

SEPARAÇÃO ZN-FE DA POEIRA DE FORNOS ELÉTRICOS¹

Eduardo de Albuquerque Brocchi²
Felipe Sombra dos Santos³
Victor Loureiro Araújo⁴

Resumo

Este trabalho aborda um estudo alternativo voltado para o tratamento de um resíduo industrial gerado durante a fabricação de aço em forno elétrico, através do uso de reagentes cloretantes. O resíduo analisado quantitativamente apresentou os seguintes teores em relação aos seus principais constituintes: 48% de Fe_2O_3 e 28% ZnO . Tem-se como principal objetivo uma avaliação sobre a remoção do zinco contido e o simultâneo enriquecimento do resíduo em ferro, de forma a permitir o seu reaproveitamento e a conseqüente diminuição do impacto ambiental, inclusive no que tange a área necessária para estocagem. Foram utilizados diversos métodos de caracterização, tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, difração, fluorescência de raios-X e espectroscopia de massa (ICP-MS). Observou-se que o zinco encontra-se presente, majoritariamente, na forma de ferrita de zinco (frankilinita). Avaliações prévias, através dos clássicos diagramas ΔG° versus T para variadas opções de reações químicas dos principais elementos do resíduo, mostraram que a ação direta do cloro e a ustulação com cloreto de cálcio, na presença de um agente redutor (grafite), são métodos capazes de viabilizar a remoção seletiva do zinco, enriquecendo-o em ferro e, assim, permitindo a sua reutilização no processo industrial. Os resultados experimentais confirmaram tal possibilidade ao mostrar que quando a reação com cloreto de cálcio é conduzida a 1000°C durante 30 minutos, o teor de ferro no resíduo aumenta ligeiramente (com remoção de 15%) enquanto o teor de zinco decresce de 20% para 12% (remoção de 53%), sugerindo estudos complementares onde a seletividade fosse ainda mais determinante. Tais resultados indicaram, também, que a ação direta do cloro a 800°C , permitiu uma remoção completa do zinco, acompanhada de uma conversão da ordem de 40% do ferro. Portanto, uma investigação complementar sobre estas alternativas é apontada como uma empreitada de interesse e altamente promissora.

Palavras-chave: Resíduo siderúrgico; Frankilinita; Ustulação cloretante; Cloração.

ZN-FE SEPARATION OF ELECTRIC FURNACE DUST

Abstract

This work is related to an alternative chemical treatment of an electric furnace dust. The residue containing 48% of Fe_2O_3 and 28% of ZnO , most of it in a zinc ferrite (ZnFeO_4) structure, was submitted to chlorine containing reagents. The main idea was to separate the zinc from the iron through a selective chloride formation of the former followed by its volatilization. In this case, the residue, without the zinc presence, could be reused in the industrial plant. Preliminary thermodynamics studies have shown that chlorine and calcium chloride roasting could act selectively on the residue, then producing the volatile zinc chloride and leaving behind the iron oxide. Experimental work have proved that possibility, since the chlorination of the dust at 800°C for 30 minutes have removed 100% and 40% of the zinc and iron, respectively. The calcium chloride roasting also gave results to motivate future work. The removal of zinc, after water leaching, filtering and calcination of the reacted dust at 1000°C , again for 30 minutes, showed a 53% removal of the zinc in comparison to a 15% of the iron.

Key words: Steel making residue; Electric furnace dust; Chlorination; Calcium chloride roasting.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Engenheiro, MSc, PhD.

³ Alunos do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Engenheiros. Atualmente: Mestrando (FSS) e Engº da Gerdau- Cosigua (VLA).

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios de parcela das indústrias siderúrgicas não integradas do Brasil e do exterior é contornar os inconvenientes decorrentes da geração de resíduo sólido nos fornos elétricos. Diversos estudos se propõem a apresentar uma solução para este problema, alguns dos quais onde o resíduo possa ser reutilizado pela própria empresa. Este material, muitas vezes identificado apenas como “poeira do forno elétrico” não pode ser diretamente reciclado devido, principalmente, ao alto teor de zinco.⁽¹⁾

Os valores típicos da composição, encontrados na literatura, dessas poeiras são: 18 a 40% Fe, 10 a 35% Zn, 1 a 6% Pb, 0,4 a 0,5% Al, 3 a 4% Ca e em alguns casos 0,02 a 0,9% Cd, 0,1 a 0,8% As e 0,1 a 0,8% Cr.^(2,3,4,5) Este pó pertence à classe I (perigoso) conforme as normas técnicas e a outras fontes.^(6,7)

O resíduo em questão é, então, merecedor de iniciativas específicas, tais como, minimização na fonte, descarte apropriado ou tratamento químico que viabilize a reciclagem. Analisando cada uma das alternativas se observa que a minimização na fonte é de difícil implementação, haja vista que os fornos são alimentados com sucatas de grande diversidade. O descarte, além do custo envolvido, demanda imensas áreas de armazenamento. O tratamento seguido da reutilização se apresenta, então, como de grande interesse e, desta forma, uma variedade de trabalhos tem sido citados na literatura especializada.⁽⁸⁾ A escolha do processo dependerá das características químicas da poeira e da favorabilidade termodinâmica e cinética das reações envolvidas com os reagentes químicos propostos. Nesta fase do estudo é conveniente identificar reagentes disponíveis e de baixo custo, tais como alguns agentes cloretantes.

Dentro deste contexto, o presente trabalho aborda, principalmente, a caracterização e o processamento químico, à base de reagentes contendo cloro, de um resíduo industrial proveniente de fornos elétricos utilizados na produção do aço.

A caracterização foi levada a efeito através de métodos analíticos que permitem a identificação dos principais elementos e compostos presentes em materiais, tal como o resíduo em questão. Por sua vez, os métodos de processamento químico apreciados experimentalmente foram selecionados em função de um direcionamento teórico: ação direta do cloro, cloração redutora, ustulação com cloreto de cálcio na presença de grafite em diferentes atmosferas (nitrogênio ou ar) ou ainda uma lixiviação com ácido clorídrico, são alguns dos processos apreciados teoricamente. Em seguida, o comportamento reacional do resíduo frente a algumas destas alternativas foram apreciadas experimentalmente, tendo em vista, principalmente, a remoção do zinco, a partir de um cloreto volátil, e a permanência do ferro na forma oxidada.

Como mencionado, a avaliação termodinâmica das principais reações envolvidas também fez parte dos objetivos, contribuindo tanto na operacionalização dos experimentos como na previsão/interpretação dos resultados cinéticos obtidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ⁽⁹⁻¹¹⁾

A condução de um estudo teórico voltado para o processamento químico de um determinado material requer o conhecimento das características composicionais deste, visto que tal estudo envolve os aspectos termodinâmicos das reações desejadas. Assim

sendo, é possível prever tendências reacionais e especificar condições operacionais que viabilizem o processo. Por sua vez, tal análise teórica deve ser acompanhada de dados cinéticos do sistema em questão, os quais devem ser obtidos experimentalmente.

O principal constituinte da poeira do forno elétrico é a ferrita de zinco, conforme mencionado no item 4.1. Desta forma, a apreciação termodinâmica foi conduzida a partir de um conjunto de possíveis reações voltadas para a quebra da estrutura cristalina deste composto. Dentre estas foram, então, analisadas: ação direta do $\text{Cl}_2(\text{g})$ e do $\text{HCl}(\text{g})$, cloração redutora e ustulação com CaCl_2 . Tendo em vista uma abordagem comparativa, esta baseou-se tanto na reação dos óxidos isolados de ferro e zinco como na reação da própria ferrita de zinco. A viabilidade ou não das reações foram apreciadas pela variação da energia livre de Gibbs.

2.1 Ação Direta do Cloro

A Figura 1 ilustra o comportamento termodinâmico da ação direta do cloro sobre os materiais mencionados (óxidos e ZnFe_2O_4) em estudo.

Observa-se que na faixa de temperatura estudada, a ação direta do cloro parece ser pouco eficaz na geração dos cloretos de ferro e zinco. Todavia, pode-se identificar uma certa viabilidade na formação do cloreto de zinco, em temperaturas próximas a 1200°C , decorrente da sua já alta pressão de equilíbrio e, então, do seu possível arraste através do fluxo contínuo do cloro gasoso. Desta forma, tal fato seria o responsável pela desejada seletividade.

2.2 Sistema Cloração com $\text{HCl}(\text{g})$

A Figura 2 mostra a tendência termodinâmica das reações mencionadas. É interessante observar a existência de uma maior favorabilidade pela formação do cloreto de zinco, que se reflete, também, na ustulação da frankilinita com $\text{HCl}(\text{g})$.

2.3 Cloração Redutora (Carbocloração)

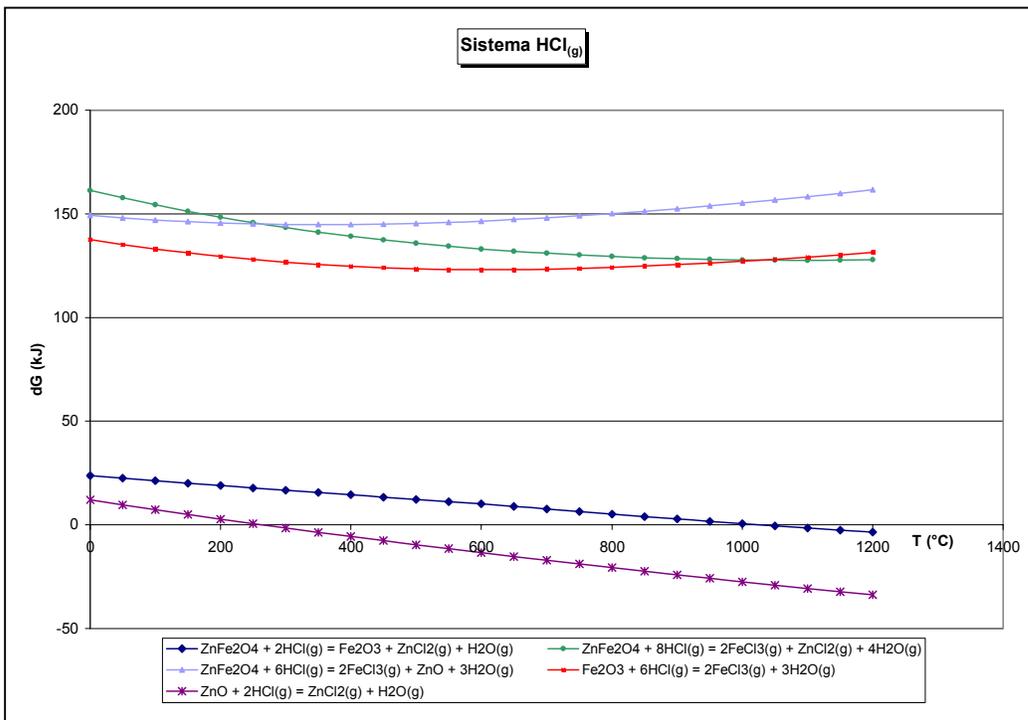
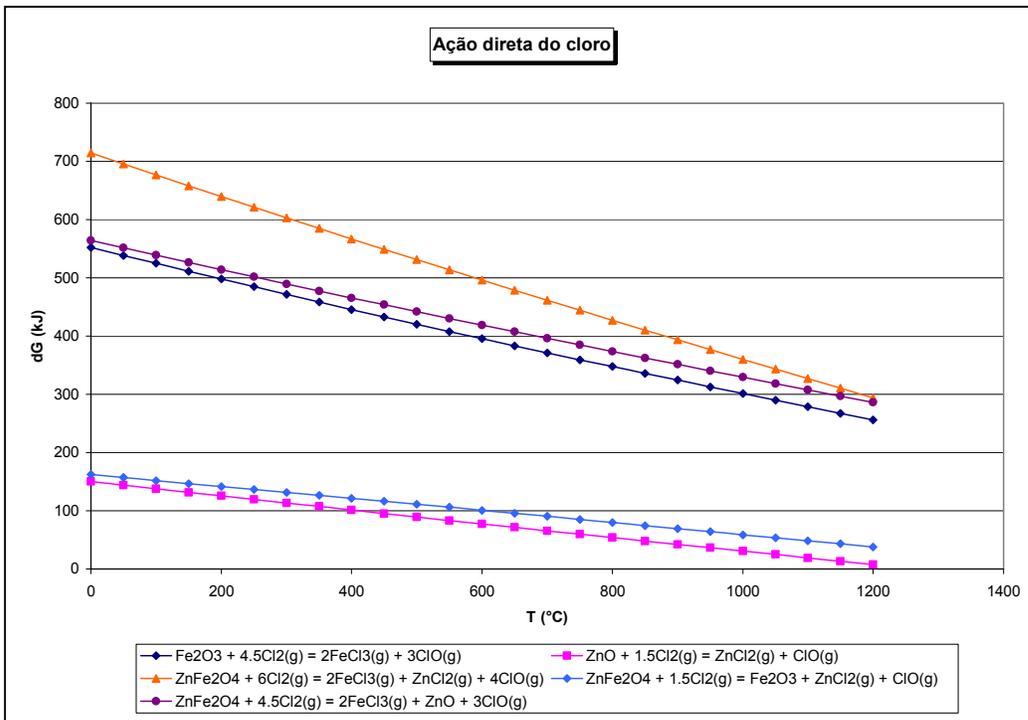
A Figura 3 ilustra o comportamento termodinâmico do sistema de cloração redutora, novamente partindo dos óxidos isolados e da ferrita de zinco.

Pode-se observar que, em toda a faixa de temperatura abordada, a cloração, na presença de um agente redutor, viabiliza a formação dos dois cloretos, portanto não identificando seletividade. Analisando as Figuras 1 e 3 observa-se que o óxido de zinco é menos sensível à presença do agente redutor quando comparado ao óxido de ferro.

2.4 Sistema Cloreto de Cálcio

A Figura 4 ilustra o comportamento termodinâmico do sistema cloreto de cálcio sem e com a presença da (grafite + O_2).

É interessante observar a existência de uma favorabilidade termodinâmica para a reação seletiva de formação do cloreto de zinco em toda a faixa de temperatura, quando se utiliza cloreto de cálcio na presença de grafite e oxigênio.



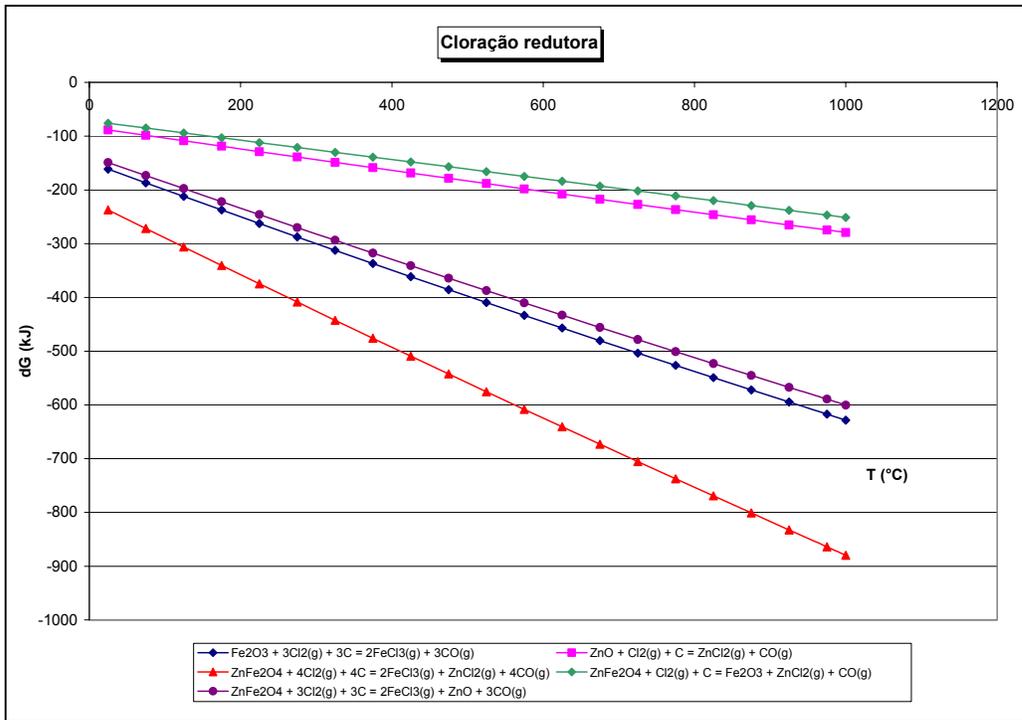


Figura 3 – Cloração redutora: Variação da Energia Livre X Temperatura.

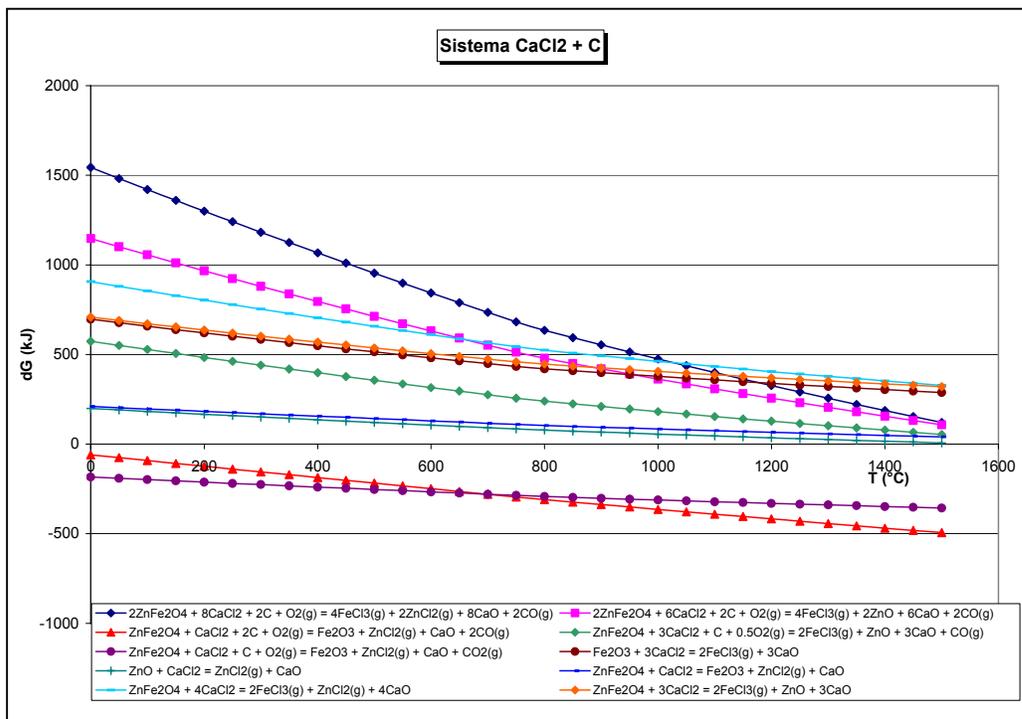


Figura 4 – Sistema cloreto de cálcio sem e com a presença de grafite: Variação da Energia Livre X Temp.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Métodos de Caracterização e Análise dos Resíduos

A amostra de resíduo (pó) foi coletada diretamente do pátio de estocagem de uma siderúrgica não integrada que utiliza forno elétrico para produção do aço. Ensaios de caracterização física e química foram realizados a fim de determinar a composição química e suas possíveis fases presentes, tendo em vista o posterior processamento químico do resíduo. Inicialmente a granulometria foi avaliada através de um conjunto de peneiras. Os demais métodos foram:

3.1.1 Difração de raios-X

O difratômetro de raios-X utilizado de marca *Siemens* modelo D5000, adotou as seguintes condições de operação: de 5 a 80° do ângulo de 2θ, e passo de 0,2 por segundo.

3.1.2 Espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS)

Na espectroscopia de dispersão utilizou-se um detector Oxford, acoplado a um microscópio eletrônico Zeiss, modelo DSM960.

3.1.3 Espectroscopia de massa (ICP-MS)

Esta análise foi realizada em um espectrômetro de massa da marca *Perkin Elmer Instruments*, modelo *Optima 4300 DV*.

3.2 Processos Conduzidos Experimentalmente

3.2.1 Ação direta do cloro e do HCl_(g)

Os ensaios de cloração (ação direta e HCl_(g)) foram realizados a 800°C e 700°C, respectivamente, em um forno tubular vertical com alimentação gasosa pela parte superior. As amostras com cerca de 1,0g do resíduo eram alocadas em um cadinho (d = 1,56 cm e L = 2,63 cm) com pequenos orifícios na parte inferior, de modo a facilitar o transporte de massa do sistema reacional. Um fluxo de gás inerte permitia que a temperatura desejada fosse alcançada para a reação, quando então era admitido o gás cloretante (0,15 L/min) e a contagem do tempo da reação se iniciava. Para cada tempo a amostra residual era retirada, pesada, solubilizada com água deionizada, filtrada, calcinada para em seguida ser submetida à análise química a fim de avaliar os níveis de conversão total e dos principais elementos.

3.2.2 Cloração redutora

A cloração redutora seguiu praticamente o mesmo procedimento descrito anteriormente (inclusive T=800°C), porém com o acréscimo de grafite na carga reacional sólida. Visando uma maior seletividade, a partir dos respectivos comportamentos reacionais do Fe e do Zn, a quantidade utilizada de grafite foi de ¼ em relação a quantidade estequiométrica necessária para a reação abaixo:



Isso porque, de fato, deseja-se apenas a formação do cloreto de zinco com a permanência do óxido de ferro como tal. O percentual de grafite utilizado resultou em 6,10% da carga total sólida (1,065g).

3.2.3 Ustulação com cloreto de cálcio

Os ensaios de ustulação com cloreto de cálcio foram realizados em forno horizontal a partir de uma mistura (constituída de resíduo, grafite e este reagente), acomodada em um recipiente cerâmico do tipo barquete, submetida a um fluxo contínuo de ar. Tal mistura foi utilizada em função da boa perspectiva da reação



quando comparada com a ação direta do CaCl_2



Após determinados tempos de reação os resíduos eram recolhidos, solubilizados em água deionizada, filtrados, calcinados e, finalmente, submetidos a análise química tendo em vista a obtenção das curvas cinéticas e das conversões dos principais constituintes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Material

4.1.1 Granulometria

Os valores obtidos no que diz respeito à distribuição granulométrica para um ensaio realizado durante 30 minutos constataram que grande parte do material ($\cong 90\%$) se apresenta numa granulometria entre 100 e 200 mesh, ou seja, com um diâmetro médio de $112 \mu\text{m}$ ($112 \times 10^{-3} \text{ mm}$). Observou-se também uma relativa facilidade no que diz respeito à formação de pelotas.

4.1.2 Difração de raios-X

Através desta técnica, obteve-se um difratograma, onde foi possível constatar que a franklinita (ferrita de zinco, ZnFe_2O_4) é o principal constituinte da poeira, seguido pela ferrita de cálcio e a magnetita (Fe_3O_4), ou seja, a presença marcante dos óxidos de ferro e zinco.

4.1.3 Espectroscopia de dispersão de raios-X

A Figura 5 mostra o resultado quantitativo em termos da percentagem em peso para cada elemento existente em uma região típica da amostra.

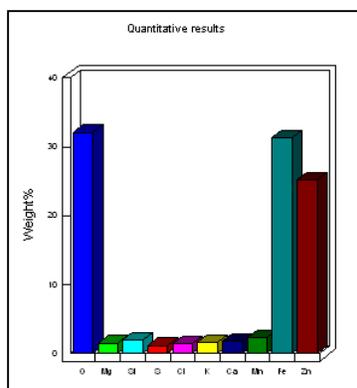


Figura 5 – Resultados quantitativos da espectroscopia

Confirma-se, então, que os elementos com maior presença no resíduo são: oxigênio, ferro e zinco, respectivamente.

4.1.3 Espectroscopia de massa (ICP-MS)

Constata-se pelo resultado obtido que os maiores elementos encontrados na amostra utilizando esta técnica são: ferro (315,00 g/kg) e zinco (195,10 g/kg), respectivamente, como já se previa pelo difratograma obtido no D-RX. Os demais elementos principais foram Ca (27,92 g/kg), Mn (20,12 g/kg), Mg (13,39 g/kg), Pb (10,08 g/kg) e Cr (2,44 g/kg).

4.2 Processamento Químico

4.2.1 Ação direta do cloro

A ação direta do cloro foi avaliada a partir de um ensaio de 30 minutos a 800°C e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos para ação direta do cloro

Condição	Massa	%PPT	% Fe	% Zn	Fe (g)	Zn (g)	% Fe _(reagida)	% Zn _(reagida)
Inicial	1,004	50,7	31,50	19,51	0,315	0,196	40,32	99,73
Final	0,495		37,90	0,11	0,188	5,31x10 ⁻⁴		

Observa-se que embora tenha se obtido uma perda de massa total de 50,7%, o ferro e zinco foram removidos do resíduo em torno de 40,32% e 99,73%, respectivamente. Percebe-se, portanto, que a velocidade de conversão destes elementos não é semelhante e que a ação direta do cloro apresenta uma certa seletividade entre eles. Tal fato motiva a condução de ensaios complementares em condições onde esta seletividade fosse ainda mais marcante, ou seja, propiciando um material com pouquíssimo zinco e, ao mesmo tempo, incorporando alta recuperação do ferro através da ocorrência da reação abaixo, cuja constante de equilíbrio em torno de 1000°C é da ordem de 10⁻³, sendo então possível a sua ocorrência a partir de uma remoção contínua dos produtos voláteis.



4.2.2 Cloração com HCl(g)

Ensaio realizado a 700°C com fluxo de HCl de 0,2 L/min, no intervalo de tempo variando entre 15 e 90 minutos, confirmaram que a remoção do zinco é razoavelmente seletiva em relação a remoção do ferro. Uma análise conjunta dos resultados permitiu a elaboração do gráfico representado pela Figura 6, onde percebe-se, nitidamente, que a remoção do zinco é acima de 95%, quando cerca de 60% do resíduo foi consumido (%RR), ao mesmo tempo que a remoção de ferro pode permanecer na faixa de 45%, desde que o percentual total reagido de resíduo (%RR) não ultrapasse 62%. Tais resultados são animadores em termos de seletividade, todavia o sistema experimental mostrou-se extremamente sensível à presença do HCl(g), tendo sido bastante danificado em curto espaço de tempo e, assim, não motivando a continuidade da investigação. Ou seja, o alto poder corrosivo do sistema seria um grande inconveniente para a sua aplicação em larga escala.

4.2.3 Cloração redutora

A cloração redutora foi avaliada experimentalmente a partir de um ensaio realizado a 800°C por 30 minutos. Os resultados estão incluídos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos para cloração redutora: 800°C durante 30 minutos

Condição	Massa	%PPT	% Fe	% Zn	Fe (g)	Zn (g)	% Fe (reagida)	% Zn (reagida)
Inicial	1,005	83,2	31,5	19,51	0,315	0,196	97,41	100,00
Final	0,169		4,82	nd	$8,14 \times 10^{-3}$	nd		

Conforme o esperado, os resultados indicam, claramente, que a carbocloração (cloração redutora) é um procedimento eficaz para a transformação plena do resíduo em cloretos, não permitindo, inclusive, qualquer seletividade.

4.2.4 Ustulação com cloreto de cálcio

Os ensaios de ustulação com cloreto de cálcio foram realizados em diferentes temperaturas, onde as amostras eram retiradas em certos intervalos de tempos, solubilizadas, filtradas e calcinadas. Os resultados associados ao experimento conduzido a 1000°C estão apresentados nas Figuras 7 e 8 no que se refere aos teores de ferro e zinco no resíduo processado e às percentagens removidas de ferro e zinco.

Inicialmente, é interessante observar (Figura 7) que o teor de zinco decresce desde o início do processo, enquanto que o teor de ferro aumenta até valores superiores a 35% quando, só então, inicia-se a sua remoção.

Por sua vez, a Figura 8 mostra que a remoção do zinco, via a formação de produtos voláteis (ou solúveis em água), atinge níveis mais elevados do que a do ferro. Por exemplo, em 30 minutos tais conversões são da ordem de 15,35% (Fe) e 52,41%(Zn), indicando uma seletividade que poderia ainda ser incrementada.

4.3 Apreciação Coletiva

A Figura 9 ilustra os percentuais removidos de ferro e zinco para os diferentes processamentos químicos apresentados neste trabalho.

Observa-se que, com exceção da cloração redutora, os demais métodos permitem uma maior remoção do zinco em comparação com a do ferro. Todavia, como

a utilização do HCl (g) foi acompanhada de um desgaste corrosivo do equipamento, as alternativas “ação direta do cloro” e “cloreto de cálcio” parecem ser as mais promissoras.

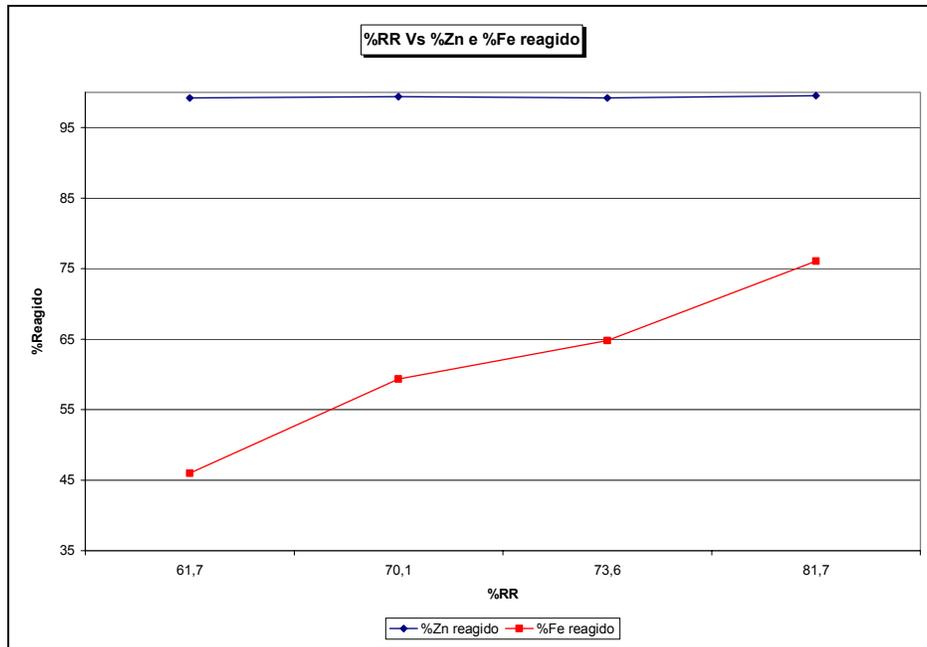


Figura 6 – % reagida da poeira (%RR) X % removida de ferro e zinco

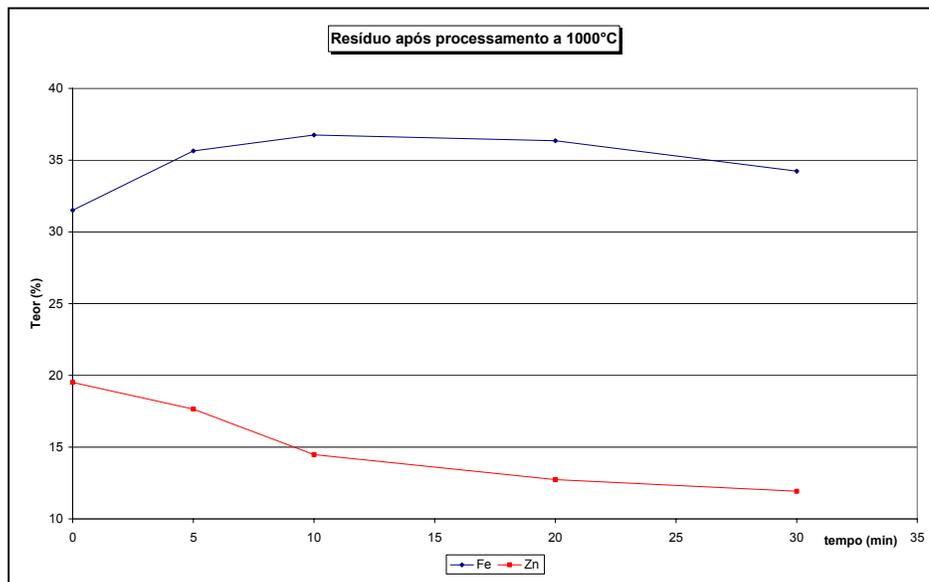


Figura 7 – % de Fe e Zn no Resíduo, analisado após processamento a 1000°C

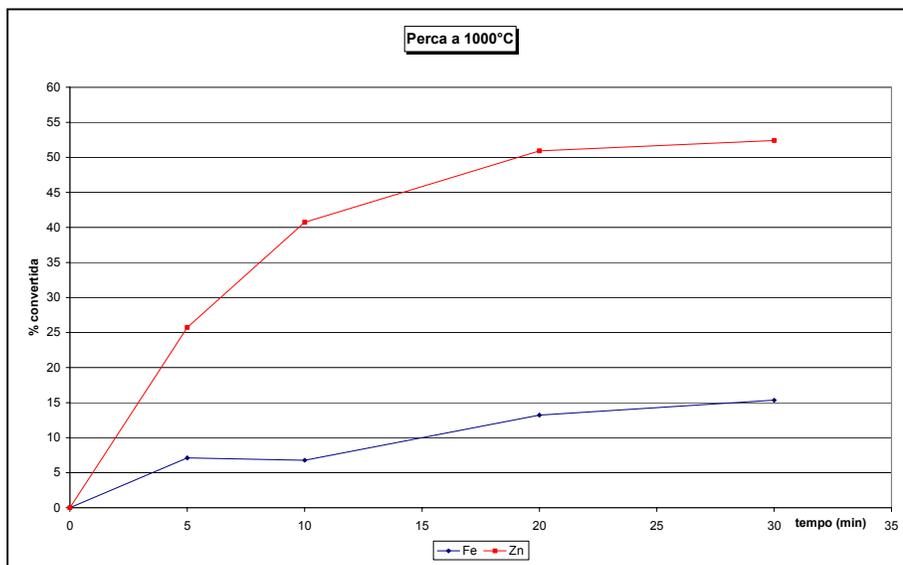


Figura 8 – Remoção de Fe e Zn ao longo do tempo.

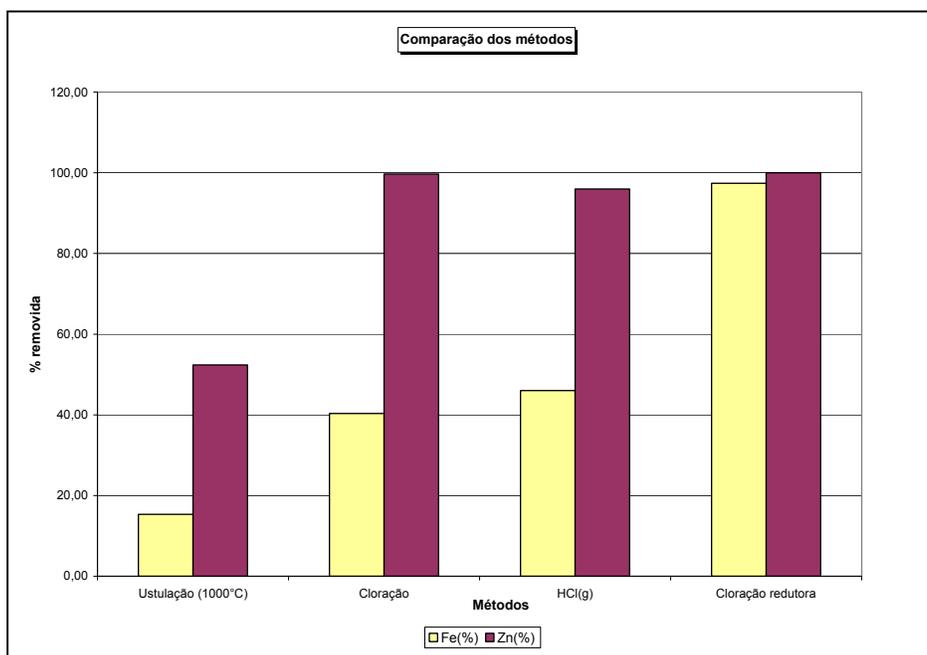
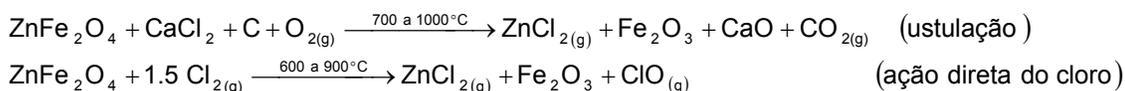


Figura 9 – Comparação entre os diferentes tipos de tratamento

5 CONCLUSÕES

- A caracterização do resíduo mostrou a presença da frankilinita (ferrita de zinco: $ZnFe_2O_4$) como o seu constituinte principal. As análises químicas indicaram que os principais elementos são: Fe (48,0%), Zn (28,0%), Ca (4,5%), Si (4,0%), Mn (2,8%) e S (2,1%) e O_2 . O material encontra-se dentro de uma granulometria fina e apresenta alto potencial de pelotização.

- Foi realizado um estudo termodinâmico voltado para a identificação de métodos, utilizando agentes cloretantes, que pudessem viabilizar a remoção seletiva do zinco em relação ao ferro. Nestas condições, o resíduo obtido poderia ser reciclado na rota industrial. Este levantamento indicou que, sob o ponto de vista teórico, a remoção com CaCl_2 na presença de um agente redutor apresenta uma boa seletividade, assim como a ação direta do cloro e a remoção com HCl (g). Por outro lado, a condição de alta agressividade corrosiva deste sistema reacional (HCl) o compromete praticamente.
- Testes experimentais confirmaram que a ustulação com cloreto de cálcio (na presença de um agente redutor) e a ação direta do cloro viabilizam uma remoção seletiva do zinco em relação ao ferro. A ação direta do cloro, por exemplo, permitiu a remoção praticamente total do zinco junto com 40% do ferro. Esta alternativa, tanto quanto a da ustulação com cloreto de cálcio motivam uma investigação complementar que possa conduzir a uma otimização das condições operacionais das mesmas, priorizando a ocorrência de reações do tipo:



Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERJ pela bolsa e auxílio concedidos.

REFERÊNCIAS

- 1 HAGNI, A. M. et al., **Mineralogical characteristics of electric arc furnace dusts**, JOM, 43:4, p. 28-30, 2001.
- 2 HECK, N. C., WEBER, J. V. V., **Comportamento da poeira de aciaria elétrica em meio aquoso com diferentes pH**, Anais do 55º Congresso Anual da ABM, p. 2.685-2.694, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- 3 XIA, D. K., PICKLES, C. A., **Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust**, Minerals Engineering. 13:1, p. 79-94, 2000.
- 4 XIA, D.K. e PICKLES, C. A., **“Kinetics of Zinc Ferrite Leaching in Caustic Media in the Deceleratory Period”**, Minerals Engineering, vol. 12, p. 693-700, 1999.
- 5 MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A; ANDRE, A.C.;GODOY, A.M.; FERREIRA, J. A.; GALEMBECK, T.; NARDY, A.J.R.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A.F.de. **Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas. [on-line]**. Atlas de mineiras e de rocha Museu Heinz Ebert – USP. Disponível em: <www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/franklinita.html> Arquivo capturado em 13 de maio de 2006.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: resíduos sólidos** – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.
- 7 BREHM, F. et al.. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. **Characterization and use of EAF dust in construction**. In: Third Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 2001, São Paulo. Proceeding in third Japan-Brazil symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries, São Paulo, Brazil: Polytechnical School department of metallurgical and materials engineering, p. 173-181, 2001.

- 8 PAIVA, P. R. P., DUTRA, A. J. B., TAVARES, L. M. M., **Recuperação do zinco de poeiras de fornos elétricos a arco por lixiviação alcalina**, 19º Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia, Recife, Brasil, 2002.
- 9 MERCK S. A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS. **Tabela periódica interativa: ferro e zinco**. Disponível em: <<http://www.merck.com.br/química/>>. Acessado em: 13 de maio de 2006.
- 10 Roine; "**Outokumpu HSC-Chemistry for Windows**", 93001- ORGT version T.10, Outokumpu Research Oy, Information Service, Helsinki, Finland, 1993
- 11 PERRY, H. R., CHILTON, H. C, **Chemical Engineers Handbook**, Mc-Graw Hill, Tóquio, Section 3, p. 69, 1973.