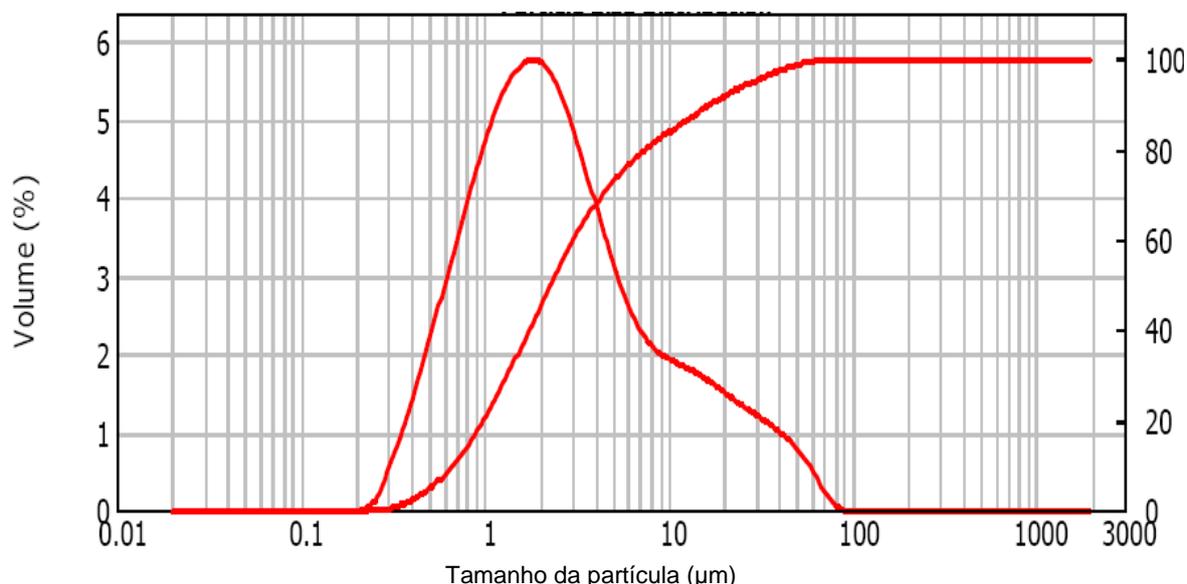


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas.

O relatório do ensaio apresenta 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 relatório do ensaio apresenta ainda como resultado da área superficial

específica das partículas o valor de 3,81 m²/g e o valor do diâmetro médio da partícula de 2,281 µm.

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

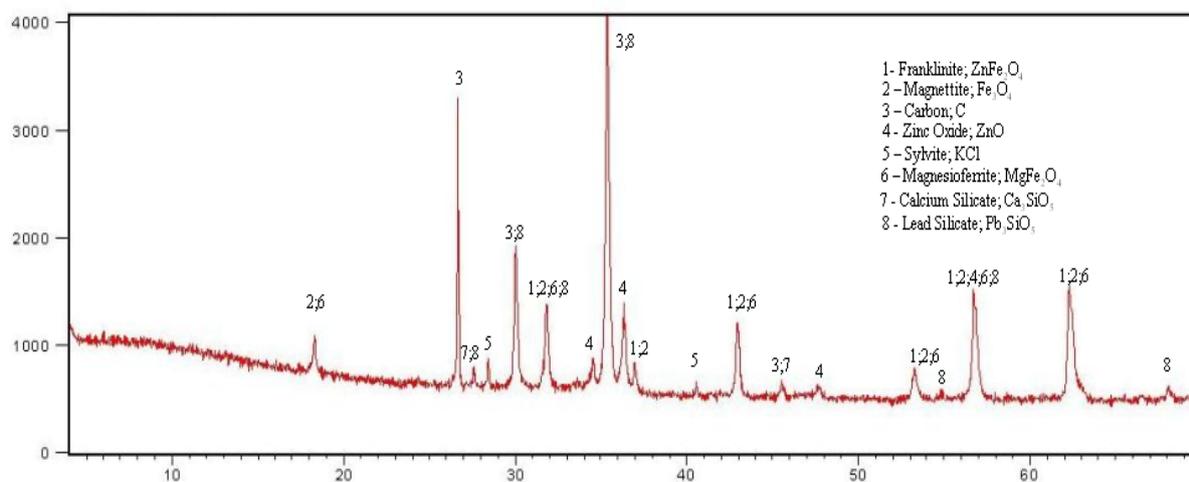


Figura 2. Espectro de difração de raios-X.

Observa-se na figura acima a predominância da Magnetita (Fe₃O₄), Magnesioferrita (MgFe₂O₄) e Franklinita (ZnFe₂O₄).

A Figura 3 apresenta uma micrografia da morfologia da PAE.

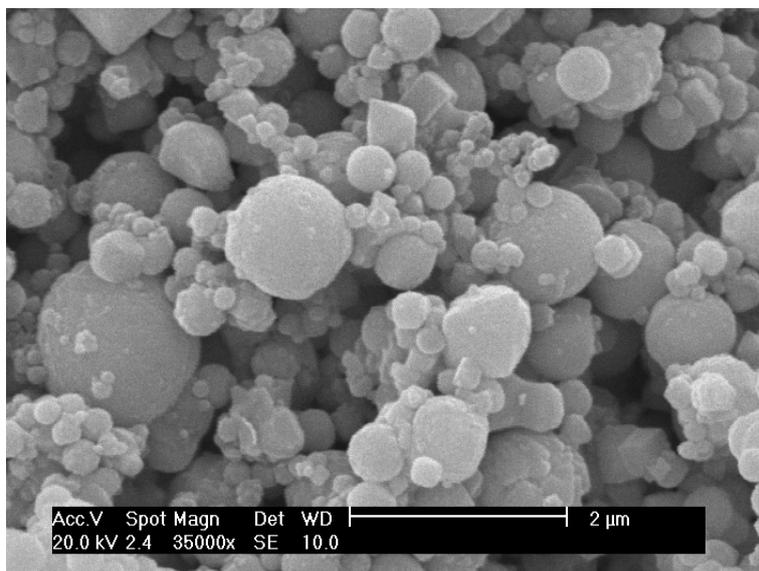


Figura 3. Microscopia Eletrônica da PAE.

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 3 a 6 apresentam os resultados dos experimentos efetuados com a adição de PAE na forma de briquetes.

Tabela 3. Adição de PAE na forma de briquete a 1.400°C em gusa com 0,22%Si

PAE (Briquete)	Adição de PAE 1,43%	Adição de PAE 1,75%
Massa inicial do gusa (g)	806,20	800,10
Massa do briquete (g)	11,54	14,00
Massa final do gusa (g)	797,80	779,70
Massa da escória (g)	13,15	16,45
% de escória	1,65	2,11
Massa da PAE volatilizada (g)	6,79	17,95
% de PAE volatilizada	58,83	128,21
Massa gusa incorporado (g)	(8,40)	(20,40)
% gusa incorporado	(1,05)	(2,62)

Observa-se que o percentual de gusa incorporado é negativo nos dois experimentos sendo a perda maior no experimento de adição de 1,75% de PAE. Neste experimento observa-se ainda o maior percentual de poeira volatilizada combinado com o maior percentual de escória.

Tabela 4. Adição de PAE na forma de briquete em gusa com 1%Si

PAE (Briquete)	Adição de PAE 5,00%	Adição de PAE 6,31%	Adição de PAE 7,75%
Massa inicial do gusa (g)	808,00	823,20	825,80
Massa do briquete (g)	40,85	51,95	64,00
Massa final do gusa (g)	797,60	812,50	818,47
Massa da escória (g)	28,80	30,02	28,03
% de escória	3,61	3,69	3,42
Massa da PAE volátil (g)	22,45	32,63	43,30
% de PAE volatilizada	54,96	62,81	67,66
Massa gusa incorpor (g)	(10,40)	(10,70)	(7,33)
% gusa incorporado	(1,30)	(1,32)	(0,90)

Observa-se que o percentual de gusa incorporado é negativo nos três experimentos sendo a perda maior no experimento de adição de 6,31% de PAE e a perda menor no experimento de adição de 7,75% de PAE. Observa-se também que este experimento teve como resultado o maior percentual de poeira volatilizada combinado com o menor percentual de escória.

Tabela 5. Adição de PAE na forma de briquete em gusa com 1,78%Si

PAE (Briquete)	Adição de PAE 9,43%	Adição de PAE 11,81%	Adição de PAE 14,17%
Massa inicial do gusa (g)	820,50	805,40	809,60
Massa do briquete (g)	77,53	95,10	114,70
Massa final do gusa (g)	814,70	803,60	805,40
Massa da escória (g)	40,94	63,37	57,72
% de escória	5,02	7,88	7,17
Massa da PAE volátil (g)	42,39	33,53	61,18
% de PAE volatilizada	54,67	35,26	53,34
Massa gusa incorpor (g)	(5,80)	(1,80)	(4,20)
% gusa incorporado	(0,71)	(0,22)	(0,52)

Observa-se que o percentual de gusa incorporado é negativo nos três experimentos sendo a perda maior no experimento de adição de 9,43% de PAE e a perda menor

no experimento de adição de 11,81% de PAE. O maior percentual de poeira volatilizada combinado com o menor percentual de escória foi obtido no experimento com adição de 9,43% de PAE.

O resultado da análise química da PAE volatilizada é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química da PAE volatilizada

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	Composição (%)
Fe _{total}	2,41	S	0,28
Zn _{total}	52,54	Al	0,29
Ca	0,22	P	0,03
Si	0,37	Cu	0,07
Mn	0,09	Cr	0,06
Br	0,20	Ni	0,04
Cl	5,83	Mg	nd
K	2,53	Sn	nd
Pb	2,00	Cd	nd

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

Pode-se observar que o teor de Fe diminui (de 38,9 para 2,41%) e o teor de Zn aumenta (de 11,7 para 52,54%) quando comparados com os valores apresentados pela PAE como recebido.

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

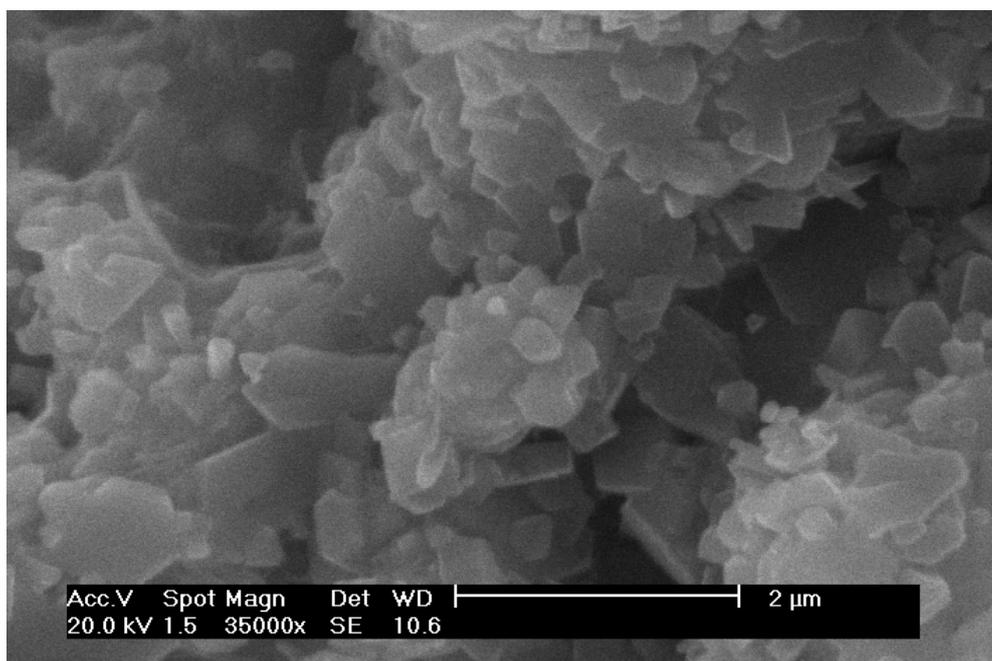


Figura 4. Microscopia eletrônica da PAE volatilizada.

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 PAE volatilizada é constituída predominantemente de partículas de formato lamelar apresentando um aumento no teor de Zn (de 11,7% para 52,54%) e um decréscimo no teor de Fe (de 38,9% para 2,41%) quando se compara com os valores apresentados pela PAE como recebido.

Os experimentos a 1.400°C em cadinho de alumina permitem concluir que a área de contato gusa/escória e o tempo de ensaio, não foram suficientes para permitir uma incorporação positiva à massa do gusa final. Observou-se que, nestas classes de experimentos, o aumento do teor de silício contribuiu para reduzir a perda da massa do gusa final.

É válido também ressaltar que há uma tendência ao aumento do consumo mundial de ferro e aço e ao mesmo tempo, aumentam também as 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, ArcellorMital Cariacica e 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 Characteristics of Electric 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 Generated 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 Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação. Segunda Edição 2004.
- 9 Li, C. L.; Tsai, M. S. Mechanism of spinel ferrite dust formation in electric arc furnace steelmaking. *ISIJ International*, v. 33, n. 2, p. 284-290, 1993
- 10 Ruiz, O. et al: Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Material*. n. 141, p. 33-36, 2007.
- 11 Zhang, Yanling; Kasai, Eiki; Nakamura, Takashi. Vaporization behavior of zinc from the FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃. *ISIJ International*, v. 45, n. 12, 2005, p. 1813-1819

- 12 Pelino, M. et al: Vitrification of electric arc furnace dusts. Waste Management. n. 22, p. 945-949, 2002.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 Nyrenda, R.: The Processing of Steelmaking Flue-Dust: A Review. Minerals Engineering, v. 4, ns. 7-11, p. 1003-1025, 1991.
- 16 Marques Sobrinho, V. P. F., Oliveira, J. R., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R., Reciclagem de Poeira de Aciaria a Arco Elétrico. 42^o Seminário de Aciaria da ABM, Salvador, 2011. p. 609-618