

DECOMPOSIÇÃO DA FRANKLINITA VISANDO À REMOÇÃO DE ZINCO PRESENTE NA LAMA FINA DE ACIARIA LD

SILVA, E.A.O.¹, RODRIGUES, M.V.², VILLEGAS, E.A.³, MANSUR, M.B.⁴

¹Universidade Federal de Minas Gerais. emanuel.aos@outlook.com

²Universidade Federal de Minas Gerais. marceladvr@gmail.com

³Universidade Federal de Minas Gerais. auza@demet.ufmg.br

⁴Universidade Federal de Minas Gerais. marcelo.mansur@demet.ufmg.br

RESUMO

O presente trabalho teve como intuito avaliar a remoção do zinco presente na lama fina de aciaria LD, de forma que este rejeito possa vir a ser passível de ser reaproveitado no processo de produção de aço. O zinco encontra-se na lama em teores entre 1-5% em massa, sendo que valores em torno de 70% deste metal está sob a forma de franklinita, espécie do grupo dos espinélios que é refratária a lixiviações alcalinas. Por esta razão, é necessário calcinar a lama com NaOH para promover a decomposição da franklinita e, em seguida, submetê-la a etapa de lixiviação com NaOH. O efeito do tempo e da temperatura foi avaliado na etapa de calcinação. Observou-se que a reação de decomposição ocorre em até 1 hora, sendo favorecida em temperaturas intermediárias (300-400^oC) e desfavorecida acima deste patamar.

PALAVRAS-CHAVE: lama de aciaria; zinco; franklinita; tratamento de resíduo siderúrgico.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate the removal of zinc present in the fine fraction of the basic oxygen furnace sludge, in order to reuse this waste in the production process of steel. Zinc is found in the sludge in concentrations around 1-5 wt%, and nearby 70% of this metal occurs as franklinite, a spinel phase which is refractory to alkaline leaching. For this reason, it is necessary to calcine the sludge with NaOH in order to decompose the franklinite and, then, submit it to the leaching step with NaOH. The effect of time and temperature in the calcination step was evaluated. It was observed that the decomposition reaction occurs within 1 hour, being favored at intermediate temperatures (300-400^oC) and disfavored above this level.

KEYWORDS: basic oxygen furnace sludge; zinc; franklinite; steelmaking waste treatment.

1. INTRODUÇÃO

A lama de aciaria LD é um resíduo gerado no convertedor LD e captado no sistema de limpeza de gases. A quantidade de lama gerada é relativamente elevada, em torno de 20 a 30kg de lama por tonelada de aço bruto produzido (Ma *et al.*, 2012; Cantarino *et al.*, 2012a; Singh & Raju, 2011). Segundo Cantarino *et al.* (2012a), a lama é classificada como resíduo classe II-A, não inerte e não perigoso, conforme a norma NBR 10004:2004, sendo necessária sua disposição em aterros especiais. Sua composição típica é mostrada na Tabela I, de onde se observa que o teor de ferro é elevado, normalmente superior a 50% em massa. Com base nestas informações, i.e., quantidade elevada de resíduo gerada, alto teor de ferro e baixa periculosidade, vislumbra-se a necessidade de se encontrar formas alternativas para reutilizá-la, evitando, assim, custos com sua disposição. O teor de ferro torna a lama uma matéria prima em potencial para a produção de aço, podendo ser utilizada na produção de sinter ou até diretamente nos alto-fornos após pelotamento, já que sua granulometria é normalmente fina, (37 μ m) (Cantarino, 2011). Porém, um complicador para este reuso reside na alta concentração de zinco, que varia em torno de 1 a 5%, em média. A acumulação de zinco no alto-forno favorece sua impregnação na parede do refratário formando um “cascão” que ocasiona diversos transtornos para a produção do aço, logo faz-se necessário um tratamento preliminar da lama de aciaria LD para diminuir o teor de zinco ao mínimo possível.

Tabela I. Composição percentual média em massa da lama fina de aciaria LD (Cantarino, 2011; Trung *et al.*, 2011; Vieira *et al.*, 2007; Su *et al.*, 2004; Kelebek *et al.*, 2004).

Elemento	Composição		
Zn	2,4%	±	1,4%
Fe	55,4%	±	10,8%
Ca	7,2%	±	3,4%
Mg	1,4%	±	0,6%
C	1,3%	±	0,3%
Mn	0,7%	±	0,1%
Si	0,6%	±	0,2%
Pb	0,4%	±	0,4%
Ti	0,3%	±	0,4%
Al	0,1%	±	0,0%
Na	0,1%	±	0,1%
K	0,0%	±	0,1%
Cr	0,0%	±	0,0%

O zinco encontra-se na lama sob as formas de zincita (ZnO) e franklinita (ZnO.Fe₂O₃). O teor da última espécie normalmente prevalece frente à primeira, a depender das condições operacionais. Para a remoção de zinco da lama de aciaria LD, métodos pirometalúrgicos podem ser usados. Estes consistem na vaporização do zinco, logo requerem a utilização de equipamentos especiais para trabalhar em altas temperaturas e envolvem elevados custos energéticos (Ma *et al.*, 2012; Pickles, 2007; Xia & Pickles, 1999). Métodos hidrometalúrgicos também podem ser usados. A lixiviação seletiva do zinco frente ao ferro é maior em soluções alcalinas que em soluções ácidas, mas a operação é pouco eficiente devido à refratariedade da franklinita. Assim, a utilização de um método híbrido para remover o zinco da lama fina de aciaria LD vem sendo objeto de estudo nos últimos anos (Cantarino *et al.*, 2012a,b, Cantarino, 2011; Youcai & Stanforth, 2000a; Youcai & Stanforth, 2000b, Xia & Pickles, 1999). O processo consiste em uma etapa pirometalúrgica a baixas temperaturas, na

qual é realizada a calcinação alcalina da lama na presença de NaOH visando a conversão da franklinita em zincita, seguida de uma lixiviação seletiva frente ao ferro, utilizando-se uma solução de NaOH 1M (pH em torno de 13,7).

No presente estudo foi mostrado quais as formas mais eficientes de se remover o zinco presente na lama fina de aciaria LD, uma vez que a maior parte deste se encontra sob a forma de uma espécie que não pode ser removida utilizando as técnicas tradicionais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras de lama fina de aciaria LD

Amostras de lama fina de aciaria LD geradas pela ArcelorMittal (João Monlevade - MG) foram coletadas seguindo a norma NBR 10007:2004. Inicialmente as amostras foram submetidas a um processo de secagem. Para tal, a lama foi disposta em tabuleiros de alumínio que foram colocados no interior de uma estufa de secagem (marca Fanem, modelo 315 Se) a cerca de 80°C. Em intervalos de 2 em 2h a lama foi pesada em uma balança (marca Bel Engineering, modelo Mark 100 Classe II) até que não houvesse alteração de massa, de forma a remover toda a matéria volátil (supondo ser umidade) da lama. Em seguida, após resfriamento da lama em dessecador, essa foi submetida a um processo de amostragem a fim de garantir uma melhor representatividade das amostras. Assim, a lama foi alimentada a um divisor tipo Jones (modelo n^o 10, 16 grelhas) e o procedimento repetido até a obtenção de amostras com cerca de 10g, que foram acondicionadas em sacos plásticos lacrados.

2.2. Determinação da composição química da lama fina de aciaria LD

Para a determinação da composição elementar da lama, pesou-se 0,1g da amostra seca em uma balança de precisão com quatro casas decimais (marca Mettler Toledo, modelo AG 245), a qual foi digerida utilizando-se 30mL de ácido nítrico (65%, marca Synth). Em seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e completado o volume com água deionizada. Amostras desta solução foram diluídas e encaminhadas para análise utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 300).

2.3. Ensaios de lixiviação de zinco com NaOH na lama não calcinada

Foram realizados preliminarmente testes para verificar a eficiência da remoção de zinco da lama de aciaria LD não calcinada. O ensaio consistiu em lavar uma dada quantidade de lama (5g) que foi disposta em um funil passando-se diferentes volumes de solução de NaOH de concentrações distintas (100, 200, 300, 500 e 1000ml). Para a realização deste ensaio foram preparadas duas soluções com concentrações diferentes da NaOH, uma com 0,05M (pH = 13,1) e outra com 0,1M (pH = 13,5). Para tal utilizou-se um funil de Büchner de 12cm de diâmetro que possuía em seu interior um papel de filtro circular com a maioria dos poros em torno de 14µm. O funil foi acoplado a um kitasato de 2000ml, o qual estava conectado a uma bomba de vácuo (marca Fabbe, modelo 141).

Com o intuito de determinar a quantidade inicial de franklinita presente na lama fina de aciaria Quatro amostras foram lixiviadas em solução de NaOH 1M (pH = 13,8) com o auxílio de um shaker (marca New Brunswick Scientific, modelo Annova44) e outras quatro foram analisadas sem nenhum pré tratamento de remoção de zinco. As amostras da lama empregadas não foram

submetidas a processo de calcinação alcalina. Assim, partindo-se do pressuposto de que a franklinita não é solubilizada em pH's elevados (Cantarino *et al.*, 2012a,b; Cantarino, 2011; Langová *et al.*, 2008; Leclerc *et al.*, 2003; Youcai & Stanforth, 2000a,b), tem-se que o zinco não lixiviado na lama encontra-se associado à franklinita.

No caso específico das análises de zinco por absorção atômica, as amostras foram digeridas em ácido nítrico em procedimento de abertura de amostras análogo ao descrito no tópico 2.2 e a solução resultante foi diluída em 20x. As análises foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de catodo oco de zinco, queimador na posição paralela ao feixe de luz, chama de ar-acetileno e comprimento de onda de 213,9nm.

2.4. Ensaio de calcinação alcalina da lama de aciaria LD

Ensaio de calcinação alcalina foram realizados visando quantificar o efeito do tempo e da temperatura na remoção de zinco presente na lama fina de aciaria LD. Para tal, adicionou-se, em cadinhos de porcelana, 10g de lama e 5mL de solução NaOH 12,5M (relação NaOH/lama = 0,25). Os cadinhos foram levados a uma mufla (marca Lavoisier, modelo 402D), na qual permaneceram por 1, 2, 3 e 4h, em temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C.

As amostras recém-calcinadas foram retiradas dos cadinhos com auxílio de uma espátula e pulverizadas utilizando-se gral e pistilo. Em seguida, as amostras foram lixiviadas em solução de NaOH 1M (pH = 13,8) utilizando-se um shaker (marca New Brunswick Scientific, modelo Annova44). Antes de serem submetidas à análise de zinco por absorção atômica, as amostras finais de lama foram lavadas com 3 litros de água destilada para remover qualquer quantidade remanescente de NaOH e enviadas a uma estufa de secagem (marca Fanem, modelo 315 Se) a cerca de 80°C por 12h e digeridas em ácido nítrico em procedimento de abertura de amostras análogo ao descrito no tópico 2.2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição química da lama de aciaria LD

A lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo possuía uma quantidade elevada de umidade, aproximadamente 30% em massa. Este valor corrobora o valor encontrado por Cantarino (2011), para outra amostra de lama, na qual se obteve também valores próximos a 30% de umidade. De fato, a elevada umidade decorre do sistema de lavagem à úmido dos gases, ficando a água aderida às partículas da lama de granulometria fina (em média 37µm).

A composição da lama fina de aciaria LD utilizada no presente trabalho é mostrada na Tabela II. Observa-se que esta possui 61,2% de ferro e 2,4% de zinco, valores que concordam com as médias obtidas a partir de diversos trabalhos que utilizaram lamas também retiradas de sistemas de limpeza a úmido dos gases de exaustão do convertedor LD (vide Tabela I). Os teores dos demais elementos são comparativamente baixos, principalmente nos elementos mais tóxicos, como é o caso de chumbo e cromo, o que facilita o reuso do resíduo.

Tabela II. Composição da lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo.

Elemento	Composição
Zn	2,4%
Fe	61,2%
Ca	3,9%
Mg	1,0%
Mn	0,8%
Si	0,7%
Pb	0,2%
Na	0,1%
K	0,0%
Cr	0,0%

3.2. Remoção de zinco presente na lama fina de aciaria LD

Observa-se, com base nos resultados mostrados na Figura 1, que a remoção de zinco utilizando-se uma lavagem da lama sem calcinação é mesmo ineficiente. De fato, a variação no teor inicial de zinco contido no resíduo inexpressiva, independentemente da concentração de NaOH e do volume de solução utilizado.

As amostras lixiviadas sem nenhum tratamento térmico prévio apresentaram uma remoção de $30,5(\pm 2,5)\%$ de zinco. Logo, com base neste resultado, tem-se que aproximadamente 70% do zinco presente na lama fina usada no estudo está sob a forma de franklinita. Este resultado corrobora com estudos prévios de determinação indireta da franklinita empregando-se diferentes metodologias e diferentes amostras de lama, nos quais foram encontrados teores de franklinita iguais a 70% (Kelebek *et al.*, 2004) e 60% (Cantarino *et al.*, 2012b). Independentemente da metodologia usada, tem-se que mais de 50% do zinco encontra-se sob uma forma química refratária à lixiviação alcalina, o que reforça a necessidade da decomposição térmica da franklinita.

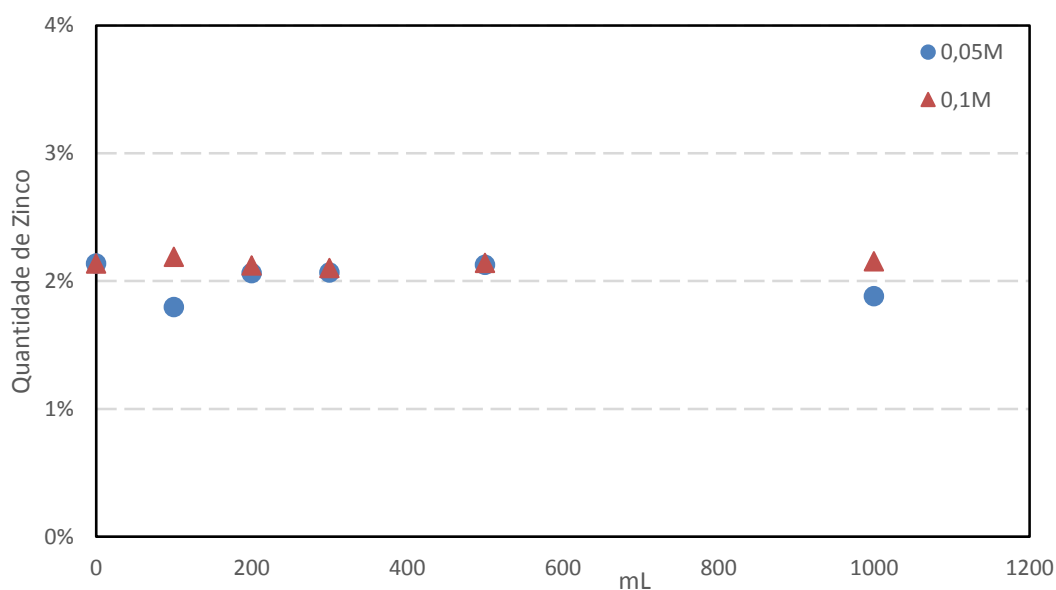


Figura 1. Teor percentual de zinco na lama fina de aciaria LD não calcinada após lavagem com soluções de NaOH em diferentes volumes e concentrações.

A calcinação alcalina da lama foi investigada variando-se o tempo ($1 \leq t \leq 4\text{h}$) e a temperatura ($300 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$). Os resultados encontram-se mostrados na Figura 2. Observou-se que a decomposição da franklinita foi mais eficiente (remoção de zinco de 40-45%) em $t = 1\text{h}$ e $T = 300\text{-}400^\circ\text{C}$. Ao contrário, a eficiência do processo diminuiu para 20% com o aumento conjunto do tempo e da temperatura (acima de 500°C), sugerindo a formação da franklinita em elevadas temperaturas e maiores tempos de contato no interior da mufla.

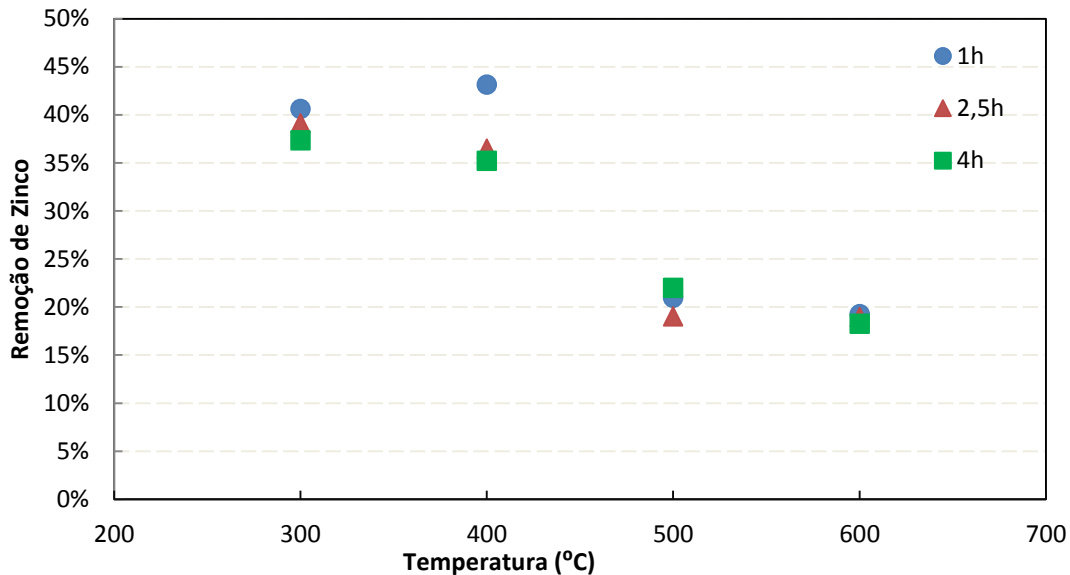


Figura 2. Efeito do tempo e temperatura na remoção de zinco da lama fina de aciaria LD calcinada com NaOH (relação NaOH/lama = 0,25; lixiviação por 2h em solução de NaOH 1M).

Comportamento semelhante foi encontrado em estudos anteriores. Youcai & Stanforth (2000a) verificaram que o máximo de recuperação de zinco a partir de pós de aciaria elétrica ocorre em temperaturas em torno de 500°C . Já Cantarino *et al.* (2012a), empregando lama de aciaria LD,

obtiveram as maiores remoções de zinco em temperaturas por volta de $300\text{ a }400^\circ\text{C}$, tal qual observado no presente trabalho, com significativa diminuição na eficiência do processo em temperaturas acima de 500°C . Portanto, é preciso avaliar o efeito combinado das variáveis de processo envolvidas com o intuito de maximizar a remoção de zinco presente no resíduo.

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões foram obtidas com base nos resultados do presente trabalho:

- O teor de zinco presente na lama de aciaria LD sob a forma de franklinita é aproximadamente 70%;
- Nas condições operacionais estudadas verificou-se que a remoção de zinco é ineficiente quando se utiliza a lama não calcinada, independentemente da quantidade de NaOH testada;
- A calcinação alcalina da lama favorece à remoção de zinco em decorrência da decomposição da franklinita. Porém, esta decomposição é desfavorecida quando elevadas temperaturas são utilizadas (acima de 400°C). A formação de franklinita também é desfavorecida pelo aumento no tempo de calcinação. Assim, é possível avaliar se a remoção de zinco é favorecida trabalhando-se em tempos inferiores a 1h de calcinação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CAPES, CNPq, INCT-AQUA pelo apoio à pesquisa e a *ArcelorMittal* por ter cedido amostras da lama de aciaria LD para estudo.

6. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Norma Brasileira, p.71, 2004.

ABNT NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos. Norma Brasileira, p. 21, 2004.

CANTARINO, M.V. Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, p.97, 2011.

CANTARINO, M.V., CARVALHO FILHO, C., MANSUR, M.B. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. *Hydrometallurgy*, v.111-112, p.124-128, 2012a.

CANTARINO, M.V., COTTA, L.C.V.S., MANSUR, M.B. Avaliação de rota híbrida aplicada à remoção seletiva de zinco contido na lama de aciaria LD. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v.9, n.1, p. 37-41, 2012b.

KELEBEK, S., YORUK, S., DAVIS, B. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching. *Minerals Engineering*, v.17, p.285–291, 2004.

LANGOVÁ, S., LEŠKO, J., MATÝSEK, D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, p.1-4, 2008.

LECLERC, N., MEUX, E., LECUIRE, J-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, v.70, p.175–183, 2003.

MA, N-Y., ATKINSON, M., NEALE, K. In-process separation of zinc from BOF off-gas cleaning system solid wastes. AIST, 2012.

PICKLES, C.A. Thermodynamic analysis of the selective reduction of electric arc furnace dust by hydrogen. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 46, n.2, p.125-138, 2007.

SINGH, A.K.P., RAJU, M.T. Recycling of Basic Oxygen Furnace (BOF) Sludge in Iron and Steel Works. *Int. J. Environmental Technology and Management*, v.14, p.19-32, 2011.

SU, F., LAMPINEN, H-O., ROBINSON, R. Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing. *ISIJ International*, v.44, n.4, p.770–776, 2004.

TRUNG, Z.H., KUKURUGYA, F., TAKACOVA, Z., ORAC, D., LAUBERTOVA, M., MISKUFOVA, A., HAVLIK, T. Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v.192, p.1100-1107, 2011.

VIEIRA, C.M.F., INTORNE, S.C., VERNILLI Jr, F., MONTEIRO, S.N. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. *Revista Matéria*, v.12, n.2, p.269 – 275, 2007.

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.

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, 2000a.

YOUCAI, Z., STANFORTH, R. Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. *Minerals Engineering*, v.13, n.13, p.1417-1421, 2000b.