

Caracterização e adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa

Characterization and addition of electric arc furnace dusts in hot metal

Felipe Fardin Grillo

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais PROPEMM-IFES.
fgriilo@ifes.edu.br

Jorge Alberto Soares Tenório

Professor titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - USP.
jtenorio@usp.br

José Roberto de Oliveira

Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais PROPEMM-IFES.
jroberto@ifes.edu.br

Resumo

O objetivo desse 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 elevado teor 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 microrregiões por EDS. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório em um forno tubular vertical, com um fluxo argônio. Periodicamente, foram retiradas amostras do banho para a verificação dos teores de silício do banho. Os óxidos de zinco, ferrita de zinco e outros óxidos foram 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, 55,00% de zinco, além de conseguir reduzir o FeO pelo silício e carbono do ferro-gusa.

Palavras-chave: Pó de FEA, briquetagem e reciclagem.

Abstract

The aim of this work was to study the iron oxides and zinc reduction of from Electric Arc Furnace Dusts (EAFD), added in the form of a briquette with high silicon content present in hot metal bath. The EAFD will be. 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. Bath 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, volatilized 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 55.00 % zinc and reduction the FeO by silicon and carbon of hot metal.

Keywords: Electric Arc Furnace Dust, Briquetting and Recycling.

1. Introdução

Nos primeiros seis meses do ano de 2010, a produção mundial 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% (World Steel Association, 2010).

Independente do tipo de forno e do processo utilizado, a produção de aço sempre gera uma grande quantidade de pó, principalmente em processos que utilizam sucatas de aço como matéria-prima. Com o aumento do uso de aço galvanizado na indústria automobilística, as

usinas siderúrgicas passaram a utilizar uma grande quantidade de sucata galvanizada como parte da carga de fornos elétricos a arco. Assim, poderão, então, gerar um material particulado com teores significativos de Zn e Pb (Machado et al., 2006).

Nos fornos elétricos, aproximadamente 27% da poeira está relacionada à 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 (Guézennec et al., 2004).

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 (Mantovani, Takano & Buchler, 2004). Esse resíduo é considerado como resíduo perigoso pelos critérios descritos

na NBR 10.004 (ABNT, 2004).

Uma alternativa de reaproveitar tal resíduo seria no próprio processo de fabricação de aço em forno elétrico, tendo-o como matéria-prima na elaboração do aço, visando-se a se recuperar o ferro presente, visto que seu teor de Fe total é de até 40 %.

Outra vantagem 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.

O objetivo desse 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, foi realizado a briquetagem da poeira e sua adição em banhos de gusa líquidos. Industrialmente, esse resíduo poderá ser adicionado, além do FEA, em carro torpedo, fornos de indução e em processos de fusão redução.

Tópicos termodinâmicos

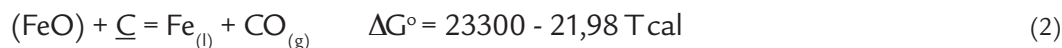
A Figura 1 apresenta um modelo esquemático das possíveis reações que são possíveis de ocorrer, quando se adiciona PAE, em banhos contendo Carbo-

no e Silício (Pickles, 2002; Pickles, 2003). Os óxidos entre parênteses representam elemento na escória e os elementos sublinhados estão dissolvidos no banho.

Segundo o autor, no primeiro estágio, o óxido de ferro (Fe_2O_3) é reduzido, rapidamente, a (FeO), de acordo com a seguinte reação:



No segundo estágio, ocorre a redução do (FeO) pelo silício e pelo carbono do banho, de acordo com as seguintes reações.



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



2. Materiais e métodos

Para a realização desse trabalho, foram coletados 50 kg de poeira de aciaria elétrica (PAE), no filtro de manga do sistema de despoeiramento do FEA na ArcelorMittal Cariacica. A determina-

ção da composição química da PAE foi realizada por fluorescência de raios X. Os teores de FeO e Fe_2O_3 foram determinados de acordo com a NBR 8741 e a porcentagem de Fe total, pelo procedi-

mento volumétrico com permanganato do potássio.

A sua granulometria foi determinada por um granulômetro a laser da marca MALVEN. Esse material foi, também,

submetido à análise mineralógica, para a identificação das fases, através de difração de raios X. A composição química do ferro gusa utilizada foi: %C= 3,43; Si= 1,52%; %Mn= 0,40; %P= 0,05; %S 0,010.

Para a confecção dos briquetes, o resíduo permaneceu em uma estufa a 120°C por 4 horas. Posteriormente, a poeira foi introduzida e um molde de aço foi levado à prensa hidráulica, onde se aplicou uma pressão de 14 toneladas, durante 5 segundos.

Os briquetes, então, foram adicionados em banhos de ferro-gusa líquido contidos em cadinhos de grafite, no interior de um forno acoplado a um sistema

de coleta de gases.

Foram feitas três experiências, utilizando-se as seguintes massas de poeira: Amostra 1: 89 gramas; Amostra 2: 71,5 gramas; Amostra 3: 55 gramas. A Figura 2 mostra um esquema do aparato utilizado.

O forno possui entrada de argônio, que permite a inertização da câmara de reação. O forno é dotado de uma plataforma, que se movimenta verticalmente e que possui um tubo de material refratário, que envolve o termopar, posicionado na base do cadinho.

Para a realização dos experimentos, o ferro-gusa foi carregado em um cadinho de grafite. Em seguida, foi injeta-

do argônio, na câmara de aquecimento, para se evitar a oxidação do ferro-gusa. Quando o forno atingiu a temperatura de 1500°C, os briquetes foram adicionados. Foram retiradas amostras do metal, nos tempos de um, três, cinco, sete, dez e quinze minutos.

Todo o material particulado que foi gerado, após sair da retorta do forno, passava pela coifa e grande parte do material ficava retido nas paredes da coifa. Esse coletor de poeira permanecia durante todo o experimento acoplado no forno, exceto durante a amostragem. Após o término de cada experimento, com o auxílio de uma espátula plástica, o material foi raspado e coletado.

Figura 1
Modelo esquemático das reações de redução, quando ocorre a adição de PAE em ferro-gusa, contendo carbono e silício.

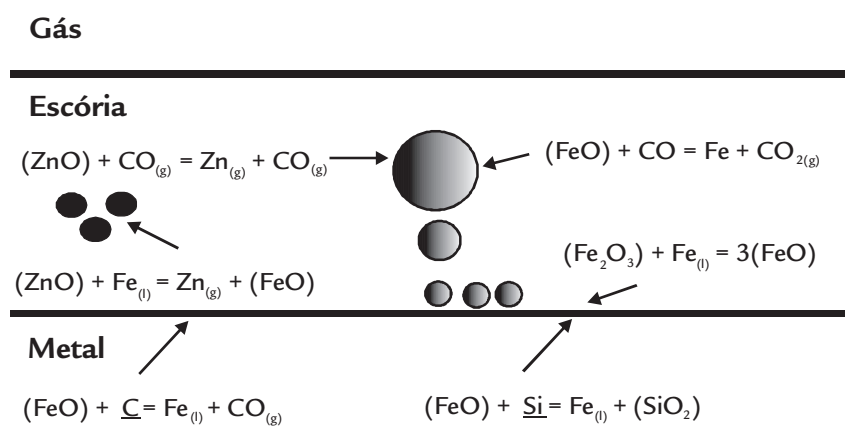
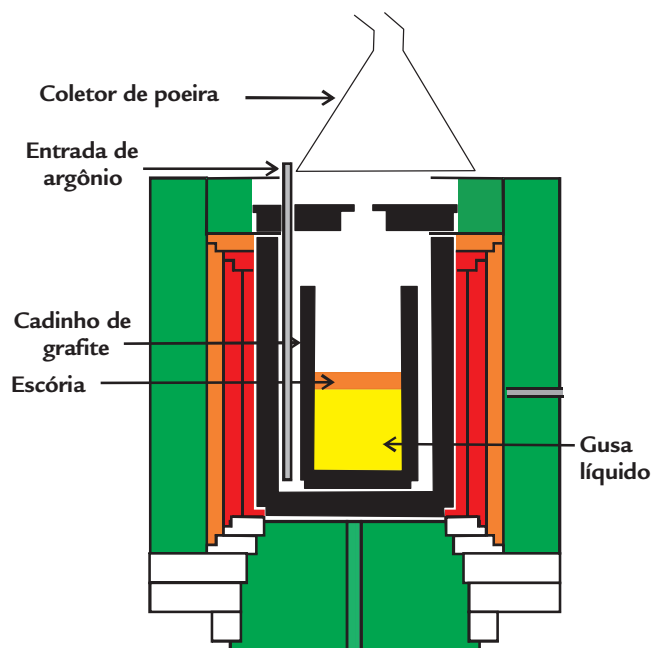


Figura 2
Esquema do forno e câmara de reação.



3. Resultados e discussão

Caracterização química e granulométrica da PAE

A Tabela 1 apresenta a composição química da PAE. Verifica-se que os elementos majoritários são Fe, Zn, Ca,

Si e Mn.

Pela análise da Figura 3, pode-se observar que o PAE é um material fino,

com cerca de, aproximadamente, 85% das partículas com diâmetro menor que 100 µm.

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

Tabela 1
Composição química da poeira de aciari.

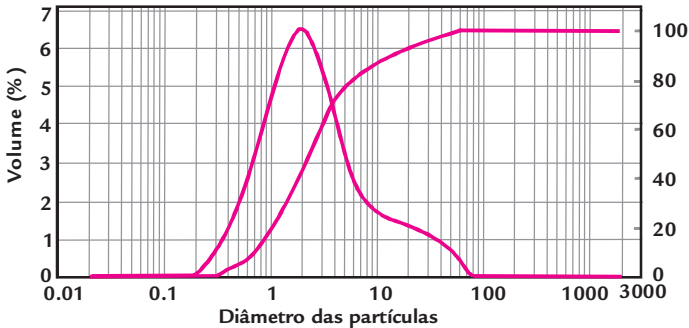


Figura 3
Distribuição granulométrica do PAE.

Caracterização mineralógica e morfológica do resíduo

A Figura 4 apresenta o resultado da difração de raios x, realizada no PAE. A Figura 5 mostra a morfologia das partículas da poeira.

Entre os minerais encontrados, na análise por difração de raios X do resíduo, observa-se a presença de magnetita (Fe₃O₄) e da frankilinita (ZnFe₂O₄), os

quais são os minerais em maior abundância no pó de aciaria estudado, também encontrados em outros estudos (Martins, Neto e Cunha, 2008; Menad et al., 2003).

A morfologia das partículas da poeira é apresentada na Figura 5. Observa-se a morfologia esférica na forma

de aglomerados das partículas de poeira. Esse resultado permite inferir que a formação da poeira ocorre, principalmente, pelo rompimento das bolhas de CO e da consequente projeção do metal e da escória (Silva et al., 2008).

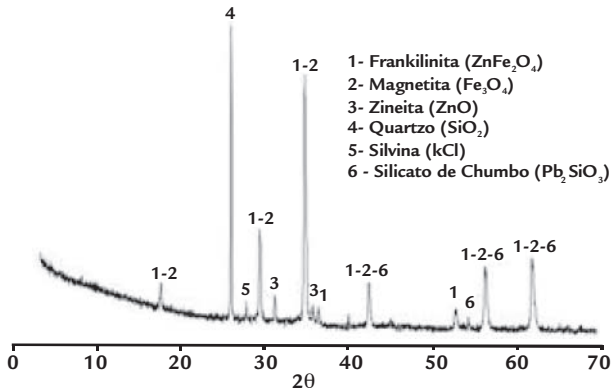


Figura 4
Difratograma de raios X do PAE.

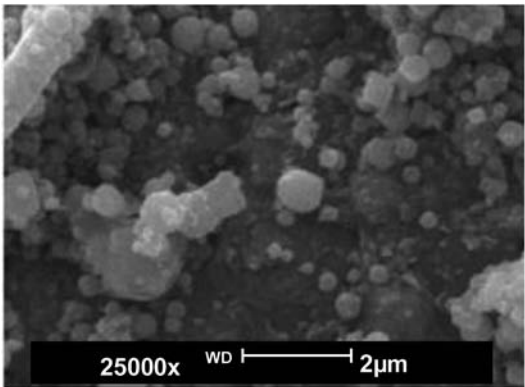


Figura 5
Morfologia das partículas da PAE.

Resultados dos testes de adição dos briquetes em ferro-gusa líquido

A variação dos teores de carbono e de silício contidos no ferro-gusa, em função do tempo, pode ser observado na Figura 6.

Pela análise dos gráficos, verifica-se um decréscimo, tanto do carbono e como do silício contidos no ferro-gusa. Isto sugere que, para todos os ensaios, ambos reduzem o FeO presente na escória de acordo com as reações 2 e 3. Substituindo nas equações de DGo das reações 2 e 3, para temperatura de 1773°K, os seguintes valores foram encontrados: DGo2= -15673,8cal e DGo3= - 31475,1cal.

Os resultados mostrados, na Figura 6, estão de acordo Pickles (2002), que estudou a redução de poeira de FEA por ferro gusa, em um cadinho da alumina, e constatou que a redução do FeO, nesse sistema, ocorre pelo silício e pelo carbono e que a redução do FeO pelo silício é

mais rápida que pelo carbono. Também estão de acordo com Fruehan (1998), que mostrou que, quando FeO contido em escória é reduzido por uma banho contendo silício e carbono, quase todo silício é oxidado em 5 minutos.

Oliveira e Tenório (1996) estudaram a redução de uma escória contendo FeO-MnO e %SiO₂ por liga de ferro carbono e silício e constataram que todo o FeO é reduzido nos primeiros 5 minutos. Este fato pode explicar a estabilização do teor de Si no banho, após 5 minutos, mostrada na Figura 6 (A). Isto pode ter ocorrido em função de que o teor de FeO, na escória, estava baixo e o teor de SiO₂ estava alto. Assim a reação (3) entrou em equilíbrio, fazendo com que o teor de Si, no banho, se estabilizasse.

A Tabela 2 apresenta o resultado da análise química das escórias finais, que

mostra que, praticamente, todo o FeO e todo o ZnO foram reduzidos.

Através da Tabela 2, notaram-se, no ensaio 1, comparando-o com os ensaios 2 e 3, elevados teores de FeO e ZnO, na escória. Isto ocorre porque, no ensaio 1, foi adicionada uma massa de poeira superior aos ensaios 1 e 2, ou seja, foram adicionados FeO e ZnO em excesso.

Já, pela análise da Figura 6(B), pode-se inferir que o carbono também reduz o FeO da escória, pois observa-se que, em todos os ensaios, ocorre uma diminuição do teor de carbono do banho de forma mais lenta e em uma extensão menor que o Si. Como o cadinho utilizado foi de grafite e argila, não é possível estimar quanto de carbono reduziu o FeO, uma vez que o cadinho manteve o banho saturado de carbono.

Figura 6
Variação dos teores de Si (A) e C (B) com o tempo nos ensaios realizados.

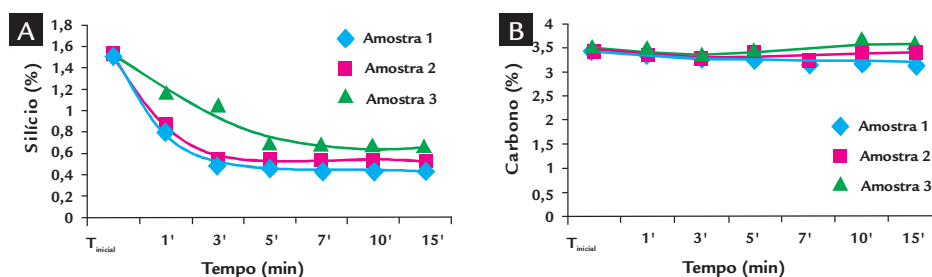


Tabela 2
Composição final da escória.

Experimentos	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%CaO	%MnO	%FeO	%ZnO
Ensaio 1	4,4	10,84	54,53	9,13	5,84	9,87	2,17
Ensaio 2	5,34	12,34	58,8	8,9	4,98	4,81	1,4
Ensaio 3	5,33	12,11	58,7	9,45	5,35	3,77	1,24

Balço de massa

Para se conhecer a quantidade de ferro presente no resíduo que foi incorporada ao banho, foi realizado o balanço de massa descrito a seguir.

Foi considerado que o FeO é reduzido somente pelo silício, de acordo com a seguinte reação: 2(FeO) + Si = 2Fe_(l) + (SiO₂). Como o cadinho usado foi de grafite, não pode ser medido quanto de carbono foi consumido. Foi considerado,

também, que o Fe₂O₃ presente no resíduo em contato com o banho se transforma em FeO, de acordo com a seguinte reação: Fe₂O₃ + Fe = 3(FeO) (Pickles, 2002).

A Tabela 3 apresenta os resultados das massas de ferro presentes e da incorporação do ferro presente no resíduo ao banho de gusa líquido dos experimentos.

Pela análise da Tabela 3, observa-se que a amostra que teve a menor quanti-

dade de poeira foi a que obteve maiores valores de incorporação de ferro no gusa. Isto por que o silício presente no banho foi suficiente para reduzir, praticamente, todo o FeO. Se levamos em conta que o carbono também reduzirá o FeO, pode-se inferir que todo o Fe presente no resíduo poderá ser incorporado ao banho, dependendo do teor de silício e de carbono deste.

Tabela 3
Resultados de incorporação de ferro ao banho de gusa líquido dos experimentos.

Dados	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Massa de PAE adicionada(g)	89	71,5	55
Massa de ferro-gusa inicial(g)	1073,70	1076,80	1082,40
Massa de ferro-gusa final(g)	1075,50	1071,10	1087,40
Massa de silício consumida(g)	11,91	10,90	9,38
Massa de Fe na PAE(g)	32,20	25,9	19,9
Massa de ferro incorporada(g)	25,0	23,8	19,5
(%) de ferro incorporada	78,0	91,8	98,0

Análise da poeira coletada

A Figura 7 apresenta a análise da poeira coletada pelo sistema, durante a realização dos ensaios na amostra 1.

Observam-se, na Figura 7, duas fases distintas, uma fase mais clara e outra mais escura. A análise química pontual

elementar via EDS (energia por dispersão a laser) dessas fases é mostrada nas Figuras 8 e 9.

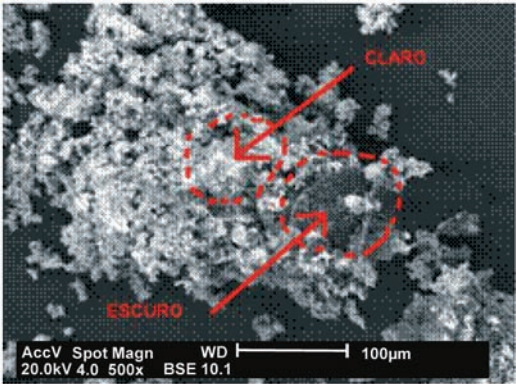


Figura 7
MEV da poeira captada pelo despoeiramento, aumento 500 x.

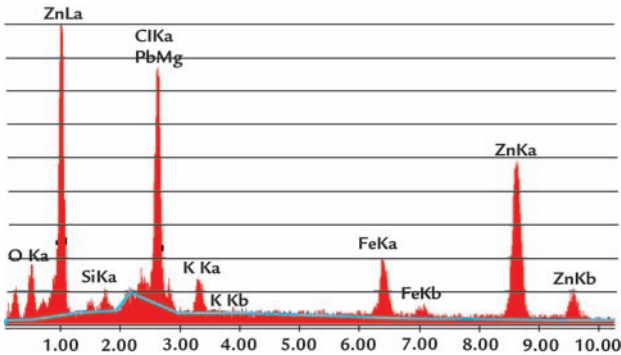


Figura 8
Imagem EDS da fase clara.

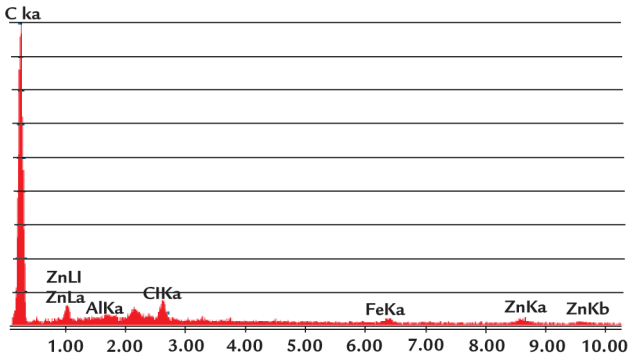


Figura 9
Imagem EDS da fase escura.

Pelo EDS, determinou-se que a fase clara apresenta a seguinte composição: Zn= 62,19%; Al= 0,895; O= 7,17%; Pb= 4,10%; Cl= 13,19%; K= 2,38%; Fe= 8,67%. É possível notar níveis significativos de ferro e cloro presentes no material. A fase com uma cor mais escura apresenta a seguinte composição: Zn= 4,78%; Al= 0,22%; O=1,92%; C=88,83%; Cl=1,57%; K= 0,28%; Fe=1,98%. A

composição química da poeira coletada é mostrada na Tabela 4.

Observa-se, na Tabela 4, que os teores de zinco, na poeira coletada, passaram de 10, 83% dos valores iniciais para uma média de 74,19%.

Mantovani et al. (2002) propuseram o reaproveitamento da poeira de aciaria elétrica através da adição da forma de pelotas em banho de gusa lí-

quido em que toda a poeira gerada foi coletada. A análise química revelou a presença de 55,80% de zinco e 3,12% de ferro total.

No que diz respeito ao teor de ferro, presente no material coletado, ele está relacionado com a ejeção de gotas de ferro, que foram recolhidas junto com o óxido de zinco (Mantovani, Takano & Buchler, 2004).

Experimentos	%Mg	%Al	%Cd	%Si	%Ca	%Pb	%Fe	% K	%Zn	% C
Ensaio 1	--	3,87	0,80	1,54	0,43	5,27	14,47	1,48	70,64	1,5
Ensaio 2	0,95	2,74	--	1,99	--	7,59	12,68	1,97	70,78	1,3
Ensaio 3	--	2,05	--	2,64	--	4,85	9,65	1,20	78,17	1,45

Tabela 4
Análise química das poeiras coletadas nos ensaios.

4. Conclusões

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

- O ferro total, com 36,19%, e o zinco, com 10,83%, são os elementos com maiores teores no PAE, enquanto que o FeO e o ZnO são os compostos com maiores teores.
- O PAE apresenta um diâmetro das

partículas com 90% inferior a 10 µm e uma morfologia, predominantemente, esférica.

- A magnetita ($\text{Fe}_{2,942}\text{O}_4$) e a franklinita (ZnFe_2O_4) são os principais minerais encontrados na poeira de aciaria elétrica.
- Quando ocorre a adição da poeira no ferro-gusa, logo nos primeiros cinco minutos, ocorre a redução do silício e,

concomitantemente, do carbono.

- Os baixos teores de FeO e ZnO indicaram que, praticamente, todos esses óxidos podem ser recuperados pelo processo exposto.
- A nova poeira coletada, após os ensaios, apresentou elevados teores de zinco (74,19% em média).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FACITEC

pelo apoio financeiro.

6. Referências bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10004: resíduos sólidos Classificação*. Rio de Janeiro, 1987.
- FRUEHAN, J.R. Making, shaping and treating of steel. *The AISE Steel Foundation*, Pittsburgh, v. 11, p. 125-127, 1998.
- GUÉZENNEC, G., HUBER, J. C., PATISSON F., SESSIEC, Q., BIRAT J. P., ABLITZER, D. Dust Formation by Bubble-burst Phenomenon at the Surface of a Liquid Steel Bath. *ISIJ International*, v. 44, n. 8, p. 1328-1333, 2004.
- MACHADO, J. G. S., BREHM, F. A., MORAES, C. A. M., SANTOS, C. A., VILELA, A. C. F., CUNHA, J. B. M. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 4, p. 953-960, 2006.
- MANTOVANI, M. C., TAKANO, C., BUCHLER, P.M. Electric arc furnace dust-coal composite pellet: effects of pellet size, dust composition, and additives on swelling and zinc removal. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 29, n. 4, p. 257-265, 2002.
- MANTOVANI, M. C., TAKANO, C., BUCHLER, P. M. EAF and secondary dust characterisation. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 31, n. 4, p. 325-332, 2004.
- MARTINS, F. M., NETO, J. M. R., CUNHA, C. J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 3, p.417-425, 2008.
- MENAD, N., AYALA, J.N., CARCEDO, F. G., HERNÁNDEZ, A. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. *Waste Management*, v. 23, n. 6, p. 483-491, 2003.
- OLIVEIRA, J. R., TENORIO, J. A. S. Reduction of MnO-FeO-SiO₂ slags by carbon saturated liquid Iron. In: TMS ANNUAL MEETING-PROCEEDINGS OF THE EPD CONGRESS. Anaheim, 1996. p. 421-428.
- PICKLES, C. A. Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon and silicon. *Iron & Steemaker*, v. 29, n 12, p. 55-67, 2002.
- PICKLES, C. A. Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v. 112, n. 2, p. 81-89, 2003.
- SILVA M. C., BERNARDES, A. M., BERGMANN, C. P., TENÓRIO J. A. S., ESPINOSA, D. C. R. Characterisation of electric arc furnace dust generated during plain carbon steel production. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 35, n. 4, p. 315-320, 2008.
- WORLD STEEL ASSOCIATION. *Steel Statistical Yearbook 2009*. Brussels: World Steel Association, 2010.