

AVALIAÇÃO DE ROTA HÍBRIDA APLICADA À REMOÇÃO SELETIVA DE ZINCO CONTIDO NA LAMA DE ACIARIA LD

Marcos Vinicius Cantarino ¹
Luiz Cláudio von Sperling Cotta ²
Marcelo Borges Mansur ³

Resumo

Uma rota híbrida (pirometalúrgica + hidrometalúrgica) é avaliada na remoção seletiva de zinco presente na lama fina de aciaria LD. A rota consiste das seguintes etapas: i) decomposição térmica da franklinita ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) contida na lama, na presença de NaOH, ii) lixiviação estagiada da lama fundida em solução de NaOH visando a remoção seletiva de zinco, e iii) lavagem da lama tratada com água para a remoção dos álcalis remanescentes do tratamento. As duas primeiras etapas são avaliadas em três condições operacionais distintas: branda, intermediária e severa. Observa-se que a etapa de decomposição da franklinita é fundamental para garantir elevadas remoções de zinco. Nas condições investigadas, obteve-se, como melhor resultado, uma remoção de 90% de zinco e perda insignificante de ferro, demonstrando que o método é altamente seletivo. A lavagem da lama tratada também se mostra eficaz, com remoção total de sódio e potássio. Assim, alcança-se um enriquecimento de aproximadamente 10 vezes na razão Fe/Zn presente na lama, passando originalmente de 11,6 para 128,8.

Palavras-chave: Lama de aciaria; Zinco; Tratamento de resíduo; Meio ambiente.

EVALUATION OF A HYBRID ROUTE FOR THE SELECTIVE REMOVAL OF ZINC FROM BASIC OXYGEN FURNACE SLUDGES

Abstract

A hybrid (pyro + hydrometallurgical) route is evaluated for the selective removal of zinc from the fine fraction of basic oxygen furnace sludges. The route consists of the following steps: i) thermal decomposition of the franklinite ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) present in the sludge, in the presence of NaOH, ii) staged leaching of the sludge in NaOH solution in order to selectively remove zinc, and iii) washing of the sludge for the removal of remanent alkalis from the treatment. The first two steps are evaluated accordingly to three distinct operating conditions: soft, intermediate and severe. It is verified that the thermal decomposition of franklinite is a crucial step to assure the effective removal of zinc. A maximum of 90% of zinc was removed in the best tested condition with practically no loss of iron content, thus demonstrating that the route is very selective. The washing step is also efficient, with total removal of sodium and potassium. Finally, enrichment around 10 times on the Fe/Zn ratio is obtained, from originally 11.6 to 128.8.

Key words: Furnace sludge; Zinc; Treatment of wastes; Environmental.

¹Engenheiro Metalurgista, Aluno de pós-graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: cantarino48@hotmail.com

²Estudante de Graduação em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: luizcvscotta@yahoo.com.br

³Engenheiro Químico, Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: marcelo.mansur@demet.ufmg.br

I INTRODUÇÃO

A busca incessante pela diminuição no consumo de insumos e energia, aliada à existência de legislações ambientais cada vez mais restritivas, tem incentivado a indústria a investir no desenvolvimento de novas tecnologias e/ou alterações nas rotas existentes visando a reutilização de seus resíduos que passam a ser considerados como co-produtos. No caso específico do setor siderúrgico, um dos resíduos que merece atenção é a lama de aciaria LD. Esse resíduo contém elevados teores de ferro total, da ordem de 50% a 60%, sendo coletado nos sistemas de limpeza de gases da aciaria durante a produção de aço via convertedores LD⁽¹⁾ e normalmente classificado nas frações fina e grossa, a depender da sua granulometria. Diversas aplicações têm sido sugeridas, dentre elas, a incorporação da lama na fabricação de materiais cerâmicos, o uso da lama como adsorvente de metais presentes em efluentes, a briquetagem da lama em substituição ao minério de ferro usado como refrigerante no processo de produção de aço, a reciclagem da lama fina na sinterização sob a forma de pelotas visando substituir o *sinter feed* na carga metálica.⁽²⁻⁵⁾

No Brasil são gerados anualmente 230 mil toneladas de lamas de aciaria LD,⁽⁴⁾ que poderiam ser reutilizadas no próprio processo produtivo do aço. A geração específica de lama na unidade industrial da ArcelorMittal Monlevade encontra-se ilustrada na Figura 1. A umidade desse resíduo é normalmente elevada, sendo da ordem de 15%, na fração grossa, e de 30%, na fração fina,⁽⁶⁾ constituindo um problema a sua reutilização em decorrência dos custos associados à secagem.⁽⁷⁾ A presença de contaminantes, em particular zinco, também é fator limitante para a sua aplicação no processo produtivo do aço. Caso a lama contendo elevados teores de zinco seja reciclada, o acúmulo desse metal pode contribuir para a formação de uma crosta que impregna a parede refratária do alto-forno, sendo conhecida popularmente no jargão operacional por “cascão”, que pode acarretar problemas operacionais, como o aumento no consumo de coque e a diminuição na vida útil dos refratários.⁽⁸⁻¹⁰⁾ Portanto, é imprescindível remover o zinco da lama de aciaria LD, caso se deseje reutilizá-la no processo de produção de aço.

O zinco encontra-se sob as formas de zínica (ZnO) e franklinita ou ferrita de zinco (ZnO.Fe₂O₃), sendo a proporção aproximada destas fases na fração fina da lama de aciaria LD de, respectivamente, 60% e 40%.^(7,11) Esta última espécie pertence ao grupo dos espinélios, sendo suficientemente estável e refratária à dissolução em diversos meios ácidos e alcalinos típicos.⁽¹²⁾

Uma alternativa para a dissolução da franklinita presente em resíduos siderúrgicos consiste na lixiviação do material, empregando-se soluções concentradas de ácido sulfúrico a quente. O grande inconveniente está no consumo elevado de ácido e na necessidade de tratamento posterior do licor, uma vez que os óxidos de ferro

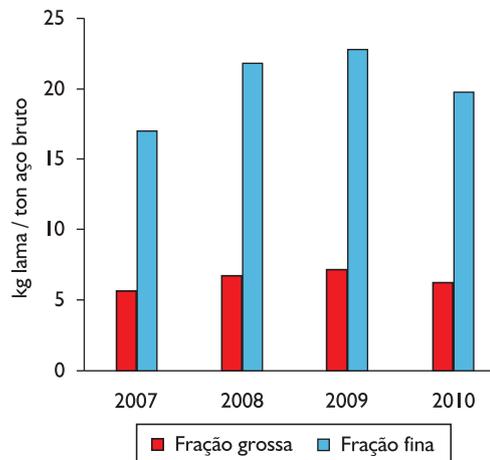


Figura 1. Geração específica das frações fina e grossa da lama de aciaria LD na ArcelorMittal Monlevade no período de 2007 a 2010.⁽⁵⁾

presentes no resíduo também são dissolvidos conjuntamente com as espécies de zinco.^(13,14) A lixiviação seletiva de zinco, em detrimento do ferro, é possível com o uso de soluções de cáusticas;⁽¹⁵⁾ porém, a franklinita é refratária ao ataque pelo NaOH, permanecendo no sólido. Para aumentar a eficiência da lixiviação alcalina de zinco presente nas lamas de aciaria LD, faz-se necessário, portanto, decompor a franklinita mediante tratamento térmico na presença de NaOH.^(7,16,17)

Neste contexto, o intuito do presente trabalho é investigar uma rota híbrida para o tratamento da lama de aciaria LD baseado nas seguintes etapas: i) tratamento térmico na presença de NaOH visando desestabilizar a franklinita, seguida de ii) lixiviação estagiada da lama fundida em solução de NaOH visando a remoção seletiva de zinco em detrimento das espécies de ferro e, por fim, iii) lavagem da lama após a lixiviação, com o intuito de remoção dos álcalis presentes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta, Preparação e Caracterização da Lama Fina de Aciaria LD

Amostras da lama fina de aciaria LD geradas pela ArcelorMittal Monlevade foram coletadas diretamente na unidade industrial, em dias diferentes, de acordo com o que preconiza a norma ABNT NBR 10007:2004.⁽¹⁸⁾ A lama foi pesada, secada, homogeneizada, quarteada e encaminhada para caracterizações química, mineralógica, toxicológica, morfológica e granulométrica.

Inicialmente, determinou-se a composição química elementar qualitativa da lama, mediante fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro marca Philips, modelo BW2400. Em seguida, uma amostra da lama foi

solubilizada em água-régia e sua composição química elementar quantitativa determinada por absorção atômica, utilizando-se um espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300. A composição mineralógica da lama foi realizada pela técnica de difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Philips, modelo PW1710. A composição toxicológica da lama foi obtida seguindo-se a norma ABNT NBR 10004:2004.⁽¹⁹⁾ A caracterização morfológica da lama foi obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5410, acoplado com espectroscopia de energia dispersiva, da marca Noram, modelo 648C-ISSS. Por fim, fez-se a caracterização granulométrica da lama mediante peneiramento seco-úmido, utilizando-se equipamento Bertel. Como se verificou a existência de uma proporção significativa de material menor que 0,037 mm, fez-se também análise da lama utilizando-se um *cyclosizer*, marca Warman.

2.2 Tratamento Híbrido da Lama Fina de Aciaria LD

O tratamento híbrido da lama fina de aciaria LD consistiu de três etapas sequenciais: i) decomposição térmica da franklinita mediante fusão alcalina com NaOH, ii) lixiviação da lama com solução de NaOH em três estágios visando a remoção seletiva de zinco, e iii) lavagem da lama lixiviada para a remoção de álcalis. O estudo foi realizado adotando-se diferentes condições de tratamento, que se encontram detalhadas nas Tabelas 1 e 2, para as etapas de decomposição térmica da franklinita e de lixiviação alcalina, respectivamente: a) branda (menor custo operacional); b) intermediária; c) severa (maior custo operacional); d) intermediária, porém com a lama original, ou seja, sem efetuar o tratamento térmico para desestabilizar a franklinita.

Tabela 1. Condições operacionais dos ensaios de tratamento térmico

Condição	Branda	Intermediária	Severa
Temperatura (°C)	300	450	750
Tempo (h)	2	3	5
Massa de lama (g)	60	50	44
Massa de NaOH (g)	20	25	33
Relação NaOH/lama	0,33	0,50	0,75

Tabela 2. Condições operacionais dos ensaios de lixiviação

Condição	Branda	Intermediária	Severa	Intermediária sem tratamento térmico
Temperatura (°C)	25	40	55	40
Tempo (h)	2	3,5	5	3,5
Concentração de NaOH (M)	1	3	5	3
Massa de lama: 1ª lixiviação (g)	50	45	50	50
Massa de lama: 2ª lixiviação (g)	35	37,5	40	40
Massa de lama: 3ª lixiviação (g)	25	27,5	30	30

Para os ensaios de decomposição térmica da franklinita, a lama foi misturada com NaOH obedecendo-se às respectivas massas mostradas na Tabela 1. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de água à mistura que foi homogeneizada com um bastão de vidro até a obtenção de uma pasta, que foi deixada em repouso por 24 horas. Umedecer a pasta e deixá-la em repouso aumenta o rendimento da operação.⁽¹⁷⁾ Em seguida, a pasta foi fundida em mufla (forno Lavoisier, modelo 402D), à temperatura de 700°C por 2 horas. Após o tratamento térmico, a lama fundida foi colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, desagregada e pulverizada em grau de âmbar. Uma amostra foi recolhida para análise química por absorção atômica após dissolução em água-régia.

Para os ensaios de lixiviação, colheram-se 20 g da lama fundida que foi colocada em contato com solução de NaOH, na relação sólido:líquido de 1:20 g/mL, em um reator de vidro de 1 litro. A polpa foi submetida a agitação constante (750 RPM) em agitador magnético (Corning Stirres/Hotplate), à temperatura ambiente, por 6 horas. Decorrido este tempo, a polpa foi centrifugada (centrífuga Famem-Excelsa, modelo 206R) por 3 minutos para agilizar o processo de filtração, por se tratar de um material de baixa granulometria. Em seguida, a polpa foi filtrada a vácuo (papel de filtro quantitativo faixa azul, em 3 camadas), lavada e secada por 24 horas em estufa a 85°C. A lama seca foi pesada e submetida a nova lixiviação, nas mesmas condições anteriores. O mesmo procedimento foi repetido para três lixiviações sucessivas. Amostras de sólido e líquido foram analisadas por absorção atômica para Zn, Fe, Na e K.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lama fina de aciaria LD é resíduo classe IIA (não perigoso) e não inerte, bastante fino (tamanho médio das partículas = 37 µm) e que possui a seguinte composição química elementar (em %p/p):⁽⁷⁾ 50,65 Fe; 4,37 Zn; 4,18 Ca; 1,49 Mg; 1,116% C; 0,273 Si; 0,068 Pb; 0,045 Na; 0,023 Cr; 0,0044 K; <0,02 Cd. Com relação às fases presentes, ferro e zinco encontram-se na lama fina como FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita), α-Fe (ferrita), FeO(OH) (lepidocrocita), ZnO (zincita) e ZnO.Fe₂O₃

(franklinita). A zincita representa, aproximadamente, 60% do zinco presente na lama fina analisada, enquanto que os demais 40% correspondem à franklinita. Há também grafita, calcita e portlandita.

Observa-se, na Figura 2a, que há um aumento na remoção cumulativa de zinco para o licor de lixiviação após cada lixiviação. A remoção de zinco foi maior na condição operacional severa, seguindo-se da condição intermediária, e depois da condição branda. Aproximadamente

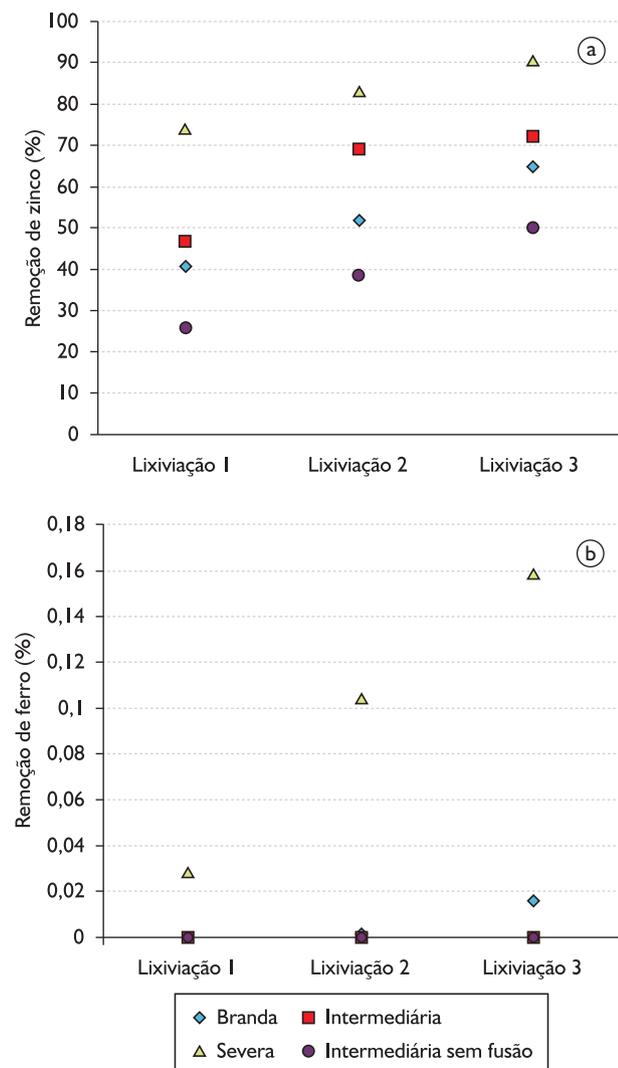


Figura 2. Recuperação percentual cumulativa para o licor: a) zinco, b) ferro.

Tabela 3. Composição química da lama fina de aciaria LD antes e após o tratamento

Condições de processo	Zn (%)	Fe (%)	Razão Fe/Zn	Na (%)	K (%)
Lama original	4,37	50,65	11,6	0,045	0,021
Branda	1,53	50,63	33,1	0,001	0
Intermediária	1,22	50,64	41,4	0,004	0
Severa	0,40	50,65	128,8	(*)	0
Intermediária sem fusão	2,18	50,65	23,2	0,000	0

(*) Erro analítico.

90% do zinco foi removido da lama após três lixiviações na condição operacional severa, o que resulta em redução no teor de zinco da lama de 4,37% para 0,44%, teor semelhante ao obtido por Youcai e Stanforth⁽¹⁷⁾ no tratamento do pó do forno elétrico a arco. A importância na etapa de decomposição da franklinita presente na lama fina fica evidente quando se compara o percentual de remoção de zinco na lama, que não teve tratamento térmico antes da lixiviação. A eficiência na remoção de zinco da lama não fundida é relativamente menor mesmo na lama que obteve tratamento térmico em condição branda.

Já o comportamento da remoção sequencial cumulativa de ferro para o licor de lixiviação em três etapas, mostrado na Figura 2b, revela que, mesmo na condição severa onde a extração de ferro foi substancialmente superior às demais condições, a perda do metal é muito baixa, inferior a 0,2%. Isto demonstra a seletividade da lixiviação cáustica na separação zinco/ferro. Pode-se concluir que a quantidade de ferro extraída é praticamente nula em todas as condições avaliadas.

A presença de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) na lama também é prejudicial e pode resultar em danos na sinterização e no alto-forno.⁽¹¹⁾ Logo é preciso removê-los da lama tratada para que a mesma seja encaminhada, por exemplo, para o *blending* da sinterização. Para tal, a lama tratada foi exaustivamente lavada com água durante a filtração e os resultados finais encontram-se apresentados na Tabela 3. De acordo com a Tabela 3, observa-se que houve uma remoção praticamente completa de sódio e potássio, e também um incremento considerável na razão Fe/Zn, principalmente na condição de operação severa, demonstrando que o processo híbrido de remoção de zinco da lama fina de aciaria LD é viável tecnicamente.

4 CONCLUSÕES

É avaliada uma rota híbrida com sucesso na remoção seletiva de zinco em detrimento de ferro sendo aplicada no tratamento da lama fina de aciaria LD. Nas condições avaliadas no estudo, alcança-se uma remoção de até 90% do zinco, fazendo com que o teor inicial de zinco na lama fosse reduzido de 4,37% para 0,40%. Além disso, o método mostra-se altamente seletivo ao zinco, com perda de ferro praticamente nula, logo a razão Fe/

Zn na lama original que era de 11,6 atingiu 128,8 na lama tratada, o que representa um incremento de aproximadamente 10 vezes no enriquecimento do material. Observa-se, também, que a eficiência na remoção de zinco da lama reside fundamentalmente na etapa de decomposição térmica da franklinita. Por fim, álcalis remanescentes na lama tratada foram facilmente removidos mediante lavagem com água a temperatura ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - Fapemig (Demanda Universal 01/2010, Processo TEC APQ 02197-10), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, ao INCT-Acqua e à ArcelorMittal Brasil, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 SINGH, A. K. P. et al. Recycling of Basic Oxygen Furnace (BOF) sludge in iron and steel works. *International Journal of Environmental Technology and Management*, v. 14, n. 1-4, p. 19-32, Mar. 2011. <http://dx.doi.org/10.1504/IJTEM.2011.039255>
- 2 AGRAWAL, R. K.; PANDEY, P. K. Productive recycling of basic oxygen furnace sludge in integrated steel plant. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 64, p. 702-6, Sep. 2005.
- 3 VIEIRA, C. M. F. et al. Cerâmica vermelha incorporada com lama de aciaria. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, p. 269-75, 2007.
- 4 MENDES, J. J. *Influência da adição da lamafina de aciaria a oxigênio nas características físicas e microestruturais de pelotas queimadas de minério de ferro*. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- 5 ARCELORMITTAL. *Relatório interno sobre usos de lama de aciaria*. João Monlevade, MG, 2010.
- 6 SZEKELY, J. A research program for the minimization and effective utilization of steel plant wastes. *Iron and Steelmaker*, v. 22, n. 1, p. 25-9, Jan. 1995.
- 7 CANTARINO, M. V. *Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD*. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- 8 VOLOVIK, G. A. et al. Investigating the behaviour of alkalis additions in the blast furnace. *Steel in USSR*, p. 341-3, 1972.
- 9 NARITA, K. et al. Effects of alkalis and zinc on the wear of blast furnace refractories and the tuyere displacement. *ISIJ International*, v. 21, n. 12, p. 840-5, 1981. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational1966.21.839>
- 10 ESEZOBOR, D. E.; BALOGUN, S. A. Zinc accumulation during recycling of iron oxides wastes in the blast furnaces. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 33, n. 5, p. 419-25, Oct. 2006. <http://dx.doi.org/10.1179/174328106X114020>
- 11 PEREIRA, E. A. C. *Emprego de rejeitos siderúrgicos pelotizados na sinterização de minério de ferro*. 1982. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1982.
- 12 ELGERSMA, F. et al. Acidic dissolution of zinc ferrite. *Hydrometallurgy*, v. 29, p. 173-89, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90012-O](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(92)90012-O)
- 13 BARRETT, E. C.; NENNIGER, E.H.; DZIEWINSKI, J. A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy*, v. 30, n. 1-3, p. 59-68, June 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90077-D](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(92)90077-D)
- 14 JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R. J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 33, n. 1, p. 1-22, Aug. 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1)
- 15 DUTRA, A. J. B.; PAIVA, P. R. P.; TAVARES, L. M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*, v. 19, n. 5, p. 478-85, Apr. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.013>
- 16 XIA, D. K.; PICKLES, C. A. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 38, n. 3, p. 175-86, July 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-4433\(99\)00014-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-4433(99)00014-2)
- 17 YOUCAI, Z.; STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, n. 1-3, p. 223-40, Dec. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00305-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00305-8)
- 18 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 10007:2004: Amostragem de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.
- 19 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 10004:2004: Resíduos sólidos: classificação*. Rio de Janeiro, 2004.

Recebido em: 23/06/2011

Aceito em: 21/12/2011