



## RECUPERAÇÃO DO Zn e Fe DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE AÇO CARBONO<sup>1</sup>

Felipe Fardin Grillo<sup>2</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>4</sup>

### Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a redução dos óxidos de ferro e zinco contidos na poeira de aciaria elétrica (PAE), na forma de briquete, por um banho de ferro gusa líquido com diferentes teores de silício. A poeira de Aciaria foi caracterizada através das seguintes técnicas: análise química, análise granulométrica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de micro-regiões por EDS. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório em um forno vertical, com um fluxo argônio. Periodicamente, foram retiradas amostras para a verificação dos teores de silício do banho. Os óxidos de zinco, ferrita de zinco e outros óxidos forma reduzidos, volatilizados e coletados pelo sistema de limpeza de gás montado na parte superior do forno. Foi possível obter picos no Eds que identificaram uma composição de aproximadamente 62,19% de zinco, além de reduzir o FeO pelo silício e carbono do ferro-gusa.

**Palavras-chave:** Pó de FEA; Briquetagem; Reciclagem.

### RECOVERY Zn AND Fe THE DUST OF ELECTRIC STEELMAKING FROM THE PRODUCTION OF STEEL

#### Abstract

The aim of this work was to study the zinc volatilization and reduction of iron oxides from Electric Arc Furnace Dusts (EAFD) by the silicon present in a hot metal bath. The EAFD will be added to the hot metal in the form of a briquette, changing the experimental conditions such as the percentage of silicon in liquid iron and the test's temperature. This study has begun with the EAFD characterization by chemical analysis, particle size determination, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) microanalysis. This study utilized a bench-scale equipment to melt the reactants. During this process, a flow rate of inert gas was kept above the bath. Metal samples were collected periodically and the total silicon content in the hot metal was determined by chemical analysis. Zinc oxide, zinc ferrite and other oxides were reduced and metals with high vapour pressures (such as Zn, Pb and Cd) were volatized at temperatures around 1873 K and collected by a gas cleaning system (baghouse) located on top of the oven. It was possible to find peaks in the eds with a composition of approximately 62,19 % zinc and reduction the FeO by silicon and carbon of hot metal.

**Key-words:** Electric Arc Furnace Dust; Briquetting; Recycling.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do IFES, Vitória, ES

<sup>3</sup> Professor Doutor e titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP. <sup>4</sup>

<sup>4</sup> Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais –PROPEMM – IFES.

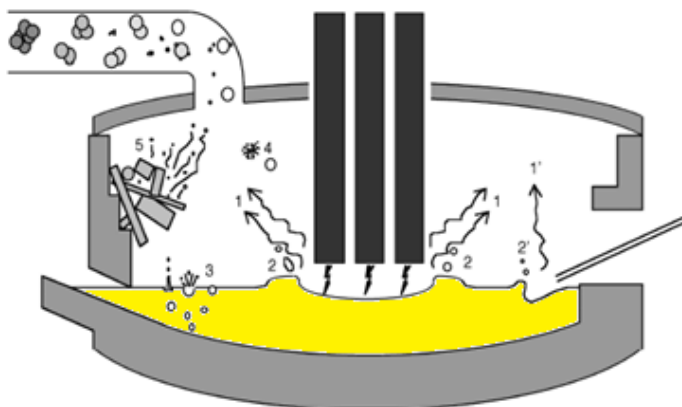


## 1 INTRODUÇÃO

Nos primeiros seis meses do ano de 2010, a produção de aço totalizou 706 milhões de toneladas, 27,9% a mais do que no primeiro semestre de 2009. Apesar da produção do primeiro semestre de 2010 ter sido 7,2% superior à do primeiro semestre de 2007, pouco antes da crise econômica global, a maior parte da produção mundial não se recuperou para os níveis pré-crise. A produção de aço é dividida em duas rotas principais. A primeira rota, e atualmente a principal, é via Forno Básico a Oxigênio (ou processo BOF), que em 2008 respondeu por aproximadamente 67,1% dessa produção. A segunda acontece via Forno Elétrico a Arco (FEA), que no mesmo ano representou 30,6%.<sup>(1)</sup>

Independente do tipo de forno e do processo utilizado na produção de aço, este processo vem sempre acompanhado da emissão de uma grande quantidade de pó, o qual é carregado do forno pelos gases de exaustão, principalmente em processos que utilizam sucatas de aço como matéria-prima. Com o aumento do uso de aço galvanizado na indústria automobilística, as usinas passaram a utilizar uma grande quantidade de sucata galvanizada como parte da carga de fornos elétricos a arco, poderão então gerar um material particulado com teores significativos de Zn e Pb.<sup>(2)</sup>

Segundo Guézennec et al.<sup>(3)</sup> nos fornos elétricos, aproximadamente 27% da poeira está relacionado a volatilização, 60% da poeira é gerada pelo processo de ruptura da bolha de CO que arrasta partículas de metal e escória, 13% é arraste de materiais que são adicionados no forno. A Figura 1 apresenta um esquema do processo de formação da poeira em forno elétrico.



**Figura 1.** Representação esquemática de formação do Pó em fornos elétricos.

Os pontos identificados por 1 e 2 representa o processo de volatilização, os pontos 2 e 3 o processo de ruptura da bolha de CO, o ponto 4 ocorre no contato com uma atmosfera oxidante e o ponto 5 representa o arraste de material adicionado no forno

O pó de aciaria elétrica, cuja denominação é (PAE) é um resíduo gerado como particulado nas emissões provenientes da fabricação do aço em fornos elétricos, que corresponde a aproximadamente 1,5% de todo o material carregado. É composto principalmente de zinco, ferro, níquel e outros óxidos metálicos. Este resíduo é considerado como resíduo perigoso pelos critérios descritos na NBR 10.004.<sup>(4)</sup>



Uma das maiores dificuldades de se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos pelas fontes 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.

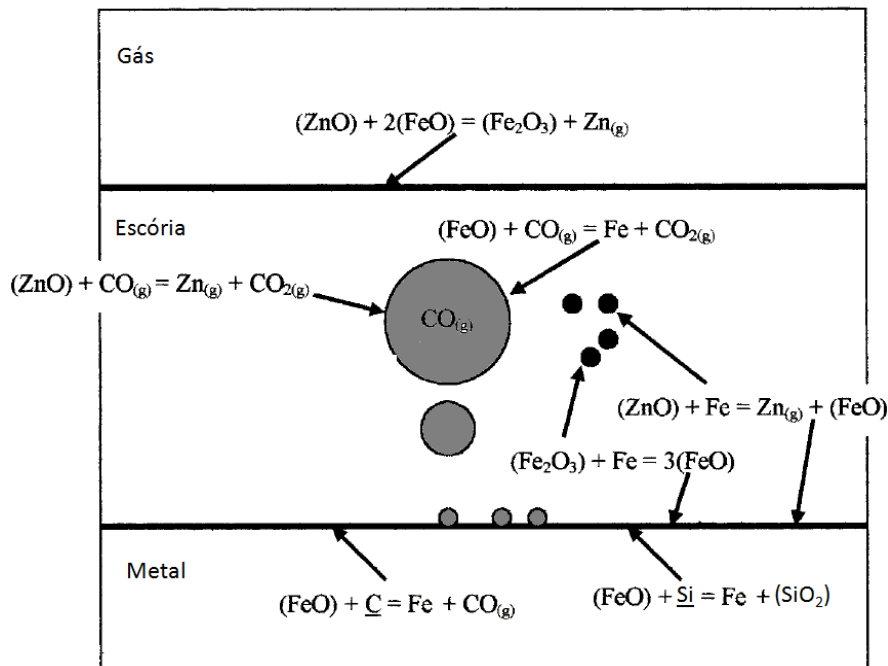
Uma alternativa de reaproveitá-los seria no próprio processo produtivo como matéria-prima na elaboração do aço, visando recuperar o ferro presente, uma vez que seu teor de Fe total é de até 52%.

Outra vantagem desta utilização, é que o zinco presente no resíduo pode ser reduzido, volatilizado e coletado pelo sistema de despoeiramento, enriquecendo o pó gerado em zinco, para teores que sejam apropriados para a sua utilização nos processos de recuperação de zinco desenvolvidos.

O objetivo deste trabalho é estudar a redução dos óxidos de ferro e zinco contidos na poeira de aciaria elétrica (PAE), na forma de briquete, pelo silício e carbono do banho. Para isso, realizou a briquetagem da poeira e adicionou em banhos de gusa líquidos com diferentes composições.

### 1.1 Tópicos Termodinâmicos

A Figura 2 apresenta um modelo esquemático descrito por Pickles<sup>(5,6)</sup> das possíveis reações que são possíveis de ocorrer, quando adiciona PAE em banhos contendo Carbono e Silício.

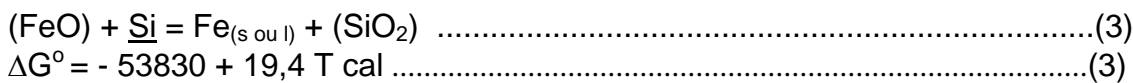
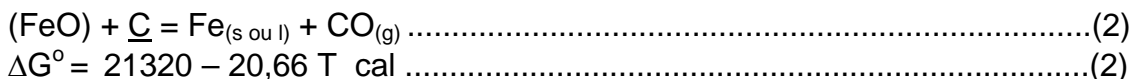


**Figura 2.** Modelo esquemático das reações de redução quando ocorre a adição de PAE em Ferro-Gusa, contendo Carbono e Silício.

Segundo o autor, no primeiro estágio o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é reduzido rapidamente a  $(\text{FeO})$  de acordo com a seguinte reação:



No segundo estágio ocorre a redução do  $(\text{FeO})$  pelo silício e pelo Carbono do banho de acordo com as seguintes reações:<sup>(7)</sup>



E a redução do óxido de zinco ocorre de acordo com as seguintes reações:



## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização deste trabalho, levaram-se em consideração as seguintes etapas:

- coleta de amostra;
- caracterização da poeira de aciaria;
- fabricação dos briquetes;
- realização dos testes de adição das pelotas no ferro gusa líquido; e
- coleta e análise do material volatilizado.

### 2.1 Seleção das Amostras

Foi coletado para realização deste trabalho aproximadamente 50 kg do Pó de aciaria elétrico (PAE), fornecidos pela ArcelorMittal Cariacica. A poeira foi coletado pelo sistema de despoeiramento adaptado na abóboda do forno e na parte acima do forno (Coifa); em seguida o material é direcionado até o defagulhador para a queima dos gases. Após este procedimento, o PAE é coletado pelos filtros de manga e direcionado aos silos, onde serão armazenado e posteriormente encaminhado até aterros próprios para resíduos perigosos.

### 2.2 Caracterização Física, Química e Morfológica

Após a amostragem, a etapa seguinte foi à caracterização química, física e mineralógica da poeira, através de sua análise Granulométrica, química e difratométrica;

Todas estas técnicas foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP), empregadas para caracterizar a PAE no estado “como recebido”, somente com a retirada da umidade das amostras em estufa mantida a 60°C.

### 2.3 Preparação dos Briquetes

Com o conhecimento da composição química da poeira, foram realizados os cálculos da massa de poeira a ser adicionada. Para isso, considerou o teor de silício do ferro-gusa (0,25, 1,0 e 1,78) e a completa redução dos óxidos



(FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, K<sub>2</sub>O, PbO, MnO e Na<sub>2</sub>O) pelo silício do ferro-gusa, após estas considerações realizou a adição da poeira no valor de 20% acima do estequiométrico. Antes da realização dos briquetes, o resíduo permaneceu em uma estufa a 120°C. Posteriormente, a poeira foi introduzida e um molde de aço e levado à prensa hidráulica, onde se aplicou uma pressão de 14 toneladas durante 5 segundos. Após este tempo, o sistema foi aliviado e o briquete retirado do molde para avaliação da massa final.

### 2.4 Realização dos Testes de Adição das Pelotas no Ferro Gusa Líquido

O seguinte aparato experimental foi montado. Consiste em um forno vertical acoplado a um sistema de limpeza de gás. A Figura 3 mostra um esquema do aparato utilizado.

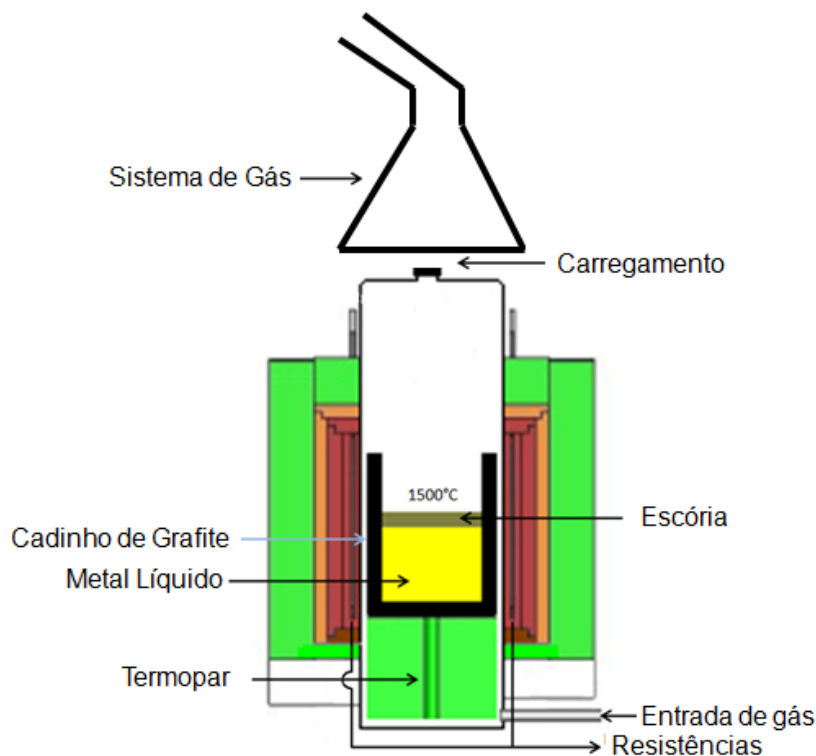


Figura 3. Esquema do forno e câmara de reação.

O forno possui entrada de argônio na parte inferior o que permite toda inertização da câmara de reação. O gás proveniente do forno, durante os ensaios, foi direcionado para o sistema de limpeza de gás, objetivando coletar materiais particulados volatizados durante os ensaios. Portanto, o zinco foi reduzido, volatizado e coletado pelo sistema, em seguida este material foi raspado com o auxílio de uma espátula plástica para posterior análise. O forno é dotado de uma plataforma que se movimenta verticalmente. A plataforma possui um tubo de material refratário que envolve o Termopar e onde é apoiado o cadinho de trabalho. Na parte superior do forno há uma tampa que deve ser mantida durante o aquecimento para evitar perdas de calor para o meio externo, mas poderá ser removida caso seja necessário fazer um carregamento com o forno já aquecido.

Para estes experimentos, o ferro gusa com composição química conhecida e nas proporções entre 1.000 g e 11.100 g foi carregado em um



cadinho de grafite. Em seguida foi injetado argônio na câmara de aquecimento, para evitar a oxidação do ferro-gusa. Quando o forno atingiu a temperatura de 1500°C, a tampa superior do forno foi removida e os briquetes foram adicionadas. Foram retiradas amostras do metal nos tempos de 1 minuto, 3 minutos, 5 minutos, 7 minutos, 10 minutos e 15 minutos.

### 2.5 Coleta e Análise do Material Volatilizado

O material coletado pelo sistema de limpeza de gás, adaptado na parte superior do forno foi submetido ao mapeamento por EDS, com o intuito de verificar os elementos presentes nesta poeira gerada.

## 3 RESULTADOS E DISCUSÃO

Inicialmente serão mostrados os resultados obtidos da caracterização do Pó de Aciaria Elétrica, referentes às análises químicas, granulométrica, morfológica e difratométricas. Em seguida serão apresentados os dados obtidos experimentalmente comparados com a literatura.

### 3.1 Análises Químicas e Física

A análise química das 3 amostras de ferro-gusa estão sendo apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do ferro-gusa

| Elementos | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C         | 3,48      | 3,43      | 3,18      |
| Si        | 0,26      | 1,73      | 3,32      |
| Mn        | 0,42      | 0,4       | 0,43      |
| P         | 0,066     | 0,05      | 0,05      |
| S         | 0,015     | 0,01      | 0,006     |

A Tabela 2 apresenta a composição química da PAE, realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP) pelo método de fluorescência. Os teores de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> foram realizados de acordo com a NBR 8741 e a porcentagem de Fe<sup>0</sup> pelo procedimento Método Volumétrico com Permanganato do potássio. Verifica-se na análise que os elementos majoritários são Fe, Zn, Pb, Ca, Mn e Mg.

**Tabela 2.** Composição química da poeira de Aciaria

| Element                        | (%)   | Element                        | (%)   |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| FeT                            | 36,19 | CaO                            | 5,70  |
| FeO                            | 5,62  | ZnO                            | 10,83 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 44,88 | SiO <sub>2</sub>               | 6,57  |
| Fe <sup>0</sup>                | 0,4   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,5   |
| PbO                            | 1,04  | Cl <sup>-</sup>                | 2,93  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,27  | K <sub>2</sub> O               | 1,34  |
| MnO                            | 2,12  | Na <sub>2</sub> O              | 2,25  |
| MgO                            | 1,84  | Outros                         | 2,1   |
| SO <sub>3</sub>                | 1,45  | Perda ao fogo                  | 9,12  |



A Tabela 3 apresenta a distribuição granulométrica do resíduo estudado, apresentando a porcentagens das partículas em função da faixa granulométrica.

**Tabela 3.** Faixa granulométrica do PAE

| Diametros das partículas ( $\mu\text{m}$ ) | % das partículas |
|--|------------------|
| 0,209-0,955                                | 17,70            |
| 0,955- 2,188                               | 31,32            |
| 2,188- 5,012                               | 26,83            |
| 5,012-10,00                                | 9,92             |
| 10,00- 22,909                              | 8,05             |
| 22,909-79,433                              | 6,20             |

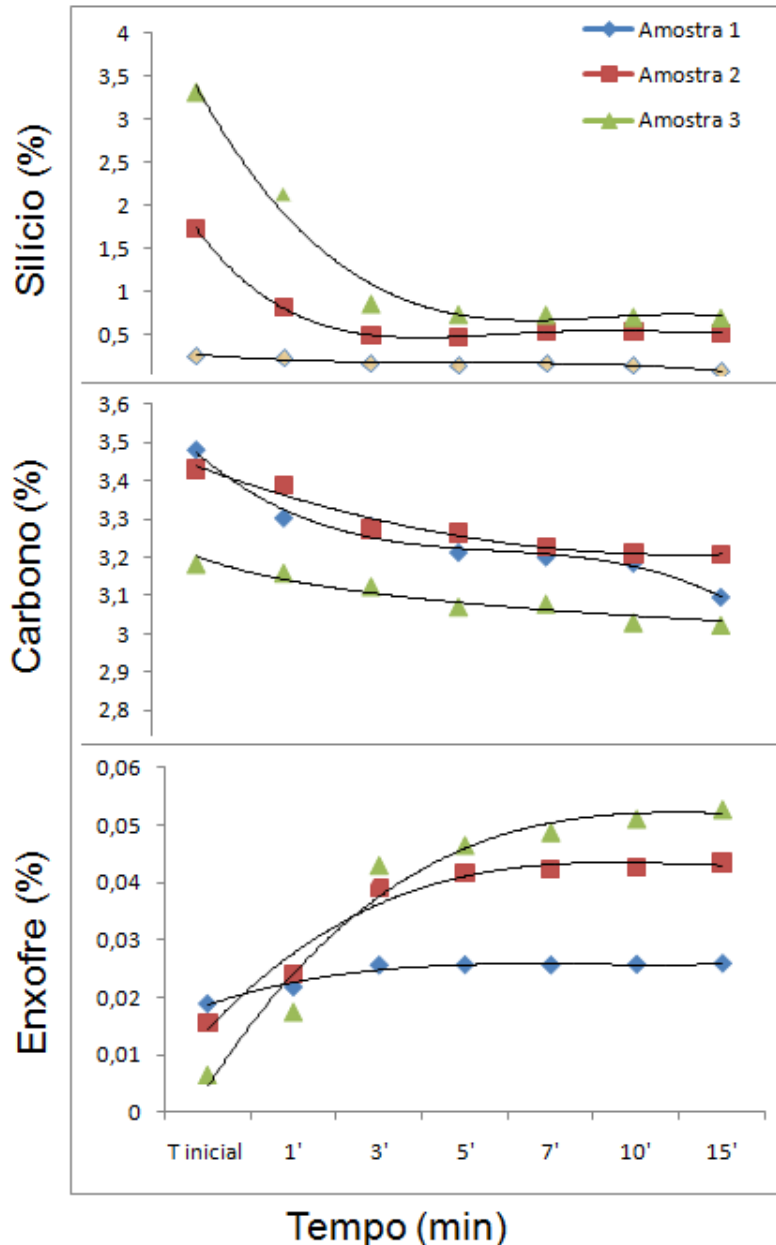
Através dos resultados fornecidos pelo analisador granulométrico a laser, é possível observar que o PAE é um material muito fino, cerca de aproximadamente 85,00% apresentam diâmetro das partículas menor que 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 Caracterização Mineralógica e Morfológica do Resíduo

Entre os minerais encontrados na análise por difração de raios X do resíduo, observa-se a presença de magnetita ( $\text{Fe}_{2,942}\text{O}_4$ ) e a frankilinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), estes são os minerais em maior abundância no pó de aciaria estudado, também encontrados em outros estudos.<sup>(8,9)</sup> O difratograma do resíduo ainda apresenta a zircita ( $\text{ZnO}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Silvina ( $\text{KCl}$ ) e silicato de chumbo ( $\text{Pb}_3\text{SiO}_5$ ).

### 3.3 Resultados dos Testes de Adição das Pelotas no Ferro Gusa Líquido

O efeito da redução do carbono, silício e enxofre contendo no ferro-gusa em função do tempo ensaio pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4.** Comportamento do Silício, Carbono e Enxofre durante os ensaios.

Pela análise do gráfico verifica-se um decréscimo tanto do carbono e do silício contidos no ferro-gusa em função do tempo de ensaio, ambos reduzem o FeO presente na escória de acordo com as reações 2 e 3. O silício possui um potencial termodinâmico de redução maior que o carbono.

Em relação ao silício, é possível observar que sua redução ocorre praticamente nos primeiros cinco minutos de ensaios e após este tempo ocorre à diminuição da taxa de redução.

O carbono também reduz o FeO da escória, observa-se que em todos os ensaios ocorre uma diminuição do carbono do banho, com uma taxa menor que do silício.

É possível observar que na amostra 1, em que o teor de silício é 0,26 foi o que ocorreu o maior consumo de carbono, evidenciando que quando os teores de silício são baixos, o carbono tem mais preferência em reduzir o FeO da escória.





Em todos os ensaios ocorreu um aumento do teor de enxofre do ferro gusa.

### 3.4 Análise da Poeira Coletada

A Figura 5 apresenta a análise da poeira coletada pelo sistema durante a realização dos ensaios na amostra 1.

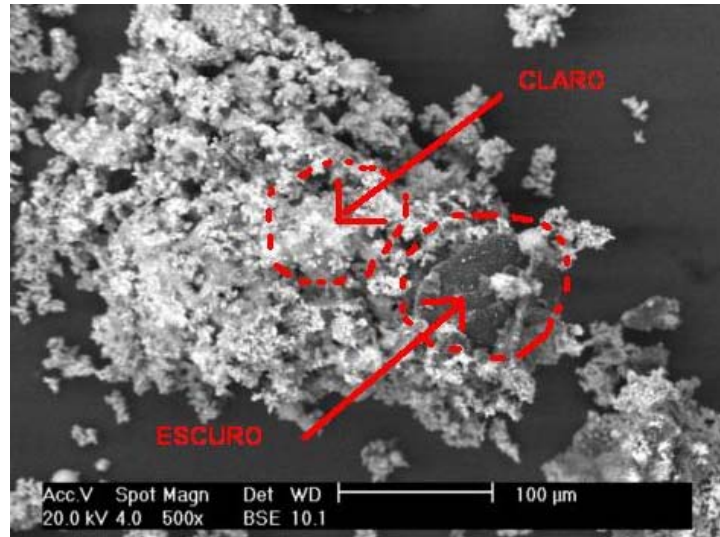


Figura 5. Imagem da poeira coletada pelo sistema de despoeiramento.

Observam-se na figura 5 dois pontos identificados, parte mais clara e outra mais escura. Estes dois pontos selecionados foram submetidos à energia por dispersão a laser (Eds). O Eds da parte clara e escura são mostrados nas Figuras 6 e 7.

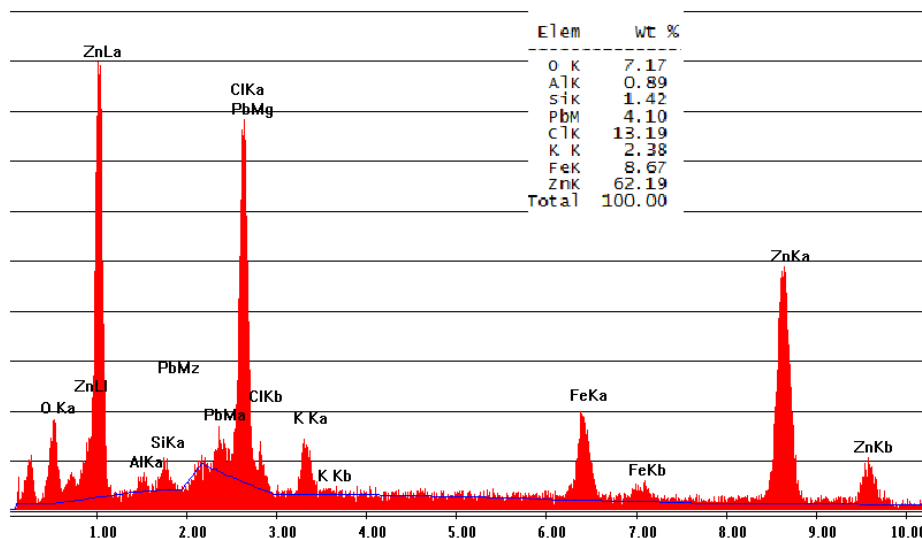


Figura 6. Imagem EDS da parte clara.

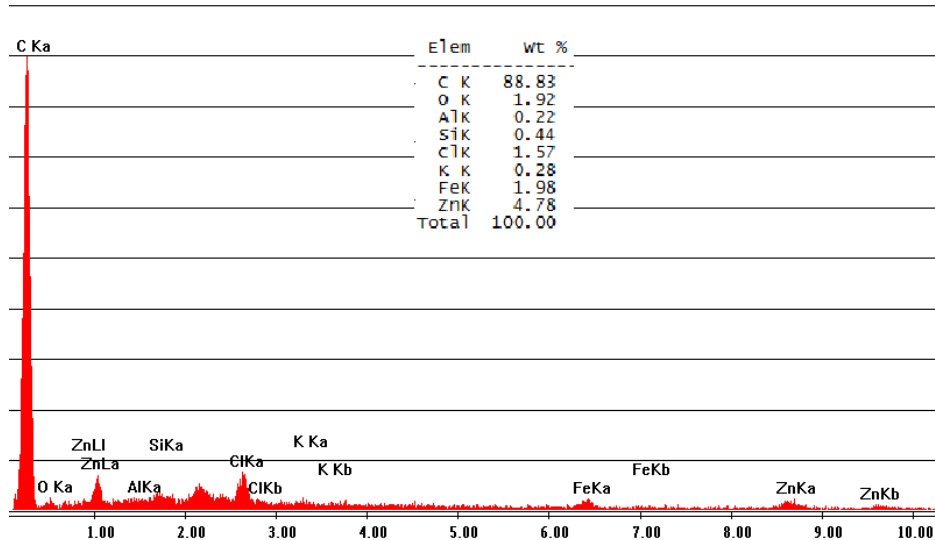


Figura 7. Imagem EDS da parte escura.

Observa-se que a parte clara apresenta uma composição com 62,19% de Zinco, é possível notar níveis significativos de ferro e cloro presentes no material.

A parte identificada com uma cor mais escura apresenta em sua composição como elemento majoritário o carbono 88,93%, observa-se a presença de ferro e zinco.

No que diz respeito ao teor de ferro, presente no material coletado esta relacionado com a ejeção de gotas de ferro, que foram recolhidas junto com o óxido de zinco.<sup>(10)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos pelos ensaios de adição da poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa, pode-se concluir que:

- 1- A análise química do Pó de Aciaria Elétrica apresentou que o ferro total (36,19) e zinco (10,83) são os elementos presentes com maiores teores.
- 2- A caracterização do PAE apresentou diâmetro das partículas com 90% inferiores 10 µm.
- 3- Observou-se através da difração de raios x, que magnetita ( $Fe_{2,942}O_4$ ) e a frankilinita ( $ZnFe_2O_4$ ) são os principais minerais encontrados no Pó de Aciaria Elétrica.
- 4- Quando ocorre a adição da poeira no ferro-gusa, logo nos primeiro cinco minutos ocorre a redução do silício e concomitantemente com o carbono.
- 5- Ocorreu um aumento dos teores de enxofre do banho após a adição da poeira, em todos os ensaios.
- 6- Foi possível produzir observar uma poeira com até 62,19% de zinco, além da presença de outros elementos como carbono e ferro.

## REFERÊNCIAS

- 1 WORLD STEEL ASSOCIATION. *Steel Statistical Yearbook 2009*. Brussels: 2010.
- 2 MACHADO, J. G. S. et al. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials** B136 (2006) p. 953–960.



- 3 GUÉZENNEC, A. G. et al. Dust Formation by Bubble-burst Phenomenon at the Surface of a Liquid Steel Bath. **ISIJ International**, Vol. 44 (2004), N<sup>o</sup>. 8, p. 1328–1333
- 4 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.
- 5 PICKLES, C.A. Reaction of electric Arc Furnace Dust with Molten Iron Containing Carbon and Silicon. **Iron & Steemaker**, 2002, vol. 29, n<sup>o</sup>12, p. 55-67.
- 6 PICKLES, C. A. Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** (Trans. Inst. Min. Metall. C) Agosto, 2003 Vol. 112, p. 81-89.
- 7 KRISHNA, M.G.G. et al. "Reduction of FeO dissolved in CaO-SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags by Fe-C Droplets," **Ironmaking and Steelmaking**, 20 (3) (1993), p.191-200.
- 8 MARTINS, F. M.; NETO, J. M. R.; CUNHA, C. J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials** 154 (2008) p. 417–425.
- 9 MENAD, N. et al. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. **Waste Management** 23 (2003) p. 483–491
- 10 MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C.; BUCHLER, P. M. EAF and secondary dust characterisation. **Ironmaking and Steelmaking**, 2004, vol. 31, N. 4, p. 325-332.