

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES FUNDENTES VISANDO A DECOMPOSIÇÃO DA FERRITA DE ZINCO PRESENTE EM LAMAS DE ACIARIA

Marcos Vinícius Cantarino¹, Celso de Carvalho Filho² & Marcelo Borges Mansur²

¹ ArcelorMittal Aços Longos Brasil

Av. Carandaí, 1115, 24º andar, Funcionários, Belo Horizonte/MG. CEP: 30.130-915

Tel. 31 3219-1421, fax 31 3219-1907. E-mail: marcos.cantarino@arcelormittal.com.br

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG

R. Espírito Santo, 35, 2º andar, Centro, Belo Horizonte/MG. CEP 30.160-030. Tel. 31 3409-1811, fax 31 3409-1815.

E-mail: marcelo.mansur@demet.ufmg.br

RESUMO

Lamas de aciaria são resíduos da indústria siderúrgica geradas no sistema de despoejamento dos convertedores LD. Tais resíduos, normalmente classificados em lama grossa e fina, possuem enorme potencial de serem reciclados no processo de sinterização de aço por apresentarem consideráveis teores de ferro total, em torno de 50-60%. Para tal, é preciso reduzir seu teor de zinco e álcalis, pois estes contribuem para danos ao refratário, aumento de perdas térmicas e elevação do consumo de coque no alto-forno. Uma alternativa seria lixiviar seletivamente zinco em detrimento do ferro empregando-se soluções alcalinas. Assim, amostras de lama foram então analisadas quanto à sua composição química e mineralógica. O teor total de zinco na lama fina situou-se em 4-5%p/p, enquanto que na lama grossa este não ultrapassou 1%p/p. Análises de difração de raios X revelaram, porém, que zinco se encontra predominantemente como ZnO e ZnO.F₂O₃ (ferrita de zinco). Assim, para lixiviar o zinco presente na lama é preciso decompor previamente a ferrita de zinco mediante processo de fusão. No presente trabalho, os seguintes materiais foram avaliados como fundentes: carepa, escória, Ca(OH)₂ e NaOH. Em seguida, as amostras fundidas foram lixiviadas em solução 5 M de NaOH, relação sólido:líquido 1:20 p/v, por 6 horas, em 3 estágios. Apenas 15,8% e 6,6% do zinco foi recuperado utilizando-se carepa e escória, respectivamente, valores inferiores inclusive aos obtidos quando se lixiviou a lama não fundida, revelando que o uso destes materiais favorece à formação da ferrita de zinco. Com Ca(OH)₂ obteve-se um rendimento total de 75%, porém a filtração da polpa se mostrou de difícil operação. A recuperação de zinco se mostrou satisfatória com NaOH, em torno de 95%, além de apresentar elevada seletividade ao ferro, com concentrações de ferro inferiores a 3,4 ppm nos licores obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: fusão, lixiviação alcalina, separação zinco-ferro, ferrita de zinco.

ABSTRACT

Basic oxygen furnace (BOF) sludges are residues generated in steelmaking process, more specific in dedusting systems of LD converters. Such residues, normally classified as fine and coarse sludge, are potential materials to be recycled in the sinter process of steel due to the high iron content, nearby 50-60%w/w. But, to be reused, it is necessary to reduce their contents of zinc and alkalis because these species affect refractory materials, increase thermal losses and increase coke consumption in the blast furnace. An alternative method would include alkaline leaching in order to selectively separate zinc from iron. In this context, BOF sludge samples were firstly analyzed to assess their chemical and mineralogical compositions. The total content of zinc in the fine sludge was 4-5%w/w and that in the coarse sludge was inferior to 1%w/w. However, X ray diffraction analysis revealed that zinc exists predominantly as ZnO and ZnO.F₂O₃ (franklinite), so it is necessary to decompose franklinite into soluble ZnO by fusion before leaching step. In this work, the following materials were evaluated as possible reagents: ladle slag, HR scales, Ca(OH)₂ and NaOH. After fusion, samples were leached with 5 M NaOH, solid:liquid ratio 1:20 p/v, for 6 hours and 3 stages. Solely 15.8% and 6.6% of zinc was recovered when ladle slag and HR scale were used, respectively; this recovery was even lower than that obtained when the original sludge was leached without any fusion treatment thus revealing that such materials favor the formation of franklinite. Around 75% of zinc was recovered with Ca(OH)₂ but filtration of pulp was rather difficult. The use of NaOH showed satisfactory results as 95% of zinc was recovered with high selectivity to iron as iron concentration in the leach solutions were inferior to 3.4 ppm.

KEY WORDS: Fusion, alkaline leaching, zinc-iron separation, franklinite.

1. INTRODUÇÃO

Diversos resíduos sólidos são gerados durante o processo de fabricação de aço via rota integrada, dentre estes, as lamas fina e grossa de aciaria LD. Tais lamas são geradas a partir de sistemas de despoejamento, que tem por função realizar a limpeza dos gases gerados no processo de fabricação de aço via convertedores LD, antes de serem lançados na atmosfera (Araújo, 1997). A geração específica deste tipo de resíduo é considerável, variando de 20 a 30 Kg de lamas geradas para cada tonelada de aço bruto produzido, como ilustrado na Figura 1 para os anos de 2005-2007 no caso específico da Unidade Industrial da ArcelorMittal Aços Longos Brasil, localizada no município de João Monlevade, em Minas Gerais. Considerando que em 2008 foram produzidos 35 milhões de toneladas de aço no Brasil, pelo menos 700-1.000 mil toneladas de lamas foram geradas, sendo este material passível de tratamento pela rota estudada.

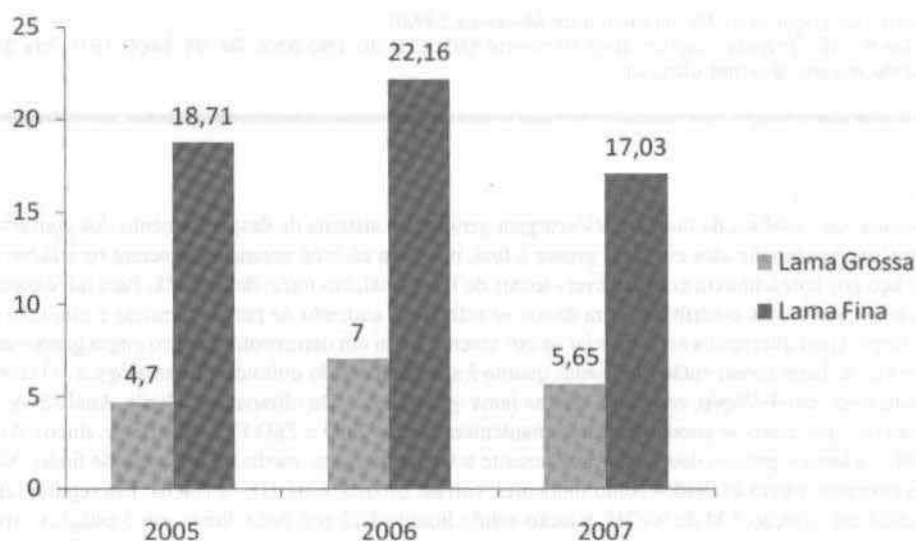


Figura 1: Geração específica das lamas finas e grossas de aciaria LD na ArcelorMittal Monlevade (Fonte: ArcelorMittal, 2008).

As lamas de aciaria LD possuem enorme potencial de serem recicladas em outros processos siderúrgicos, principalmente por apresentarem consideráveis teores de espécies de ferro, sendo que o ferro total presente no material situa-se em torno de 60% na lama grossa e 50% na lama fina. Na Unidade Industrial da ArcelorMittal Aços Longos Brasil, estas lamas são destinadas atualmente a uma empresa parceira que produz briquetes metálicos que são utilizados no convertedor LD, em substituição ao minério de ferro usado como refrigerante no banho metálico líquido. Porém, a ArcelorMittal Aços Longos Brasil vem buscando alternativas para a reciclagem das lamas de aciaria LD tendo em vista:

- Desenvolvimento de novas matérias-primas siderúrgicas via emprego de materiais alternativos;
- A possibilidade de emprego das lamas grossa e fina de aciaria LD na fabricação de sinter para produção de ferro-gusa, devido ao alto teor de ferro; e
- A possibilidade de buscar alternativas ambientalmente sustentáveis para os resíduos sólidos gerados oriundos de suas atividades industriais, de acordo com o que preconiza a Legislação Ambiental, as Diretrizes da ArcelorMittal e os princípios da norma ISO 14001.

No entanto, para que as lamas devidamente tratadas possam ser recicladas no processo de sinterização, é necessário que os valores das concentrações de zinco e álcalis (no caso, $K_2O + Na_2O$) estejam próximas de zero. Caso contrário, torna-se inviável o uso destes resíduos na produção de gusa líquido via seu emprego direto na sinterização, tendo à vista os problemas operacionais que podem causar ao alto-forno como: redução da vida útil dos refratários, perdas térmicas, aumento do consumo de coque e aumento do número de paradas de manutenção.

Assim, uma alternativa para o tratamento deste material consiste no emprego de rotas pirometalúrgicas, ou híbridas, a partir de uma combinação entre estas; as vantagens de cada tipo de rota são discutidas por Xya & Pickles (1999). Caravaca et al. (1994) comparou a lixiviação de resíduos gerados no sistema de despoejamento de fornos elétricos a arco (resíduo semelhante às lamas de aciaria) empregando-se diferentes agentes lixiviantes ácidos (H_2SO_4 , HCl e HNO_3) e básicos ($NaOH$), variando-se a relação sólido:líquido (1:10 a 1:20 p/v), tempo (2 a 4 horas) e temperatura (25 a 100°C). Maiores lixiviações de zinco (entre 70,6 e 97,6%) foram observadas quando

soluções ácidas foram utilizadas quando comparadas com soluções de NaOH (entre 32,2 e 58,8%), porém a seletividade frente ao ferro é muito maior empregando-se soluções básicas (máximo 0,08%) que ácidas (entre 11,3 e 41,4%). Segundo Paiva et al. (2002), por possuir um pH alcalino com origem na produção de aço e devido às concentrações de carbonatos presentes, recuperações de zinco da ordem de 75% empregando-se solução NaOH 6 M e temperatura de 90°C foram obtidas a partir do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco. Vale lembrar que o uso de sucatas na fabricação de aço no Brasil é muito menor quando comparado aos aços europeus, logo os teores de zinco nestes resíduos gerados no país são relativamente menores, o que explicaria em parte o maior rendimento obtido por estes autores.

A relativamente baixa extração de zinco com NaOH está diretamente relacionada à forma mineral na qual o zinco se apresenta. Segundo diversos estudos, zinco se encontra nas formas ZnO (óxido de zinco ou zincita), solúvel em soluções de NaOH, e ZnO.Fe₂O₃ (ferrita de zinco ou franklinita), que é refratária frente a soluções alcalinas (Xya & Pickles, 1999; Youcai & Stanforth, 2000; Leclerc et al., 2003; Havlik et al., 2005; Esezobor & Balogun, 2006). Assim, é necessário decompor a ferrita de zinco antes de encaminhar o resíduo para lixiviação. Youcai & Stanforth (2000) sugerem que, para melhorar as taxas de recuperação de zinco, é necessário realizar a fusão do pó do sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco com NaOH, seguido de circuitos de lixiviação também com NaOH.

Neste contexto, tendo em vista o desenvolvimento de uma rota aplicável aos resíduos de aciaria visando a separação seletiva do zinco em detrimento do ferro, amostras de lamas fina e grossa foram caracterizadas química e mineralogicamente, visando determinar as principais fases minerais de zinco presentes. Uma vez verificada a presença de ferrita de zinco, diferentes fundentes foram testados, tendo como objetivo o reuso de outros resíduos siderúrgicos como escória de forno panela e carepa de laminação à quente, além de hidróxidos comerciais Ca(OH)₂ e NaOH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização das lamas de aciaria

Procedeu-se inicialmente a caracterização química e mineralógica de amostras das lamas fina e grossa, que foram coletadas no sistema de tratamento de efluentes líquidos, do sistema de despoeiramento dos convertedores LD da ArcelorMittal Aços Longos Brasil (João Monlevade, MG). A composição química das amostras foi realizada mediante dissolução total do resíduo em água-régia, seguida de análise da solução por absorção atômica (modelo AAnalyst 300 da Perkin Elmer). A análise mineralógica foi realizada por difração de raios X utilizando-se um Difrator Philips, modelo PW1710 (radiação CuK α e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura 0,06°2 θ /s, tempo de contagem 1 s, intervalo de varredura 3° a 100° 2 θ).

2.2 Estudo de fusão e lixiviação empregando-se diferentes fundentes

Com base nos resultados de caracterização química e mineralógica, fez-se o estudo empregando-se somente a lama fina, pois esta apresentou maiores teores de zinco.

Inicialmente, amostras da lama fina (20 g) foram misturadas em um cadinho de porcelana contendo 10 mL de água e 20 g de cada fundente sob investigação, a saber, escória de forno panela, carepa de laminação à quente, Ca(OH)₂ e NaOH. As misturas, de consistência pastosa, foram devidamente homogenizadas empregando-se um bastão de vidro e deixadas em repouso por 24 horas. Em seguida, as pastas foram fundidas em mufla (Forno Lavoisier modelo 402D) à temperatura de 700°C por 2 horas. Após a fusão, as amostras foram deixadas esfriar em um dessecador, desagregadas e pulverizadas em grau de âmbar.

Para os ensaios de lixiviação, recolheu-se 20 g de cada mistura de lama fundida, que foi colocada em contato com solução de NaOH 5 M, relação sólido:líquido 1:20 p/v, em um reator de vidro de 1 litro. A polpa foi submetida à agitação constante 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 à vácuo (papel de filtro quantitativo faixa azul, 3 camadas), lavada e secada por 24 horas em estufa a 85°C. A lama seca foi pesada e submetida à nova lixiviação, nas mesmas condições anteriores. O mesmo procedimento foi repetido para 3 lixiviações sucessivas.

Também foi realizada a lixiviação utilizando-se a lama fina original, sem fusão, nas mesmas condições descritas anteriormente, visando: (i) Avaliar a quantidade de óxido de zinco na amostra, servindo como indicador indireto do teor de ferrita de zinco, e (ii) Possibilitar a verificação do comportamento do fundente em relação à quebra ou possível produção de ferrita.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das lamas de aciaria

A composição química elemental das amostras de lama fina e grossa é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química elemental da lama de aciaria.

Elemento químico	Zn (%)	Fe (%)	K (%)	Na (%)	Ca (%)	Pb (%)	Si (%)	Mg (%)	Cd (%)	Cr (%)	C (%)
Lama fina	4,37	50,65	0,0044	0,045	4,18	0,068	0,273	1,49	<0,02	0,023	1,116
Lama grossa	0,51	67,61	0,0210	0,014	4,25	<0,01	0,710	2,43	<0,02	0,038	0,805

Teores de zinco relativamente maiores (8,5 vezes) foram encontrados na lama fina, enquanto que o oposto foi obtido para o ferro. Cálcio e magnésio foram as demais espécies encontradas em maior proporção na lama. Foram verificados baixos teores de chumbo e cádmio. Comparando-se com resíduos de despoejamento de fornos elétricos a arco (24,9% Zn, 12,8% Fe, 2,3% Pb, 0,3% Cd e 0,1% Cr, segundo Xya & Pickles, 1999), as lamas de aciaria apresentam composição química mais favorável ao reuso em operações de sinter (face aos maiores teores de ferro), sendo, pois de mais fácil tratamento (face aos menores teores de contaminantes).

Na Figura 2 é apresentado o resultado da caracterização mineralógica da lama fina de aciaria via análise semiquantitativa por difração de Raios X.

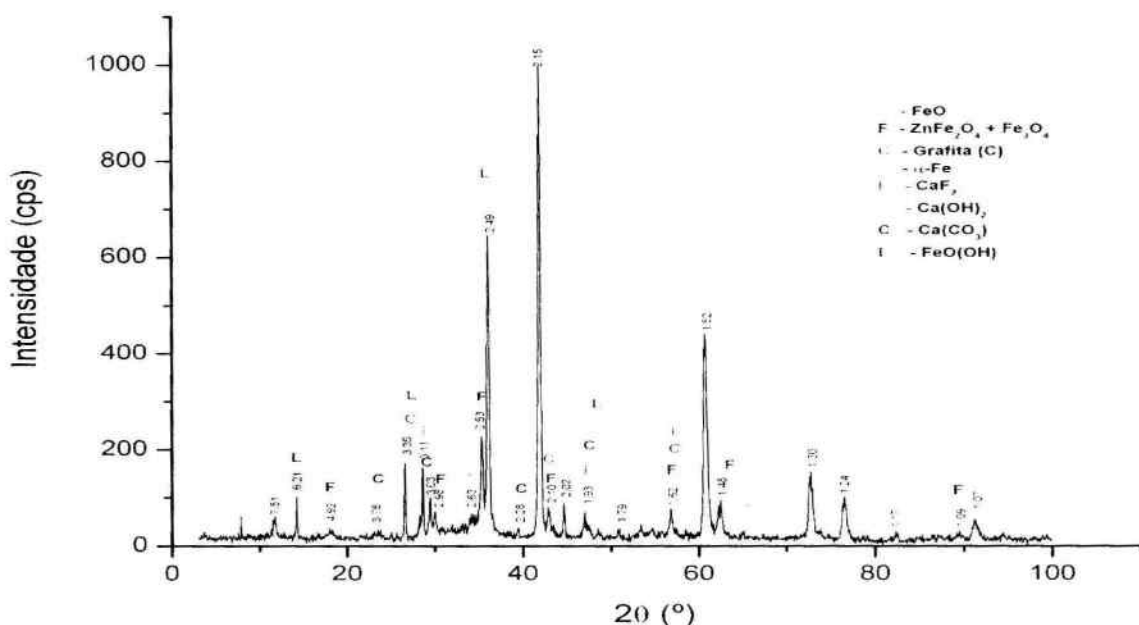


Figura 2: Difratograma de Raios X interpretado da amostra de lama fina de aciaria.

Verifica-se a predominância de espécies de ferro, corroborando os resultados da análise química, seguida de zinco e cálcio, além de picos de grafita. As espécies predominantes de ferro que foram identificadas na lama são FeO (óxido de ferro II), $ZnO \cdot Fe_2O_3$ (ferrita de zinco) e Fe_3O_4 (hematita). Os picos de ferrita de zinco se apresentaram sobrepostos aos de outras espécies minerais encontradas na lama, logo não foi possível quantificar seu teor, mesmo que aproximadamente, da mesma forma que não foi identificado picos para ZnO. Assim, a quantificação das espécies minerais de zinco foi realizada indiretamente nos ensaios de lixiviação sequencial utilizando-se a lama fina sem fusão.

3.2 Estudo de fusão e lixiviação empregando-se diferentes fundentes

Uma comparação entre os rendimentos da recuperação de zinco na etapa de lixiviação alcalina (em 3 etapas de lixiviação sucessiva) empregando-se a lama fina de aciaria LD previamente submetida a tratamento de fusão para

decomposição da ferrita de zinco com diferentes materiais é mostrada na Figura 3. Para efeitos comparativos, também é mostrada, na mesma Figura, os resultados obtidos com a lama sem tratamento de fusão.

Verifica-se, a partir da curva de lama sem fundente, que a quantidade de zinco na lama fina sob a forma de ferrita de zinco, deve situar-se em torno de 40%, uma vez que 60% de zinco foi solubilizado na solução de NaOH. Acredita-se que a espécie de zinco solubilizada seja ZnO, com base na literatura pesquisada (Paiva et al., 2002), embora outros métodos analíticos sejam precisos para melhor quantificar tais evidências.

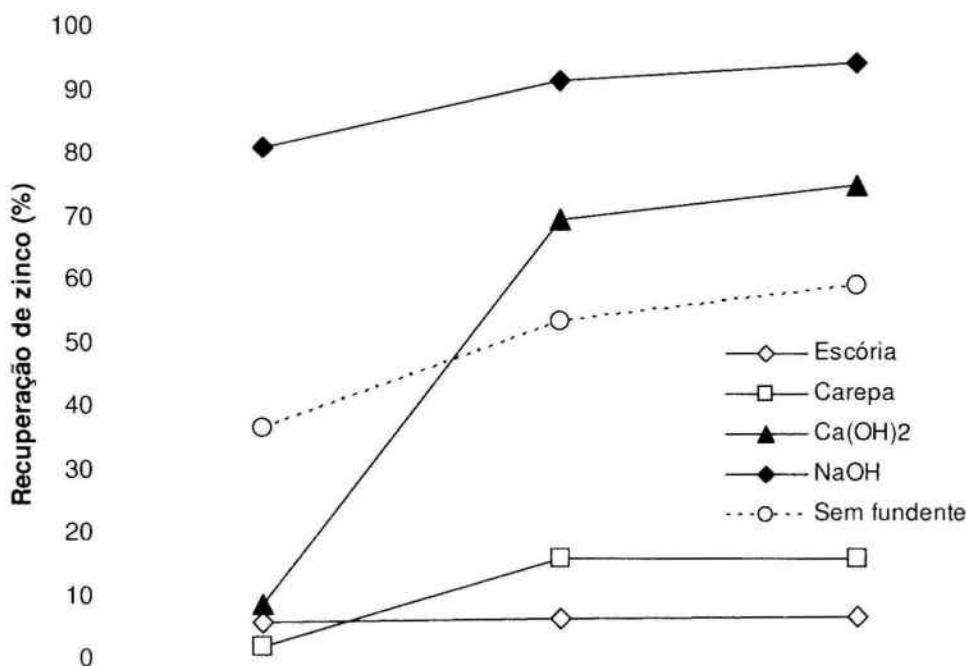
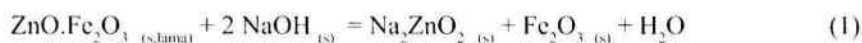


Figura 3: Recuperação acumulada de zinco para diferentes fundentes em 3 lixiviações sucessivas.

Resultados insatisfatórios foram encontrados quando se fundiu a lama fina na presença de escória e carepa. Como mostrado na Figura 3, as recuperações de zinco foram muito inferiores em comparação ao resultado obtido, quando nenhum tratamento para decompor a ferrita de zinco foi realizado na lama. Isto indica que escória e carepa, por possuírem elevados teores de ferro na sua composição, tenham, na verdade, reagido com o ZnO presente na lama e atuado no sentido de favorecer à formação de ferrita de zinco.

Os melhores resultados, como esperado, foram obtidos mediante fusão alcalina. Verificou-se uma remoção de até 75% de zinco com o uso de Ca(OH)₂ como fundente. Apesar do resultado favorável, a filtragem da solução obtida se mostrou bastante difícil, o que desfavorece o uso deste reagente. Já com NaOH obteve-se uma recuperação total de zinco de 95%, sendo mais de 80% do zinco extraído já na primeira etapa de lixiviação, o que demonstra ser este processo mais adequado ao tratamento da lama fina. Ao final das três lixiviações, via cálculo realizado por balanço de massa, o teor de zinco na lama caiu para 0,26%. Além disso, o processo se mostrou seletivo ao zinco em detrimento ao ferro, uma vez que os teores de ferro não ultrapassaram 3,4 ppm nos licores de lixiviação. A melhor eficiência do NaOH frente ao Ca(OH)₂ está provavelmente relacionada ao menor ponto de fusão, a saber, 318°C para NaOH e 512°C para Ca(OH)₂. Segundo Xya & Pickles (1999), a ferrita de zinco é decomposta durante fusão alcalina em zincato de sódio, solúvel em soluções alcalinas, conforme a seguinte reação química:



Em seguida, na etapa de lixiviação, o zincato de sódio e a zincita presente na originalmente na lama são solubilizadas de acordo com as reações:



4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos visando à recuperação seletiva de zinco em detrimento de ferro presentes na lama de aciaria LD, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Os teores de zinco na lama fina são superiores aos da lama grossa, logo o primeiro resíduo se mostra mais adequado ao tratamento híbrido (fusão alcalina + lixiviação alcalina);
- O teor de zinco insolúvel em soluções de NaOH situa-se em torno de 40%, teor este que deve ser formado por ferrita de zinco;
- O uso de escória de forno panela e carepa da laminação a quente como fundentes na fusão de lama de aciaria parece favorecer a formação de ferrita de zinco, sendo, pois, inadequados ao tratamento da lama;
- Pensando-se no processo em aplicação industrial, o Ca(OH)_2 pode ser empregado na decomposição da ferrita de zinco, porém a filtração da lama é bastante difícil;
- A decomposição da ferrita com NaOH é satisfatória, tendo sido extraído 95% do metal originalmente presente na lama que, ao final do processo, teve ser teor de zinco reduzido de 4,37% para 0,26%.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araújo, A.L.. Manual de Siderurgia – Produção. v.1, São Paulo, Ed. Arte & Ciência, 1997.
- ArcelorMittal. Relatório interno, 2008.
- Caravaca, C., Cobo, A. & Alguacil, F. J., Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes. *Resources, Conservation and Recycling*, v.10, p.35-41, 1994.
- Esezobor, D.E. & Balogun, S.A.. Zinc accumulation during recycling of iron oxides wastes in the blast furnaces. *Ironmaking and Steelmaking*, 33(5), p.419-425, 2006.
- Havlik, T., Turzakova, T., Stopic, S. & Friedrich, B., Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, v.77, p.41-50, 2005.
- Leclerc, N., Meux, E. & Lecuire, J.-M., Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, v.70, p.175-183, 2003.
- Paiva, et al., Lixiviação Alcalina de Poeiras de Fornos Elétricos a Arco. *Anais do 10º. Seminário de Metais Não Ferrosos – ABM*, São Paulo – SP – Brasil, p.343-352, 2002.
- Youcai, Z. & Stanforth, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, v.B80, p.223-240, 2000.
- Xia, D. K. & Pickles, C.A., Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.38, n.3, p.175-186, 1999.