

# CARACTERIZAÇÃO DA POEIRA GERADA NO PROCESSO DE RECICLAGEM DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA

Fábio Gonçalves Rizzi <sup>1</sup>

Felipe Fardin Grillo <sup>2</sup>

Denise Crocce Romano Espinosa <sup>3</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório <sup>4</sup>

## Resumo

A Poeira de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo da produção de aço através do Forno Elétrico a Arco. Este resíduo é considerado perigoso, o que motiva estudos visando sua reciclagem. Foram realizados ensaios de reciclagem via rota pirometalúrgica, utilizando a inserção de briquetes de poeira em um banho de ferro-gusa em três temperaturas. Os briquetes foram fabricados com adição de fluoreto de cálcio em quatro concentrações distintas. Este trabalho tem como objetivo caracterizar a poeira resultante deste processo, verificando a influência da temperatura e da concentração de fluoreto de cálcio do briquete na morfologia e na composição química da nova poeira, determinando as condições ótimas para a recuperação do zinco presente na poeira. Esta poeira foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura, onde foram coletadas micrografias e composições químicas por EDS. As micrografias evidenciam que a temperatura e o fluoreto de cálcio interferem na maneira como as partículas de poeira são aglomeradas. As análises químicas apontam que a maior taxa de recuperação de zinco ocorreu nos ensaios realizados a 1.500°C com adição de 7% de fluoreto de cálcio.

**Palavras-chave:** Poeira de aciaria; Aciaria; Caracterização; Reciclagem.

## CHARACTERIZATION OF THE DUST GENERATED IN THE RECYCLING PROCESS OF THE ELECTRIC ARC FURNACE DUST

### Abstract

Electric Arc Furnace Dust (EAFD) is a solid waste generated by the production of steel through the Electric Arc Furnace. This waste is labeled dangerous, which motivates studies aiming its recycling. Experiments were made to study a pyrometallurgical process for the recycling of the dust, using the insertion of dust briquettes in molten pig iron in three temperatures. In the briquettes, there were made additions of calcium fluoride in four different concentrations. This paper has the objective to characterize the dust that results from this process, verifying the influence of the temperature and the concentration of calcium fluoride in the briquette in the morphology and chemical composition of the new dust, determining the optimal conditions for the recovery of the zinc content of the dust. This newly generated dust was analyzed in an Scanning Electronic Microscope, used to capture micrographs and chemical composition by EDS. The micrographs show that the temperature and the calcium fluoride concentration interfere in the way the dust particles agglomerate. Chemical analysis points that the higher zinc recuperation occurs in the experiments at 1500°C with 7% addition of calcium fluoride.

**Key words:** Arc furnace dust; Steelmaking; Characterization; Recycling.

<sup>1</sup>Estudante de Graduação em Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: fabiorizzi@usp.br

<sup>2</sup>Engenheiro Metalúrgico, MSc, Estudante de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: felipefarding@gmail.com

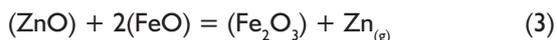
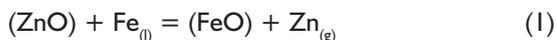
<sup>3</sup>Engenheira Metalúrgica, MSc, PhD, Professora Associada do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: espinosa@usp.br

<sup>4</sup>Engenheiro Metalúrgico, MSc, PhD, Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-030, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jtenorio@usp.br

## I INTRODUÇÃO

A poeira de aciaria elétrica é um resíduo da produção de aço através do forno elétrico a arco, cuja porcentagem na produção mundial de aço cresce a cada ano.<sup>(1)</sup> A cada tonelada de aço produzido pelo forno elétrico, são gerados de 15 kg a 25 kg de poeira.<sup>(2)</sup> Além do alto volume de resíduo gerado, a poeira é considerada um resíduo tóxico pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente,<sup>(3)</sup> o que faz com que sua reciclagem seja de fato necessária, já que a responsabilidade pelo tratamento da poeira é da própria indústria. Uma questão relevante na reciclagem desse resíduo é o aumento no volume de chapas galvanizadas utilizadas como sucata no forno elétrico, o que aumenta o teor de zinco na poeira e impede sua utilização como carga para o alto-forno.<sup>(4-6)</sup> A recuperação do zinco pode ser viável economicamente, uma vez que a *London Metal Exchange*<sup>(7)</sup> aponta que o preço do zinco, atualmente cotado a \$2,000.00/t, deve continuar subindo. Estudos sobre a formação da poeira sugerem que o principal mecanismo de sua formação está relacionado com a ruptura de bolhas de CO na superfície da interface metal-escória, que cria pequenas gotas de partículas que são carregadas pelo gás até um sistema de despoeiramento.<sup>(8)</sup>

Os processos de reciclagem da PAE podem ser divididos em pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Este último processo ainda não obteve sucesso industrialmente, enquanto que os processos pirometalúrgicos são mais comuns.<sup>(2)</sup> Estes têm como base a redução dos óxidos presentes na poeira utilizando altas temperaturas, o que causa a formação de ferro metálico, que é aproveitado na produção do aço, e também causa a volatilização do zinco e outros elementos, que são oxidados e posteriormente coletados, dando origem a uma nova poeira.<sup>(9,10)</sup> O principal objetivo destes processos é, além de reduzir o ferro, gerar poeiras com o maior teor de zinco possível, já que estas podem ser utilizadas para a produção de zinco metálico por outros processos.<sup>(11)</sup> Grillo<sup>(12)</sup> aponta que as seguintes reações representam as possíveis reações para redução do óxido de zinco presente na poeira:



Observa-se que todas estas equações são caracterizadas pela formação de  $\text{Zn}_{(g)}$ , que, segundo Esezobor e Balogun,<sup>(13)</sup> é resfriado na saída do forno e volta a ser oxidado. Se a poeira coletada apresentar teor de zinco suficientemente alto (cerca de 30% segundo Nolasco Sobrinho, Espinosa e Tenório),<sup>(14)</sup> pode ser usada na obtenção de zinco metálico.

A caracterização da poeira inicial foi alvo de muitos estudos, visando a caracterização química, mineralógica, granulométrica e morfológica. Quanto à composição química, os principais componentes da poeira são ferro, zinco, silício, cálcio e magnésio, além de cromo, se o aço produzido for inoxidável.<sup>(14)</sup> Quanto às fases presentes, o ferro manifesta-se principalmente na fase magnetita, enquanto que o zinco se divide nas fases de óxido de zinco e franklinita, um espinélio de ferro e zinco. Os outros elementos são encontrados principalmente na forma de óxidos simples.<sup>(15,16)</sup> A distribuição granulométrica desses estudos fornece valores de diâmetro médio de 0,5  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ , sendo que 90% das partículas é menor que 10  $\mu\text{m}$ .<sup>(2,13,17)</sup> Por análise micrográfica, conclui-se que a PAE é um material com morfologia esférica e homogênea, devido ao processo de formação por expulsão de bolhas descrito anteriormente.<sup>(14,17)</sup>

O objetivo deste trabalho é caracterizar a poeira gerada em um processo de reciclagem da PAE, verificando quais variáveis desses processos podem alterar a composição e a morfologia da poeira resultante. As variáveis estudadas são a variação da temperatura do processo e a variação causada por diferentes concentrações de fluoreto de cálcio adicionadas ao ensaio, cuja função é diminuir a viscosidade da escória, promovendo uma aceleração na cinética da reação de redução dos óxidos da PAE. Procura-se determinar a condição que rende o maior teor de zinco para que possa ser utilizada em outros processos para o reaproveitamento do óxido de zinco.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais e Equipamentos

A PAE, fornecida pela ArcelorMittal/Cariacica, foi caracterizada em um analisador de partículas a laser MALVERN 2600-LC e quimicamente pela técnica de fluorescência de raios X no equipamento Axios Advanced da marca Panalytical com perda ao fogo realizada a 1.050°C por 1 h. Essa poeira foi briquetada numa briquetadora manual sob 12 t durante 5 minutos. Junto com a poeira, foi briquetado o fluoreto de cálcio em várias medidas, para render concentrações de 0%, 3%, 5% e 7% (%m). A massa dos briquetes foi determinada a partir do conteúdo de silício no ferro-gusa. Assim, foi considerado que todo o silício do gusa era consumido para reduzir os óxidos da poeira. Essa quantia estequiométrica foi então excedida em 20%. A massa de ferro gusa a cada ensaio era de cerca de 800 g e a massa dos briquetes variou de 21,0 g a 22,3 g. Os briquetes foram então adicionados ao banho de ferro gusa com baixo teor de silício à temperatura de 1.500°C, utilizando um cadinho de grafite-argila em forno tubular

vertical de resistência FE-1700 MAITEC com 5.500 W de potência, apresentado na Figura 1. Os ensaios foram realizados com circulação de argônio a 4 L/min pela câmara do forno para evitar oxidação.

Além disso, foram realizados mais dois ensaios de adição apenas do briquete sem fluoreto de cálcio nas temperaturas de 1.400°C e 1.450°C para verificar também o efeito da temperatura. Durante os ensaios, a poeira gerada era coletada através de um cone metálico na saída dos gases do forno. A coleta era realizada durante os 15 primeiros minutos de reação, já que o volume de gases depois desse período de tempo era desprezível.

## 2.2 Análise da Poeira Coletada

As poeiras coletadas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, modelo XL-30 da Philips, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Escola Politécnica da USP. Foram coletadas micrografias com aumentos de 50X, 100X, 500X e 2.000X. Também foram realizadas análises EDS pontuais nas partículas aglomeradas, além de análises EDS considerando uma área maior para obter valores médios de composição química da amostra.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise química por FRX da PAE inicial apresenta os resultados listados na Tabela I.

As composições dos elementos ferro e zinco consideram todos os teores presentes em seus óxidos (por exemplo, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) além dos óxidos compostos ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Observa-se que os teores de zinco, ainda que expressivos devido à utilização de galvanizados, são insuficientes para o aproveitamento da PAE inicial diretamente para um processo de recuperação de zinco.<sup>(18)</sup> Portanto,

faz-se necessária uma etapa de enriquecimento do zinco presente na poeira. A presença dos elementos cálcio e silício sugere que o mecanismo de formação da poeira realmente ocorra pela expulsão de bolhas na interface metal-escória, uma vez que estes são elementos típicos de escória de aciaria.<sup>(19)</sup>

A análise granulométrica da PAE é apresentada na Figura 2.

Pela distribuição mostrada na Figura 2, é possível afirmar que 90% do material possui tamanho de partícula inferior a 17,07 µm, o que condiz com estudos de Dutra, Paiva e Tavares,<sup>(2)</sup> que relatam resultados nos quais pelo menos 85% do material é menor que 10 µm. Além disso, também é possível determinar o diâmetro médio de partícula, que no presente estudo apresenta um valor de 2,28 µm.

As micrografias das poeiras resultantes dos ensaios com diferentes concentrações de fluoreto de cálcio nos ensaios a 1.500°C são apresentadas na Figura 3.

Observa-se em todas as micrografias que a formação da poeira coletada ocorre com a aglomeração de partículas arredondadas, rendendo aglomerados sub-angulares na maior parte das vezes. Pode-se observar que

**Tabela I.** Composição química da PAE inicial segundo análise por FRX

Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
Fe	38,9	S	0,88
Zn	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



**Figura 1.** Forno tubular vertical e detalhe do cone metálico para coleta da poeira gerada.

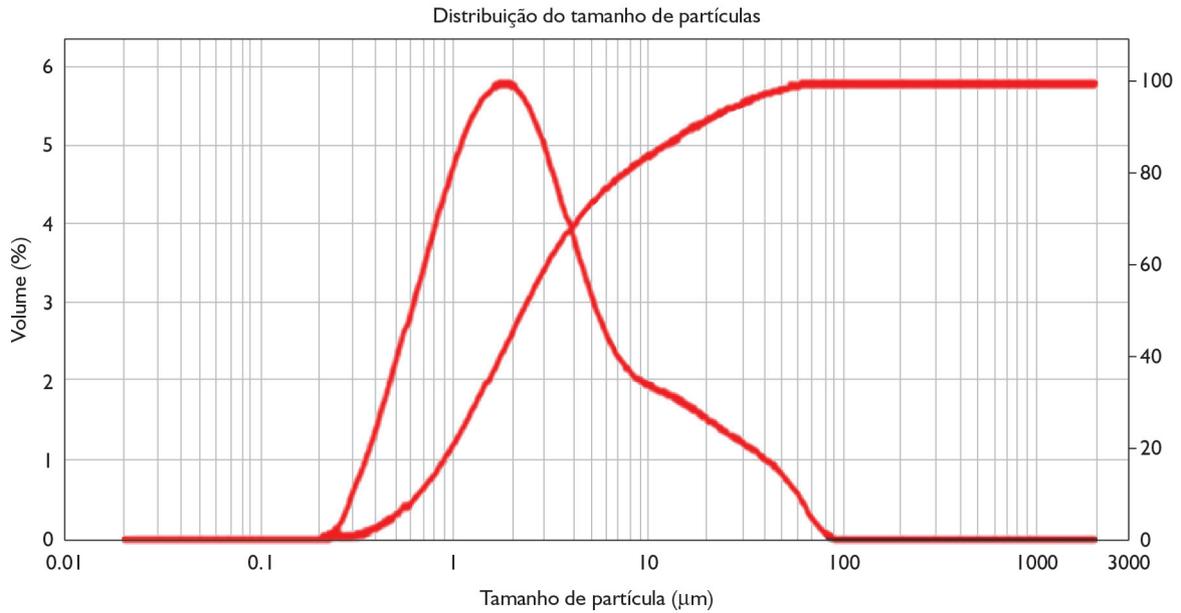


Figura 2. Análise granulométrica da PAE inicial.

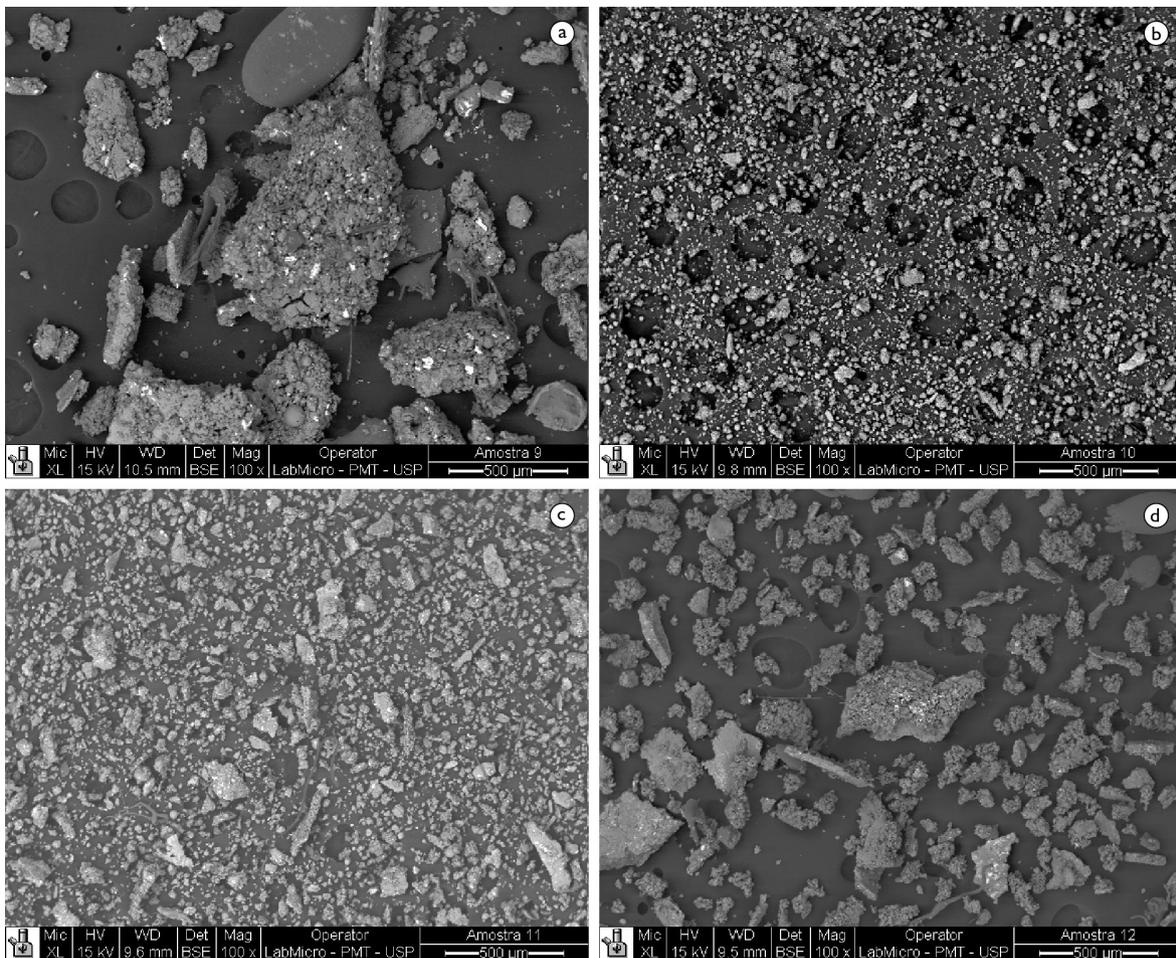
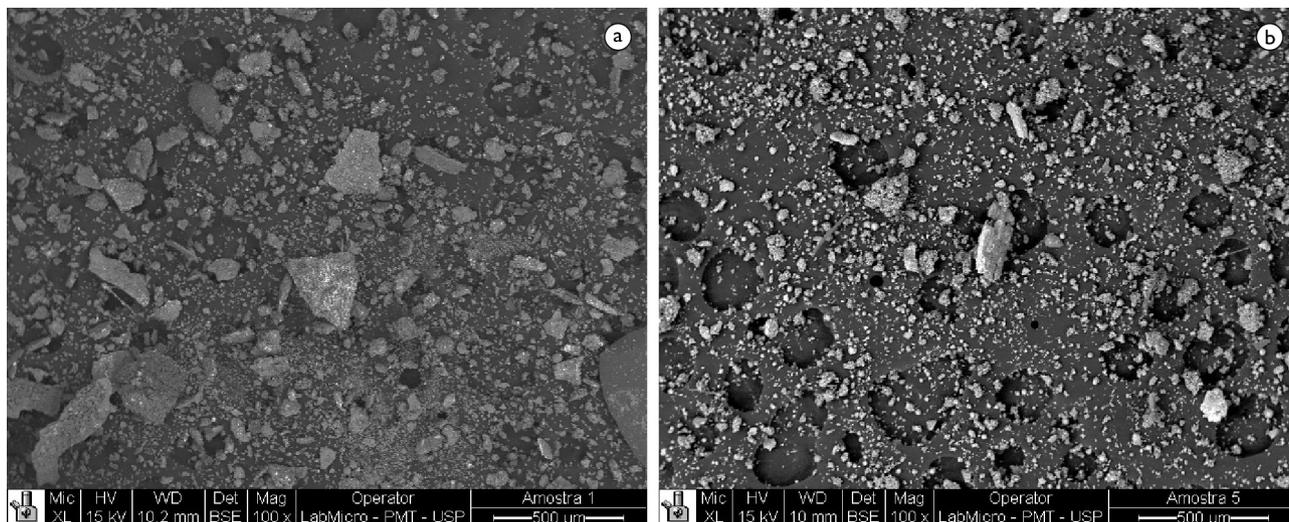


Figura 3. Micrografias das poeiras provenientes de ensaios com 0% CaF<sub>2</sub> (A), 3% CaF<sub>2</sub> (B), 5% CaF<sub>2</sub> (C) e 7% CaF<sub>2</sub> (D). Escala de 500 µm, aumento de 100X.



**Figura 4.** Micrografias das poeiras provenientes de ensaios a 1.400°C (A) e 1.450°C (B). Escala de 500 µm, aumento de 100X.

a adição de 3% de fluoreto de cálcio causa a diminuição da aglomeração das partículas de poeira com relação ao ensaio sem adição. Observa-se também que, ao aumentar o teor de fluoreto de cálcio, a aglomeração volta a ocorrer.

Na Figura 4 são apresentadas as micrografias das poeiras de ensaios sem fluoreto de cálcio em temperaturas de 1.400°C e 1.450°C (Figura 4).

Pode-se observar que, comparativamente ao ensaio a 1.500°C, as micrografias nas temperaturas de 1.400°C e 1.450°C apresentam partículas menos aglomeradas e de morfologia mais homogênea e arredondada. É importante notar que em todas as micrografias são observadas estruturas pontiagudas dentro dos aglomerados, indicando a formação de óxidos. Grillo<sup>(12)</sup> relata que a maior parte dos óxidos da PAE é observada na forma de franklinita, um espinélio formado por óxido de ferro e zinco, o que corrobora a presença de óxidos na poeira coletada.

A análise química pontual nos aglomerados e na área de varredura indica que os principais elementos são zinco, ferro, chumbo e cloro. Os três primeiros elementos são provenientes de poeira de aciaria elétrica original, portanto não foram incorporados ao banho metálico. A presença de cloro pode ser explicada pela atmosfera industrial que é rica em cloro.<sup>(20)</sup>

Na Tabela 2 são apresentados os teores de zinco para a análise química por EDS da área total para cada ensaio:

Para o intuito de recuperação de zinco, a poeira que apresenta o melhor resultado é a 1.500°C com adição de 7% de fluorita. Isto indica que o processo de reciclagem proposto de fato concentra o zinco da poeira de aciaria elétrica original que possuía 11,7%. Essa poeira pode então ser encaminhada a outros processos de reciclagem para reaproveitamento do zinco.

**Tabela 2.** Teor de zinco de cada amostra obtido através de análise química por EDS

Amostra	Temperatura (°C)	%CaF <sub>2</sub>	%Zn
1	1.400	0	26,64
2	1.450	0	32,28
3	1.500	0	28,63
4	1.500	3	19,31
5	1.500	5	34,78
6	1.500	7	40,17

Dos pontos de vista econômico e tecnológico, a adição de fluorita ao processo de recuperação não representa um grande desafio, tendo em vista que esse aditivo já é utilizado como fluxante para siderurgia; portanto, seu mercado é bem desenvolvido e já consta na cadeia de produção do aço. Além disso, pode-se concluir que uma concentração mais elevada de fluorita (idealmente próxima a 7%) é vantajosa, já que o custo da adição deste composto é marginal frente à vantagem tecnológica representada pelo aumento no teor de zinco da poeira resultante, pois esta pode ser reutilizada em processos de reciclagem já estabelecidos.

Pelos resultados apresentados, pode-se afirmar que a morfologia das partículas obedece a uma relação com a temperatura e com a concentração de fluoreto de cálcio. A poeira resultante dos ensaios sem adição de fluoreto de cálcio apresenta certa aglomeração. Já no ensaio com 3% de fluoreto de cálcio, a poeira resultante mostra-se bastante dispersa. A aglomeração passa então a ser mais evidente com o aumento da concentração de fluoreto de cálcio, como pode ser observado na poeira de ensaios a 7% de fluoreto de cálcio. O aumento da temperatura de ensaio também promove o aumento da aglomeração das partículas. É possível afirmar que a aglomeração depende destas duas variáveis, pois a PAE inicial

era de mesma granulometria, como indica a análise de Marques Sobrinho et al.<sup>(21)</sup>

Observa-se, também, pela análise química de cada ensaio, que o aumento da adição de fluoreto de cálcio promove maiores teores de zinco na poeira coletada, o que pode estar relacionado com o aumento na cinética de reação provocado por este aditivo, já que a atuação do fluoreto de cálcio está na diminuição da viscosidade da escória, o que apresenta efeito apenas na cinética de reação.

#### 4 CONCLUSÕES

A caracterização morfológica da poeira resultante do processo de reciclagem da PAE comprova o

mecanismo de sua formação, pela expulsão de bolhas do sistema metal-escória, já que a composição da poeira é predominantemente de óxidos expelidos da escória.

De maneira geral, é possível afirmar que a amostra de poeira coletada do ensaio a 1.500°C e adição de 7% de fluorita apresenta o maior teor de zinco; portanto, estas são condições ótimas para a reciclagem da PAE visando o aproveitamento do zinco.

É importante ressaltar que a nova poeira gerada não deve ser considerada um resíduo perigoso, uma vez que já sofreu tratamento. Esta pode até ser utilizada juntamente com o minério de zinco para processos de obtenção de zinco metálico, uma vez que houve concentração do teor de zinco da poeira.

#### REFERÊNCIAS

- 1 World Coal Association. Coal & Steel Facts 2011. London; 2011 [acesso 25 out 2011]. Disponível em: <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/coal-steel-statistics>
- 2 Dutra A J B, Paiva P R P, Tavares L M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*. 2006;19:478-485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.013>
- 3 Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 23, de 12 de dezembro de 1996. Dispõe sobre as definições e o tratamento a ser dado aos resíduos perigosos, conforme as normas adotadas pela Convenção da Basileia sobre o controlo de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos perigosos e seu Depósito. Brasília; 1996 [acesso 25 out 2011]. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=222>
- 4 Befesa Steel and Galvanization Waste Recycling. The waelz furnace procedure. [s.n.t.] [acesso 7 dez 2011]. Disponível em: [http://www.befesa-steel.com/corp/web/en/servicios/tecnologia/horno\\_rotatorio/index.html](http://www.befesa-steel.com/corp/web/en/servicios/tecnologia/horno_rotatorio/index.html).
- 5 Martin M, Wildt R. Closing the loops: an introduction to recycling zinc-coated steel. Bruxelas: International Zinc Association; 2006.
- 6 Telles V B. Reciclagem de poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco [dissertação de mestrado]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2010.
- 7 London Metal Exchange. LME Zinc. London:[s.d.] [acesso 10 out 2012]. Disponível em: <http://www.lme.com/zinc.asp>.
- 8 Guezenneca A-G, Huber J-C, Patisson F, Sessieq P, Birat j-P, Ablitzer D. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. *Powder Technology*. 2005;157:2-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.006>
- 9 Stovpchenko A P, Kamkina L V, Proidak YS, Derevyanchenko IV, Kucherenko OL, Bondarenko Y. Theoretical and experimental studies of the composition and reducibility of the dust from arc steel melting furnaces. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010;2010:572-579. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036029510060212>
- 10 Nyirenda R L. The processing of steelmaking flue-dust: a review. *Minerals Engineering*. 1991;4:1003-1025. [http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875\(91\)90080-F](http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(91)90080-F)
- 11 Shawabkeh R A. Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy*. 2010;104:61-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.014>
- 12 Grillo F F. Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono [dissertação de mestrado]. Vitória: Insituto Federal do Espírito Santo; 2011.
- 13 Esezobor D E, Balogun S A. Zinc accumulation during recycling of iron oxide wastes in the blast furnace. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006;33:419-425. <http://dx.doi.org/10.1179/174328106X114020>
- 14 Nolasco Sobrinho PJ, Espinosa DCR, Tenório JAS. Characterization of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003;30:11-17. <http://dx.doi.org/10.1179/030192303225009506>
- 15 Roth J L, Friend R, Hansmann T, Monai J, Solvi M. PRIMUS®, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. *Revue de Métallurgie*. 2001;98:987-996. <http://dx.doi.org/10.1051/metal:2001140>
- 16 Jensen J T, Wolf K. Reduction of EAF dust emissions by injecting it into the furnace. *MPT - Metallurgical Plant and Technology International*. 1997;3:58-62.

- 17 Colbert D, Irons GA. Electric arc furnace dust injection into iron and steel melts. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2006;45:1-8. <http://dx.doi.org/10.1179/000844306794409057>
- 18 Clay J E, Schoonraad G P. Treatment of zinc silicates by the waelz process. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1976:11-14.
- 19 Peng B, Peng J, Kozinski JA. Thermodynamic calculation on the smelting slag of direct recycling of electric arc furnace stainless steelmaking dust. *Journal of Central South University of Technology*. 2003;10:20-26. <http://dx.doi.org/10.1007/s11771-003-0064-0>
- 20 Stringer R, Johnson P. Chlorine and the environment: an overview of the chlorine industry. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers; 2001. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-015-9813-2>
- 21 Marques Sobrinho VPF, Oliveira JR, Tenório JAS, Espinosa DCR. Reciclagem de poeira de aciaria elétrica. In: Anais do 19. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; 2010; Campos do Jordão, Brasil. São Paulo: ABCeram/ABM/ABPol, 2010. p. 7361-7368.

Recebido em: 18/10/2012

Aceito em: 04/08/2013