

AVALIAÇÃO DE ROTA PROCESSUAL HÍBRIDA PARA O TRATAMENTO DE LAMAS DE ACIARIA LD.

M.V. Cantarino¹, L.C.S. Cotta², M.B. Mansur²

¹ArcelorMittal Monlevade, Av. Getúlio Vargas, 100, Centro Industrial, João Monlevade, MG, 35930-027.
e-mail: marcos.cantarino@arcelormittal.com.br

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG, 31270-901. e-mail: marcelo.mansur@demet.ufmg.br

RESUMO

Uma rota híbrida aplicada ao tratamento de lamas de aciaria LD foi avaliada neste trabalho para a remoção de zinco com o intuito de reutilizá-las no *blending* da sinterização. A rota consiste de fusão alcalina com NaOH para desestabilizar a ferrita de zinco presente na lama, seguida de lixiviação seletiva do zinco com solução de NaOH e, por fim, lavagem da lama tratada para remoção dos álcalis presentes. Para tal, utilizou-se a fração fina da lama de aciaria LD gerada pela ArcelorMittal Monlevade (MG), que possui teor inicial (em %m/m) de Zn, Fe e álcalis (K, Na + Ca) de 4,37, 50,65 e 4,23, respectivamente. Esta lama é classificada como resíduo classe II (Não Perigoso), segundo a norma NBR 10004:2004. Após caracterização química e mineralógica da lama, investigou-se o comportamento das principais variáveis operacionais das etapas de fusão (temperatura, tempo e razão NaOH/lama) e lixiviação (temperatura, tempo e concentração de NaOH). Verificou-se que a etapa de fusão afeta significativamente na eficiência do tratamento do resíduo na seguinte sequência das variáveis estudadas: temperatura > razão NaOH/lama > tempo de fusão. A perda de ferro presente originalmente na lama é mínima. Os álcalis, por sua vez, são satisfatoriamente removidos mediante lavagem da lama tratada com água. Conclui-se, portanto, que a rota estudada é eficaz na remoção de zinco e álcalis, permitindo a reutilização da lama tratada na sinterização com reaproveitamento total do ferro contido no resíduo, evitando, assim, a sua disposição em aterro apropriado.

PALAVRAS-CHAVE: lama de aciaria LD; fusão alcalina; lixiviação alcalina; zinco.

7. INTRODUÇÃO

Lamas de aciaria LD são resíduos sólidos gerados da produção de aço via convertedores LD e que são coletados nos sistemas de limpeza de gases da aciaria. As seguintes aplicações têm sido sugeridas para aproveitá-las (ArcelorMittal, 2009): (i) Uso como matriz na fabricação de cerâmicas; (ii) Retorno da fração grossa na produção de aço (como ferro metálico) após tratamento por separação física e ultrassom; (iii) Uso da fração grossa na produção de sinter após separação de espécies metálicas via processos físicos (separação magnética, jigue, hidrociclone, etc) e controle de qualidade da sucata metálica usada na aciaria LD visando garantir baixos teores de zinco; (iv) Reciclagem da lama no convertedor LD após briquetagem, em substituição ao minério de ferro usado como refrigerante no processo de produção de aço; (v) Reciclagem da lama fina na sinterização sob a forma de pelotas visando substituir o *sinter feed* da carga metálica; e, (vi) Uso da lama na sinterização, produzindo um *blend* com outros materiais que é destinado à produção de ferro-gusa líquido em altos-fornos. Neste caso, a baixa concentração de zinco no sinter é crucial para evitar a formação de uma crosta que pode impregnar a parede refratária do alto-forno (cascão), resultando em aumento no consumo de coque e diminuição da vida útil dos refratários (Esezobor e Balogun, 2006). Com exceção da primeira aplicação, as demais visam reutilizar o ferro total presente na lama, que se encontra em teores da ordem de 50% na fração grossa e 60% na fina (Cantarino, 2011), após remoção do zinco. É importante comentar que este encontra-se na lama sob a forma de óxido de zinco, ZnO, e ainda associado ao ferro como ferrita de zinco ou franklinita, ZnO.Fe₂O₃. A presença desta última espécie dificulta a separação ferro/zinco via processos físicos, como foi verificado por Bruckard *et al.* (2006) mediante separação magnética.

Processos pirometalúrgicos, por sua vez, baseiam-se na vaporização do zinco a temperaturas elevadas (entre 1200°C e 1500°C) na presença de aglomerantes e termoredutores a base de carbono. Para garantir o atendimento aos índices de emissão atmosférica estabelecidos pela legislação ambiental, tais rotas necessitam de sistemas de abatimento de poluição atmosférica, além de sistema para a captação do zinco. Além de pouco flexíveis, envolvem custos elevados de energia e maiores investimentos em equipamentos para o abatimento das emissões atmosféricas. Já no caso das rotas hidrometalúrgicas, a lixiviação das lamas com ácidos é pouco seletiva ao ferro, enquanto que a ferrita de zinco é refratária à lixiviação com NaOH. Assim, no presente trabalho, um tratamento híbrido aplicado à lama fina de aciaria LD (processo piro e hidrometalúrgico) foi avaliado, visando investigar o comportamento das principais variáveis operacionais das seguintes etapas: (i) fusão alcalina da lama a baixas temperaturas com NaOH para decompor termicamente a ferrita de zinco, seguida de (ii) lixiviação alcalina da lama fundida com NaOH para solubilizar seletivamente o zinco em detrimento do ferro. O intuito é que a lama isenta de zinco (e de álcalis, após a lavagem da lama tratada) possa ser destinada à produção de sinter. Com isto, espera-se obter um processo viável do ponto de vista técnico e que contribua para o reaproveitamento de resíduos que seriam inutilizados comercialmente.

8. METODOLOGIA

8.1. Preparação das amostras e caracterização da lama fina de aciaria LD

Amostras de lama fina geradas na aciaria LD da ArcelorMittal Monlevade (MG, Brasil) foram coletadas diretamente na unidade industrial, em dias diferentes, de acordo com a norma ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de resíduos sólidos. Estas foram retiradas diretamente dos classificadores, visando evitar a contaminação das amostras, secadas em estufa a 75°C por 4 dias (umidade = 28,4%), homogeneizadas, peneiradas em 1,63mm e quarteadas utilizando-se um quarteador marca Quantachrome Siewing Rifler, modelo SRR5. Com relação à sua composição elementar, realizou-se análise qualitativa elementar por Fluorescência de Raios X (marca Philips, modelo BW2400), e análise quantitativa elementar mediante abertura da amostra em água-régia e leitura dos teores metálicos por Espectrometria em Absorção Atômica (modelo AAnalyst 300,

marca Perkin Elmer). A identificação das fases presentes na lama foi realizada por Difração de Raios X (modelo PW1710, marca Phillips, radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem 1 s, intervalo de varredura 3° a $100^\circ 2\theta$).

8.2. Ensaio de fusão alcalina

Os seguintes parâmetros e níveis foram avaliados na etapa de fusão alcalina da lama: temperatura (150 a 750°C), tempo (1 a 5h), razão NaOH/lama (0,25 a 1,50p/p). As amostras fundidas foram lixiviadas mantendo-se constantes as seguintes condições: $T = 55^\circ\text{C}$, $t = 3,5$ h, $[\text{NaOH}] = 5\text{M}$ e relação sólido/líquido = 20g/mL. Para cada uma das variáveis avaliadas foram realizados 5 testes e 3 réplicas (somente nos pontos periféricos e central de cada sequência).

8.3. Ensaio de lixiviação alcalina

Para o estudo da etapa de lixiviação, foram fundidas 400g de lama nas seguintes condições: $T = 500^\circ\text{C}$, $t = 5\text{h}$, razão $\text{NaOH}/\text{lama} = 0,25$. Os ensaios de lixiviação foram realizados com 10g de lama fundida. Os seguintes parâmetros e níveis foram avaliados (réplicas somente nos pontos periféricos e central): temperatura (25 a 85°C), tempo (0,5 a 6,5h) e concentração de NaOH (1 a 7M). Nos ensaios, a razão sólido/líquido foi mantida constante em 30g/mL.

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a concentração de ferro com relação aos teores de zinco presentes na lama final após tratamento, adotou-se avaliar os efeitos das variáveis estudadas em função da razão em massa Fe/Zn .

9.1. Caracterização da lama fina de aciaria LD

A composição química elementar qualitativa da lama fina é mostrada na Tabela I. Os elementos químicos encontrados de forma majoritária foram ferro, zinco e oxigênio; este último indica que as fases metálicas se encontram sob a forma de óxidos, mais especificamente como ZnO (óxido de zinco), $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (franklinita), Fe_3O_4 e FeO , além de baixos teores de $\alpha\text{-Fe}$, fluorita, calcita, grafita e lepidocrocita, conforme mostrado na análise de difração (Figura 1). Metais como chumbo e cádmio não foram identificados, indicando que a lama apresenta baixa periculosidade. Segundo Cantarino (2011), a lama de aciaria LD estudada foi classificada como um resíduo classe II (Não Perigoso), conforme a norma ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos – Classificação. Já a composição química elementar quantitativa da lama fina é mostrada na Tabela II.

Tabela I: Composição química qualitativa da lama fina de aciaria LD.

Elementos majoritários	O, Fe, Zn
Elementos minoritários	Ca, Mn, Mg
Elementos traços	P, S, Si, K, Cl, Cr

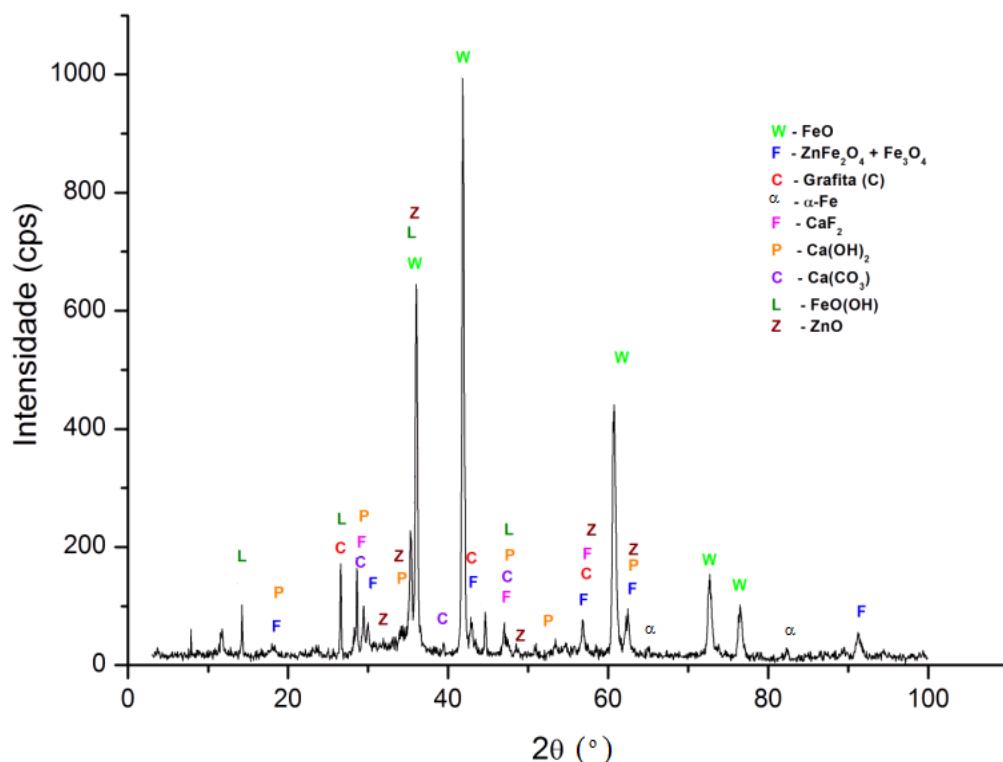


Figura 1: Difratoograma de Raios X da lama fina de aciaria LD.

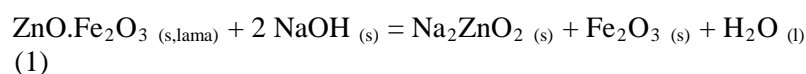
Tabela II: Composição química elementar quantitativa da lama fina de aciaria LD (% m/m).

Elemento	Fe	Zn	Ca	Mg	Cd	Si	Pb	Na	C	K	Cr
Teor (%)	50,65	4,37	4,18	1,12	1,49	0,27	0,068	0,045	0,023	0,0044	<0,02

De acordo com os valores mostrados na Tabela II, a razão percentual em massa Fe/Zn na lama fina original é de 11,6. Cálcio e magnésio foram as demais espécies encontradas em maior proporção na lama, corroborando as análises de fluorescência (Tabela I). Teores de chumbo, cádmio e cromo também foram observados. Comparando-se com resíduos de despoeiramento de fornos elétricos a arco (24,9% Zn, 12,8% Fe, 2,3% Pb, 0,3% Cd e 0,1% Cr, segundo Xia e Pickles, 1999), a lama fina avaliada neste estudo possui composição química mais favorável ao reuso em operações de reciclagem interna em processos siderúrgicos (face aos maiores teores de ferro), sendo, ainda, de mais fácil tratamento (face aos menores teores de contaminantes).

9.2. Ensaio de fusão alcalina

O efeito da temperatura de fusão é mostrado na Figura 2. Observou-se a existência de um máximo entre 300-450°C para a concentração de ferro frente ao zinco na lama (Fe/Zn ≈ 200). Em ensaios realizados por Youcai e Stanforth (2000), a desestabilização da ferrita de zinco por fusão com NaOH obedece a reação (1) e atinge o equilíbrio entre 400-550°C, faixa de temperatura na qual se obteve a maior remoção de zinco:



O máximo na curva Fe/Zn encontrado no presente estudo indica, porém, que o rendimento da reação (1) é limitado pela temperatura, sendo máximo em temperaturas próximas ao ponto de fusão do NaOH (318°C) até aproximadamente 500-550°C. Em temperaturas a partir de 600°C tem-

se favorecida a formação de ferritas de zinco, daí a diminuição na razão Fe/Zn mostrada na Figura 2. Segundo [Kolta et al. \(1980\)](#) e [Xia e Pickles \(1999\)](#), a formação de ferrita de zinco ocorre em temperaturas a partir de 600°C, corroborando o resultado encontrado no presente trabalho. Tem-se portanto que, do ponto de vista econômico, temperaturas superiores a 450°C não devem ser utilizadas para tratar a lama fina de aciaria LD.

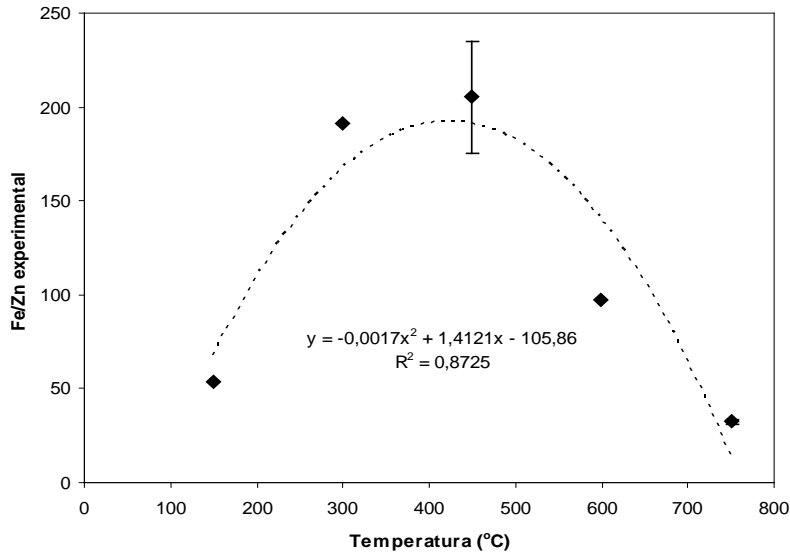


Figura 2: Efeito da temperatura de fusão da lama fina de aciaria LD com relação à razão Fe/Zn (NaOH/lama = 0,75; t = 3h).

O efeito do tempo de fusão é mostrado na Figura 3. A expectativa de comportamento é que maiores tempos promovam uma maior desestabilização da ferrita de zinco até que um ponto de máximo seja atingido; tal desestabilização resulta diretamente no aumento da extração de zinco na lixiviação, o que implica que na lama fina tratada se obtenha um maior teor de ferro frente ao zinco. Verificou-se um ligeiro aumento na concentração de ferro frente ao zinco, de 180 para 230 em 5 horas de operação, não tendo sido atingida uma condição de estabilidade, logo é possível que se obtenham maiores razões Fe/Zn caso se aumente o tempo de fusão.

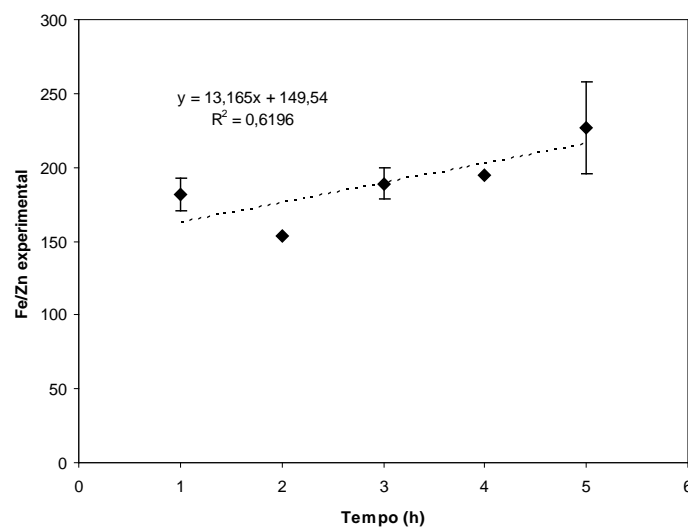


Figura 3: Efeito do tempo de fusão da lama fina de aciaria LD com relação à razão Fe/Zn (NaOH/lama = 0,75; T = 450°C).

O efeito da razão NaOH/lama na fusão é mostrado na Figura 4. De acordo com Xia e Pickles (1999) e Youcai e Stanforth (2000), maiores razões NaOH/lama na fusão promovem um maior ataque à estrutura da ferrita de zinco, como mostrado na reação (1), favorecendo, pois, à desestabilização da mesma. Isto implica em maior extração de zinco na lixiviação. Logo maiores teores de ferro em relação ao zinco na lama tratada são esperados, como se verifica na Figura 3, em que a relação Fe/Zn aumentou linearmente à medida que a relação NaOH/lama foi aumentada.

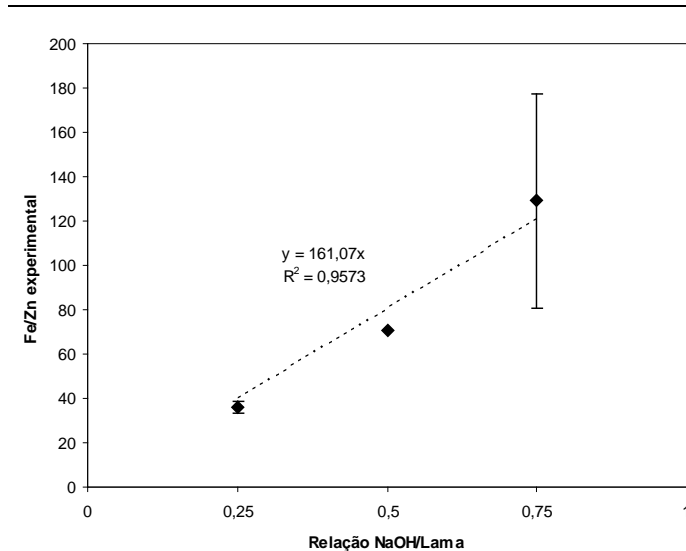


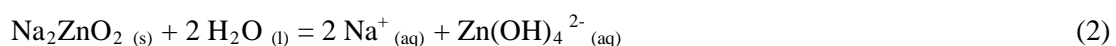
Figura 4: Efeito da razão NaOH/lama na fusão da lama fina de aciaria LD com relação à razão Fe/Zn (T = 450°C; t = 3 h).

Dividindo-se, a título de ilustração, os pontos de máximo e de mínimo na razão Fe/Zn encontrada para cada variável estudada, tem-se: 6,4 para a temperatura, 3,6 para a razão NaOH/lama e 1,5 para o tempo. Portanto, pode-se afirmar para as faixas operacionais investigadas na fusão que as variáveis mais significativas foram: temperatura > razão NaOH/lama > tempo.

9.3. Ensaios de lixiviação alcalina

O efeito das variáveis temperatura e tempo na etapa de lixiviação da lama fina fundida foi tido como insignificante para as faixas operacionais avaliadas. Em todos os ensaios, a razão Fe/Zn oscilou entre 45-55, sem demonstrar nenhuma tendência de comportamento. Conforme analisado por Youcai e Stanforth (2000), o aumento da temperatura na lixiviação de pó de forno elétrico a arco também resultou em aumento relativamente pequeno na lixiviação de zinco e de ferro. Logo lixiviar tais resíduos em temperaturas muito elevadas não traz benefícios relevantes frente ao gasto energético. Mordogan *et al.* (1999) também não observaram efeito significativo na lixiviação do pó de forno elétrico entre 0,5 e 3 horas. Assim, com base nestes resultados, parece ser mais viável lixiviar a lama na temperatura ambiente por período de até 30 minutos.

O efeito da concentração de NaOH é mostrado na Figura 5. Esperava-se que maiores concentrações de NaOH resultassem em maiores extrações de zinco, conseqüentemente maiores razões Fe/Zn na lama tratada, como foi observado por Youcai e Stanforth (2000) na lixiviação do pó do forno elétrico a arco. Porém, obteve-se uma diminuição relativamente pequena na razão Fe/Zn de 45 para 30 com o aumento da concentração de NaOH de 1 para 3M, permanecendo neste patamar até em torno de 7M de NaOH. Uma possível explicação para este comportamento está na análise das seguintes reações (Lee e Piron, 1998):



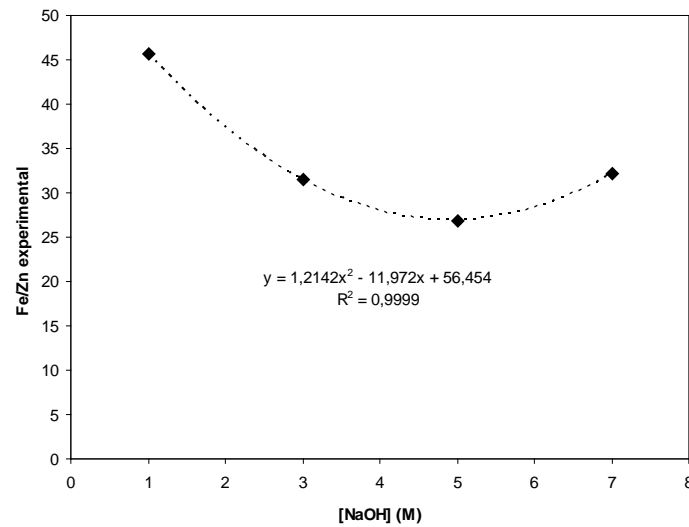


Figura 5: Efeito da concentração de NaOH na lixiviação da lama fina fundida com relação à razão Fe/Zn (T = 55°C; t = 3,5 h; relação líquido/sólido ≈ 30mL/g).

Na lama fundida com NaOH, o zinco se encontra como Na_2ZnO_2 (decorrente da fusão da ferrita de zinco) e ZnO. Já na fase aquosa, maiores concentrações de NaOH implicam em maiores concentrações dos íons OH^- e também de Na^+ , o que favorece o deslocamento do equilíbrio da reação (2) para a esquerda e o da reação (3) para a direita. Esta última acarreta na formação de mais $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, favorecendo ainda mais o deslocamento da reação (2) para a esquerda, o que aumenta a expectativa de formação de Na_2ZnO_2 sólido. Assim, é possível que a razão Fe/Zn na lama diminua com o aumento na concentração de NaOH na lixiviação, como observado experimentalmente. Quando são analisadas as recuperações de zinco no licor de lixiviação separadamente, também foi obtido um máximo de recuperação de zinco no licor com o aumento da concentração de NaOH (variando entre 8% com 1M de NaOH até 50% com 7M de NaOH), corroborando com os resultados obtidos por Youcai e Stanforth (2000).

Considerando-se a relevância comparativa nas variáveis estudadas, observa-se, com base nos resultados obtidos, que a etapa de fusão é mais significativa no que tange à concentração de ferro na lama frente ao zinco.

10. CONCLUSÕES

Uma rota híbrida foi avaliada na remoção seletiva de zinco frente ao ferro sendo aplicada no tratamento da lama fina de aciaria LD visando sua reutilização no *sinter* para fabricação de aço. As seguintes conclusões foram obtidas:

- A lama fina de aciaria LD contém 50,65% de ferro e 4,37% de zinco, predominantemente nas formas de ZnO, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ e FeO. Outras espécies encontram-se presentes em menores proporções, como cálcio, manganês, silício, dentre outras. A razão em massa Fe/Zn na lama fina situa-se em 11,6 e a razão Fe/álcalis (Na+Ca+K) na faixa de 12, valores insuficientes para impedir sua reutilização sem tratamento;
- Na etapa de fusão alcalina da lama, a seguinte ordem de significância foi encontrada para as variáveis operacionais avaliadas: temperatura > razão NaOH/lama > tempo;
- A etapa de lixiviação mostrou-se de menor significância comparativamente à etapa de fusão no que tange ao tratamento da lama de aciaria LD, porém esta é bastante seletiva ao zinco frente ao ferro (a lixiviação média de ferro foi inferior a 0,1%).

Uma vez retirado o zinco, os álcalis presentes na lama tratada podem ser facilmente removidos mediante lavagem da lama tratada com água.

11. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Demanda Universal 01/2010, Processo TEC APQ 02197-10) pelo apoio financeiro, assim como ao CNPq, CAPES e ArcelorMittal.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ArcelorMittal. Usos de lama de aciaria. Relatório interno. Belo Horizonte, MG, 2009.

Bruckard, W.J., Davey, K.J., Woodcock, J.T. Characterisation of Australian electric arc furnace (EAF) dusts and the application of simple physical separation techniques to upgrade them. Green Processing, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p.43-48, 2006.

Cantarino, M.V. Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD. Dissertação de Mestrado. UFMG, 97p., 2011.

Esezobor, D.E., Balogun, S.A. Zinc accumulation during recycling of iron oxides wastes in the blast furnaces. Ironmaking and Steelmaking, 33, p.419-425, 2006.

Kolta, G.A., El-Tawil, S.Z., Ibrahim, A.A., Felix, N.S. Kinetics and mechanism of zinc ferrite formation. Thermochimica Acta, 36:3, p.359-366, 1980.

Lee, H.S., Piron, D.L. Kinetics of alkaline leaching of roasted zinc concentrate. Chemical Engineering Communication, 164:1, p.1-12, 1998.

Mordogan, H., Çiçek, T., Isik, A. Caustic soda leach of electric arc furnace dust. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 23:3, p.199-208, 1999.

Xia, D.K., Pickles, C.A. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. Canadian Metallurgical Quarterly, 38:3, p.175-186, 1999.

Youcai, Z., Stanforth, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. Journal of Hazardous Materials, B80, p.223-240, 2000.