João Rodrigo Gouvea Guimarães
Jonas de Mello Oliveira
Lívia Bueno Lima

Tratamento de Poeiras de Aciaria Elétrica

Trabalho apresentado como avaliação da disciplina PMT 2414 - Processos Metalúrgicos II

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP

Profª. Drª. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo
2011

Lista de Tabelas

Tabela 1 Variação da composição química da poeira de aciaria elétrica na fabricação de aços carbono e aços inoxidáveis. 10

Tabela 2 Composição química da carga e dos produtos obtidos em um forno Waelz (%)..... 12

Tabela 3 Composição dos produtos oriundos do forno de soleira rotativa 17

Tabela 4 Composição da poeira obtida pelo processo proposto pela Kawasaki Steel..... 25

Tabela 5 Composição do ferro gusa e da escória produzidos pelo processo Kawasaki Steel 25

Tabela 6 Várias rotas hidrometalúrgicas para o tratamento de PAE 26

Lista de Figuras

Figura 2-1 Fluxograma da produção de aço em duas etapas metalúrgicas [1]. 2

Figura 2-2 Esquema do funcionamento de um conversor Bessemer [2]. .. 3

Figura 2-3 Seção de um conversor LD, mostrando a posição da lança injetora de oxigênio, refratários e carcaça metálica [2]. 5

Figura 2-4 Esquema de funcionamento de um forno elétrico a arco [3]. ... 7

Figura 2-5 Evolução da produção mundial de aço por forno elétrico a arco [5]. 8

Figura 3-1 Esquema do processo Waelz (1 estágio) 11

Figura 3-2 Esquema do processo Waelz (2 estágios) 14

Figura 3-3 Forno de soleira rotativa INMETCO 17

Figura 3-4 Esquema do processo Flame Reactor 19

Figura 3-5 Esquema do processo Sirosmelt 20

Figura 3-6 Esquema do processo Enviroplas 22

Figura 3-7 Esquema do processo Pro-Tech 23

Figura 3-8 Esquema do processo Kawasaki Steel 24

Figura 3-9 Fluxograma do processo ZINCEX modificado..... 28

Figura 3-10 Esquema do processo EZINEX 29

Sumário

1 Introdução 1
2 Revisão Bibliográfica 1
2.1 Produção de aço – Aciaria convencional 1
2.2 Poeira de aciaria elétrica 8
3 Processos para o tratamento de poeiras 10
3.1 Processos pirometalúrgicos que não envolvem a fusão da carga e que visam a obtenção de Zn e/ou ZnO 11
3.1.1 Processo Waelz (1 estágio) 11
3.1.2 Processo Waelz (2 estágios) 14
3.1.3 Processo ZTT Ferrolime 15
3.1.4 Processo CFB (Leito fluidizado circulante) 15
3.1.5 Processo IRRS (Sistema de redução rotativo inclinado) 15
3.1.6 Processo INMETCO 16
3.1.7 Processo Toho Zinc 18
3.2 Processos pirometalúrgicos que envolvem a fusão da carga e visam a obtenção de Zn e/ou ZnO 18
3.2.1 Processo Flame Reactor 18
3.2.2 Processo Sirosmelt 19
3.2.3 Processo Laclede Steel 20
3.2.4 Processo Enviroscience MetWool 21
3.2.5 Processo Enviroplas 21
3.2.6 Processo Pro-Tech 22
3.2.7 Processo AISI-DOE 23
3.2.8 Processo STAR/Kawasaki Steel 24
3.2.9 Processo TECNORED 26
3.3 Processos hidrometalúrgicos para o tratamento da PAE 26
3.4 Outros processos 30
3.4.1 Reciclagem da PAE ao forno elétrico a arco 30
3.4.2 Processos de inertização 31
3.4.3 Utilização da PAE pela indústria de fertilizantes 31
4 Considerações finais 31
5 Referências 33

1 Introdução

A produção de aço pode ser feita tanto em aciarias elétricas como também a oxigênio. Seja qual for o tipo de processo usado, há sempre uma grande formação de poeira que é coletada pelo sistema limpeza de gases. Conforme aumenta a quantidade de aço galvanizado na indústria, o teor de zinco contido nessa poeira deverá aumentar. Em alguns casos, a poeira pode conter uma quantidade significativa de chumbo, cádmio e cromo hexavalente, cuja deposição em aterros poderia contaminar lençóis freáticos. Para evitar essas contaminações e para cumprir as legislações ambientais cada vez mais restritivas quanto à deposição de resíduos, além de diminuir o desperdício de elementos que podem ter valor econômico é que se desenvolveram os processos de tratamentos de poeiras de aciarias elétricas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de aço – Aciaria convencional

O aço é produzido, basicamente, em duas etapas, ou seja, antes de virar aço, o minério de ferro passa por dois processos metalúrgicos distintos. O primeiro processo é a transformação de minério de ferro em ferro gusa em alto forno, o gusa é utilizado para produção de aço e de ferro fundido. O segundo processo, é a conversão do gusa em aço, em forno siderúrgico, chamado de aciaria [1].

Durante a aciaria é que o gusa sofre fusão e que o aço líquido é produzido e tratado, para posteriormente ser solidificado.

A figura 2-1 mostra de forma simplificada a produção de aço através de duas etapas metalúrgicas.

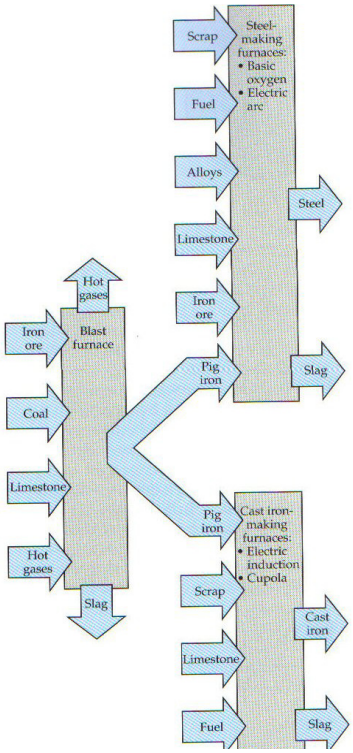

Figura 2-1 Fluxograma da produção de aço em duas etapas metalúrgicas [1].

O processo de produção de aço é designado pelo tipo de forno siderúrgico utilizado e pela natureza da escória formada. Na aciaria convencional, o tipo de forno mais moderno é o conversore a oxigênio, já na aciaria elétrica, é o forno a arco elétrico. Outros dois tipos de fornos, o conversor Bessemer e conversor de soleira aberta foram muito utilizados, mas que hoje estão obsoletos, e fora de uso[1, 2].

- Conversor Bessemer:

  O conversor é carregado com gusa líquido a temperatura de 1300 a 1400ºC, e a operação consiste na injeção de ar sob pressão pela parte inferior do conversor, por meio de ventaneiras, com o intuito de que o ar atravesse o banho de gusa, combinando-se com o ferro e formando FeO, que por sua vez combina-se com impurezas, carregando-as para a escória -rica em SiO_2 e MnO- ou formando gás (CO) que é eliminado pelo topo do

conversor. A figura abaixo mostra o esquema de um conversor Bessemer [2]

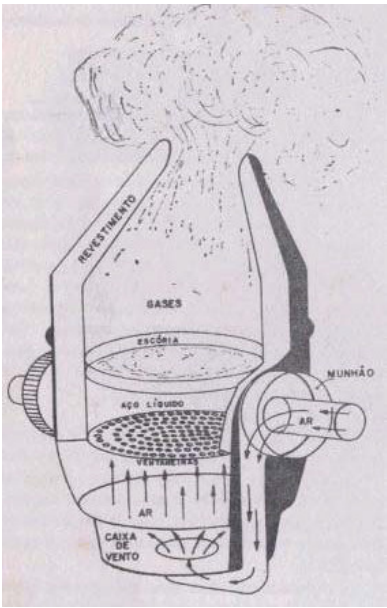

Figura 2-2 Esquema do funcionamento de um conversor Bessemer [2].

- Conversor a oxigênio ou Conversor LD

A dificuldade de se encontrar oxigênio puro em grandes quantidades limitou o uso do conversor Bessemer, e somente na década de 50, após o desenvolvimento de instalações para produção de oxigênio é que os conversores a oxigênio foram efetivamente utilizados na produção de aço. Hoje, mais de 50% de todo o aço produzido no mundo é fabricado num conversor LD. As vantagens da utilização desse tipo de forno são a rapidez na transformação de gusa em aço, o baixo custo e a possibilidade de se reaproveitar a sucata de aço gerada na própria usina. Um conversor LD pode produzir até cerca de 300 ton de aço por hora[1].

Na fabricação de aço em conversor a oxigênio os insumos utilizados são: oxigênio puro (cerca de 99,5% de pureza, podendo conter pequenas

quantidade de argônio e um máximo de 0,005% de nitrogênio) que deve ser inserido ao processo em alta velocidade para ser capaz de penetrar a camada de escoria; gusa líquido; sucata de aço interna ou externa, sendo que no caso da sucata externa há riscos de contaminação da corrida; escorificantes (cal ou fluorita) e ferro-ligas [2] a injeção de oxigênio é direcionada para a superfície do banho, tendo que atravessar a escória para atingir a superfície do gusa, e essa região de contato entre o gusa e o oxigênio é chamada de zona de impacto. As reações que ocorrem na zona de impacto são muito intensas, e a temperatura pode atingir cerca de 3000ºC, facilitando ainda mais a oxidação do gusa liquido. Como o oxigênio utilizado no sopro é puro a contaminação por nitrogênio pode ser desprezada. [3]

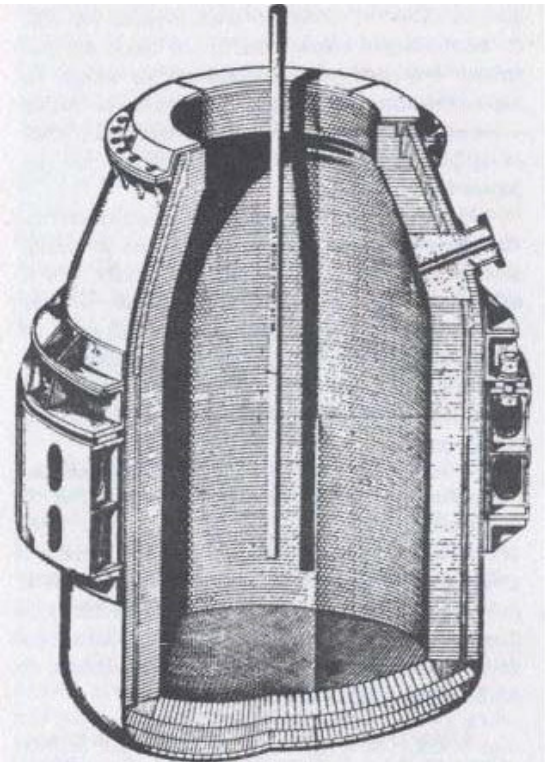

Figura 2-3 Seção de um conversor LD, mostrando a posição da lança injetora de oxigênio, refratários e carcaça metálica [2].

- Forno elétrico a arco

É responsável pela fusão da carga metálica, que inclui além do gusa, grande quantidade de sucata e ferro-ligas[4]. O forno é constituído por uma carcaça de aço com revestimento refratário, que pode ser ácido (sílica), ou básico (dolomita ou Magnesita), dependendo da carga que será processada no forno[3]. Os 3 eletrodos responsáveis pela formação do arco elétrico, juntamente com a carga metálica, são de grafite,e juntos são capazes de aquecer e fundir toda a carga metálica. A figura abaixo mostra o esquema de funcionamento de uma forno elétrico a arco.

Durante o processo de fusão ocorrem reações químicas de oxidação e desoxidação, e de dessulfuração [3, 4].

O forno elétrico a arco apresenta vantagens sobre o conversor a oxigênio por possibilitar maior precisão no controle da temperatura e da quantidade de oxigênio no forno, já que é mais fácil controlar o fluxo elétrico do que o fluxo gasoso. Outra vantagem do forno elétrico a arco é a utilização de grandes quantidades de sucata, comparado a quantidade de sucata que é utilizada em outros processos. A sucata que entra no forno elétrico a arco é cuidadosamente analisada e separada, pra que não haja contaminação da corrida, e dessa forma é possível prever com certa precisão qual será a composição do aço obtido ao final do processo, refletindo o controle que é possível atingir quando se produz aço através de fornos elétricos a arco[1, 3].

O processo a arco elétrico é mais caro do que os processos a oxigênio ou em fornos abertos, e por isso sempre foi mais utilizado na fabricação de aços de alta qualidade. Entretanto, com o aprimoramento do processo, hoje já é viável sua utilização para produção comercial de aço baixo e médio carbono[1].

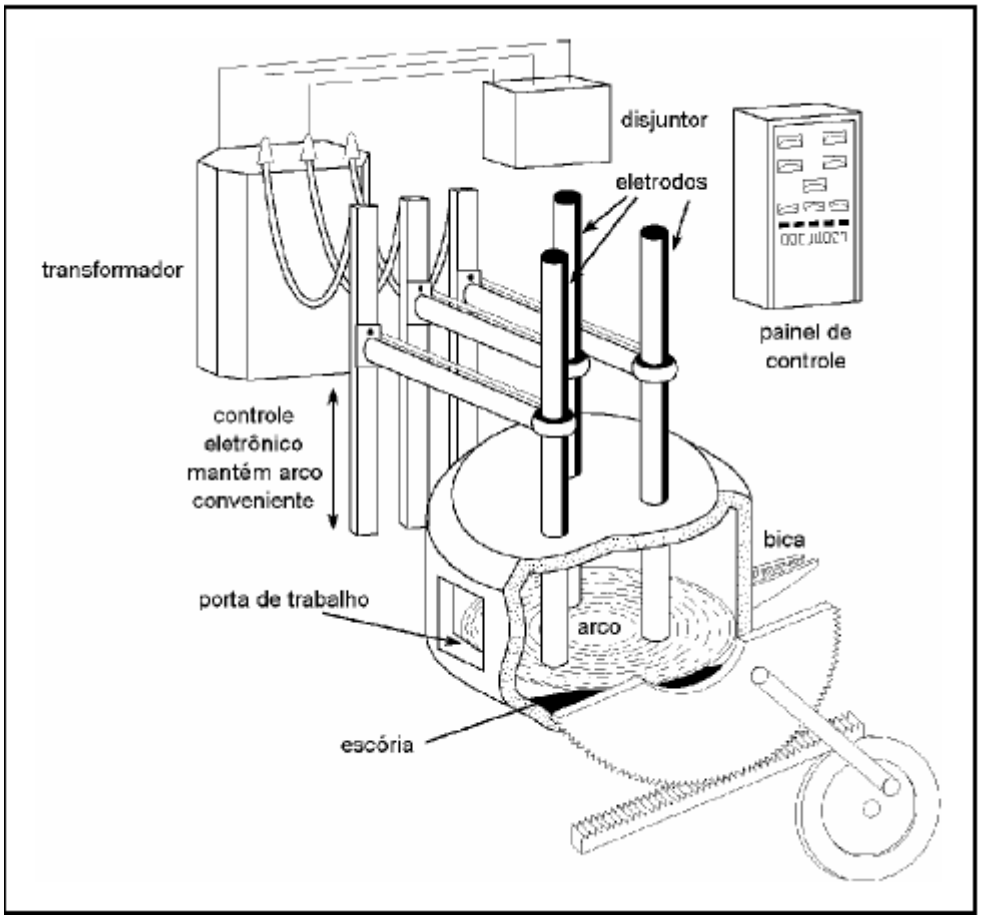

Figura 2-4 Esquema de funcionamento de um forno elétrico a arco [3].

Nos anos 70 a produção de aço por forno elétrico a arco era de cerca de 14%, em 2003 a produção já havia atingido 34%. A evolução da produção mundial de aço via forno elétrico a arco, de 2000 a 2008, pode ser vista na figura abaixo.

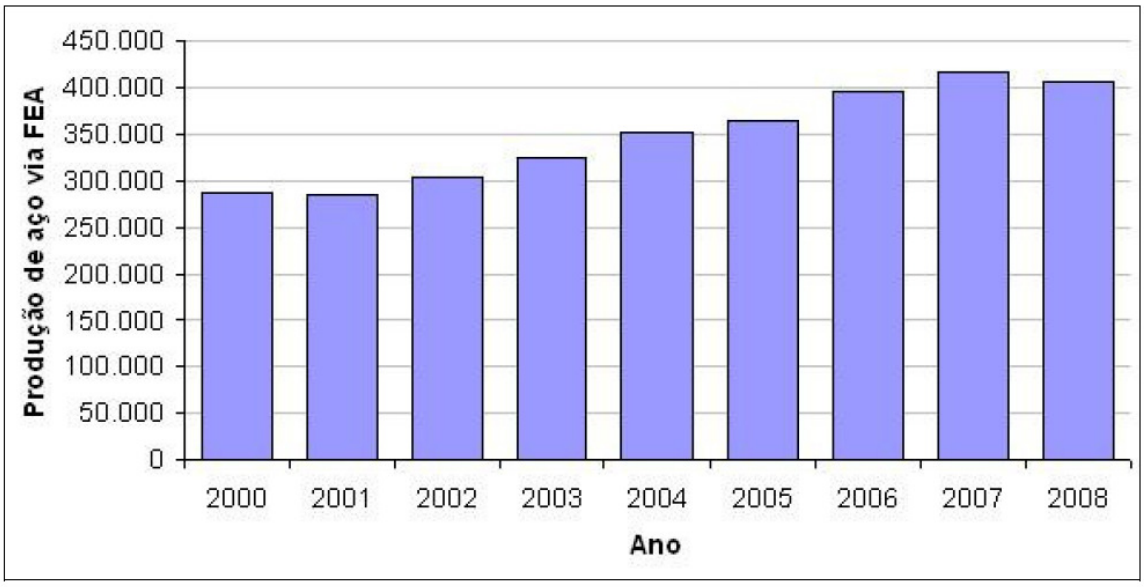

Figura 2-5 Evolução da produção mundial de aço por forno elétrico a arco [5].

2.2 Poeira de aciaria elétrica

A poeira de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo gerado na fabricação de aço pelo processo de forno elétrico a arco. A PAE é composta por óxidos metálicos, como ZnO, $ZnFe_2O_4$, Fe_2O_3, Cr_2O_3 e PbO, dependendo da quantidade e do tipo de sucata e carga metálica utilizada no processo. A poeira é classificada pela EPA e pela NBR 10004/2004 [6] como resíduo perigoso, e sendo assim deve ser gerenciado pelas siderúrgicas de forma a atender as exigências ambientais, geralmente o resíduo é disposto em aterros de resíduos perigosos, para que não haja contaminação de lençóis freáticos e danos sérios ao meio ambiente, o que eleva o custo da produção [5, 7]. Em 2008 cerca de 30,7% da produção mundial de aço foi através de forno elétrico a arco, e em países como a Noruega, Croácia, Uruguai e Venezuela, todo o aço produzido é por esse processo. Com o crescimento da produção via forno elétrico a arco, há também o aumento da geração de resíduo particulado, fazendo com que as leis ambientais se tornem mais rigorosas, aumentando ainda mais o custo de

descarte do resíduo, além de diminuir a área destinada a aterros. Sendo assim, as indústrias produtoras de aço incentivam o desenvolvimento de técnicas que transformem o resíduo em um subproduto do processo [5].

A coleta da PAE é feita por sistemas de despoeiramento de aciarias que produzem aço através de forno elétrico a arco, através de precipitadores eletrostáticos, filtros de manga e lavagem de gases [5].

Há diversas teorias para a formação de poeira durante a fabricação do aço, variando entre a ejeção de partículas do metal liquido causada pela reação do oxigênio com o CO da superfície do banho, a ação de bolhas de CO que após serem ejetadas explodem formando a poeira.

A principal causa da formação de PAE é a ejeção de partículas de metal líquido, causado pela reação entre o oxigênio e o CO presente na superfície do banho metálico. A poeira é formada pela ação de bolhas de CO, que após serem ejetadas, devido a formação de óxido ao redor da gota, que é puxada para o interior da própria bolha, levando a formação de poeira. A formação da poeira está diretamente ligada ao teor de carbono no metal líquido, sendo que no momento em que o teor de carbono é alto, e há pouca escória há maior formação de poeira. Outro mecanismo de formação de poeira é a vaporização de elementos com baixo ponto de ebulição, durante o último estágio do sopro. No interior do forno, pode ocorrer a seguinte reação entre o Zn e o Co_2:

$$Zn_{(g)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow ZnO_{(s)} + CO_{(g)}$$

Os fatores que colaboram para a formação da PAE na produção de aço, via forno elétrico a arco, são:

- Ejeção de gotas de metal líquido e de partículas da escória

- Arraste de materiais no momento em que são adicionados ao forno
- Vaporização de elementos com baixo ponto de ebulição (Pb, Zn, Cd.)

A poeira de aciaria não tem uma composição química definida. Sua composição varia com o tipo de carga utilizada no processo, e com o tipo e quantidade de aditivos inseridos. A tabela 1 apresenta as diferentes composições das poeiras de aciarias provenientes da fabricação de aços carbono e inoxidáveis [5].

Tabela 1 Variação da composição química da poeira de aciaria elétrica na fabricação de aços carbono e aços inoxidáveis.

Elementos	PAE de aços carbono (%)	PAE de aços inoxidáveis (%)
Fe_{total}	24,9 - 46,9	22,2 - 35,9
Zn	11,1 - 26,9	1,77 - 6,22
Pb	1,09 - 3,81	0,23 - 0,78
Cd	0,03 - 0,15	0,006 - 1,79
Cr	0,06 - 0,58	2,01 - 10,1
Ni	0,01 - 0,12	0,15 - 3,34
Mo	0,02 - 0,88	0,37 - 1,46
Cu	0,06 - 2,32	0,09 - 1,26
F	0,01 - 0,88	1,36 - 4,83
Cl	0,51 - 2,36	0,47 - 1,17
Si	1,35 - 2,49	1,36 - 4,83
Mn	2,46 - 4,60	2,36 - 4,59
Mg	0,77 - 2,93	1,70 - 4,74
Ca	1,85 - 10,0	1,76 - 6,93
K	0,06 - 1,12	0,80 - 5,07
Na	0,29 - 2,31	0,47 - 4,60

3 Processos para o tratamento de poeiras

Os processos para o tratamento de PAE podem ser divididos entre pirometalúrgicos com ou sem fusão da carga e hidrometalúrgicos, ambos visando recuperar de alguns elementos de interesse (Zn, Pb, Cd, Cr, e Ni) [8].

Para o tratamento da PAE gerada durante a produção de aços carbono, existem oito processos que já trabalham em escala comercial. No caso de PAE geradas durante a produção de aços inoxidáveis, somente o processo INMETCO trabalha em escala comercial.

3.1 Processos pirometalúrgicos que não envolvem a fusão da carga e que visam a obtenção de Zn e/ou ZnO

3.1.1 Processo Waelz (1 estágio)

A tecnologia predominante utilizada para a recuperação do zinco contido na PAE é o processo Waelz. Ele surgiu na Alemanha antes de Primeira Guerra Mundial e hoje já trata mais de um milhão de toneladas de poeiras por ano na Europa, EUA e Japão.

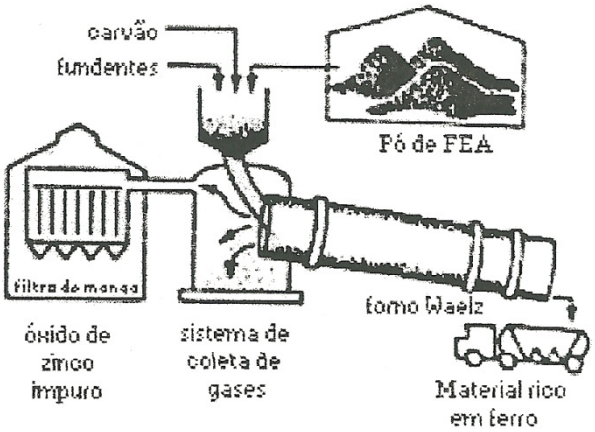

Figura 3-1 Esquema do processo Waelz (1 estágio)

Nesse processo, a PAE é misturada com carvão e fundentes (calcário e sílica) e segue para o forno Waelz (forno rotativo). Conforme a carga é aquecida e gira no forno ocorrem as seguintes etapas:

- a carga é seca e pré-aquecida;

- os haletos e álcalis são volatilizados;

- os óxidos são parcialmente reduzidos;

- os óxidos de Zn, Pb, Cd, são reduzidos e os elementos volatilizados sofrem oxidação logo acima da carga, sendo posteriormente coletados.

Dessa maneira, tanto a oxidação quanto a redução ocorrem ao mesmo tempo dentro do forno. Em alguns casos, além da energia obtida pela queima do carvão da mistura, adiciona-se um queimador a gás ou óleo na entrada do forno visando aumentar a quantidade de energia disponível para o processo. O processo de redução pode atingir temperaturas de 1200℃, e permanecer no forno por quatro horas. Como exemplo, um forno para processar 80.000 toneladas de poeira ao ano teria entre 50 a 60 metros de comprimento, 3,6 a 4,2 metros de diâmetro, funcionando entre uma e duas rotações por minuto.

Tabela 2 Composição química da carga e dos produtos obtidos em um forno Waelz (%)

	PAE	Óxido de Zn	Produto secundário
Zn	22 – 24	54 –56	0,2 – 0,4
Pb	4 – 5	9 – 11	0,1 – 0,2
Cd	0,03 – 0,1	0,1 – 0,2	-
Cu	0,2 – 0,4	0,03 – 0,04	0,3 – 0,5
Sn	0,2 – 0,3	0,2 – 0,4	0,1 – 0,2
As	0,04 – 0,08	0,01 – 0,02	0,05 – 0,1
S (total)	1,8 – 2,2	1,4 – 1,8	1,5 – 2,5
F	0,2 – 0,4	0,4 – 0,8	0,1 – 0,2
Cl	1,0 – 1,5	2 – 4	0,03 – 0,05
C	1,0 – 2,0	0,2 – 0,8	34 – 35
FeO	26 – 30	3 – 4	5 – 6
MnO	4 – 5	0,6 – 0,8	5 – 6
CaO	6 – 7	0,6 – 0,8	8 – 9
MgO	2,5 – 3,0	0,4 – 0,5	3 – 4
BaO	~ 0,01	~0,01	~0,1
Al_2O_3	0,4 – 0,6	0,1 – 0,15	2,5 – 3,5

SiO_2	3,0 – 3,5	0,5 – 0,7	35 – 37
Na_2O	1,5 – 1,9	2 – 2,5	1,2 – 1,6
K_2O	1,2 – 1,5	2 – 2,5	0,7 – 0,9
Umidade	9 - 11	0,1 – 0,2	-

O processo Waelz gera dois produtos comercializáveis: um óxido de zinco contendo chumbo e outros elementos halógenos, e um produto secundário que não é considerado tóxico. Esse produto secundário pode ser utilizado em pavimentação de estradas ou ser adicionado a conversores para formação de uma escória espumante. A tabela 2 mostra uma análise típica da carga e dos produtos de um forno Waelz.

A concentração de álcalis, haletos e metais não-ferrosos no óxido de zinco obtido no forno Waelz limita sua comercialização como matéria prima para a indústria do zinco. Geralmente, pelo menos os álcalis e os haletos são removidos por técnicas de calcinação ou briquetagem a quente, pois essas impurezas prejudicam a obtenção do zinco metálico tanto pelo processo Imperial Smelting quanto pelo processo eletrotérmico.

O processo Waelz permanecerá viável enquanto houver mercado para óxido de zinco relativamente impuro. Apesar de ser o processo mais usado para o tratamento das PAE, ele possui desvantagens, tais como formar incrustações no refratário, exige uma capacidade de 40.000 t/ano para ser viável economicamente e alto consumo de redutor. Porém, como vantagens ele possui uma preparação relativamente simples da carga e a utilização de carvões baratos.

3.1.2 Processo Waelz (2 estágios)

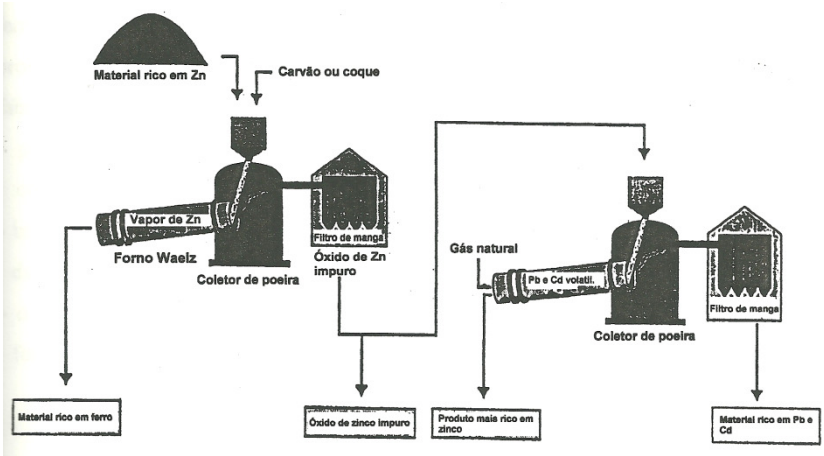

Figura 3-2 Esquema do processo Waelz (2 estágios)

O processo Waelz (2 estágios) possui algumas características que fazem com que se obtenha um produto final mais rico em zinco. Nesse processo, a mistura entre PAE, carvão e fundentes é carregada em um primeiro forno rotativo, onde se obtém como produto uma poeira rica em Zn e possuindo Pb, Cd e haletos como impurezas, além de um produto secundário rico em ferro que não é classificado como perigoso. A poeira é coletada pelo sistema de limpeza de gases do forno e segue para um segundo forno rotativo visando a obtenção de um óxido de zinco menos impuro.

No segundo forno, a poeira não é misturada com nenhum agente redutor ou fundente, e nenhuma reação de redução acontece. O forno é aquecido com um queimador até atingir temperaturas 700 – 1000°C, onde impurezas como Pb, Cl, F e Cd saem em grande quantidade nos gases, diminuindo sua concentração na poeira agora calcinada.

O forno Waelz é uma tecnologia bem estabelecida para o tratamento da PAE, e deve permanecer assim até que os processos emergentes demonstrem que são tecnicamente e economicamente melhores que ele.

3.1.3 Processo ZTT Ferrolime

O processo ZTT Ferrolime é um redesenho do processo IRRS que será descrito posteriormente. Nesse processo, a PAE é pelotizada e tratada em um forno rotativo usando coque ou carvão como redutores. O óxido de zinco obtido contém várias impurezas (Pb, Cd e haletos), sendo vendido para produtores de zinco que toleram tais impurezas. Obtém-se também um produto rico em ferro chamado “ferrolime”, que é um óxido de ferro parcialmente reduzido que é vendido ou retorna ao forno elétrico a arco.

3.1.4 Processo CFB (Leito fluidizado circulante)

Este processo foi desenvolvido para tratar PAE oriundas de processos de fabricação de aço que contenham baixos teores de zinco e chumbo. Utilizando um leito fluidizado, tais elementos são volatizados (p_{Zn} = 0,1 a 0,01 para temperatura de 1000°C), além de produzir um material secundário rico em ferro. Então os gases seguem para um sistema de limpeza e resfriamento, onde os óxidos de Zn e Pb são separados dos gases que retornam ao forno CFB após aquecimento.

Diferente do processo Waelz, onde a poeira inicial contém mais de 20% de Zn, no processo CFB a poeira inicial contém apenas 3% de Zn.

3.1.5 Processo IRRS (Sistema de redução rotativo inclinado)

Vários processos surgem como alterações do processo Waelz. No caso do processo IRRS, a diferença essencial é que ele possui instalações adicionais para a obtenção do zinco metálico.

A PAE é inicialmente misturada com finos de carvão e uma pequena quantidade de aglomerante. Então a mistura é pelotizada de maneira a se obter pelotas auto-redutoras que variam entre 9 – 12 mm de diâmetro. Essas pelotas verdes seguem para um forno rotativo em condições controladas de temperatura e atmosfera, onde elas serão aquecidas até 1150℃ para a extração da umidade, materiais voláteis e para que as reações de redução se desenvolvam. Acima dessa temperatura ocorreria fusão da superfície das pelotas, fazendo com que elas se aglomerassem.

Acima dos 900℃ a redução dos óxidos de Zn, Pb e Cd começa a ocorrer. Depois os elementos volatizados sofrem condensação e oxidação resultando em uma nova poeira com 62% de ZnO e 9% de PbO. Em seguida essa poeira é aglomerada na forma de pelotas auto-redutoras que serão carregadas em outro forno, onde os elementos voláteis seguem para processo Imperial Smelting resultando em um produto com 98,5% de Zn.

Esse processo engloba mais operações, por consequência tendo maior custo e complexidade, mas no final chega-se a um produto facilmente comercializável.

3.1.6 Processo INMETCO

No processo INMETCO, formam-se pelotas auto-redutoras de óxidos e um agente redutor carbonáceo, que são aquecidas a 1350℃ com uma alta taxa de aquecimento. Isso torna possível uma alta metalização do ferro e a remoção quase completa do Zn e do Pb contidos na PAE, tudo isso dentro de um período de 15 minutos. Além de produzir DRI (“direct reduced iron”), o processo também produz uma liga Fe-Cr que é posteriormente vendida para aciarias que produzem aços inoxidáveis. A redução dos óxidos ocorre em um forno de soleira rotativa, onde o leito é composto de uma camada de três pelotas que possuem no máximo 12mm de diâmetro, justamente para transpor problemas ocasionados durante o aquecimento das pelotas, ou seja, crepitação e perda de resistência devido ao possível inchamento das pelotas auto-redutoras. Devido ao uso de um

forno de soleira rotativa, não ocorre aglomeração das pelotas como acontece no forno Waelz.

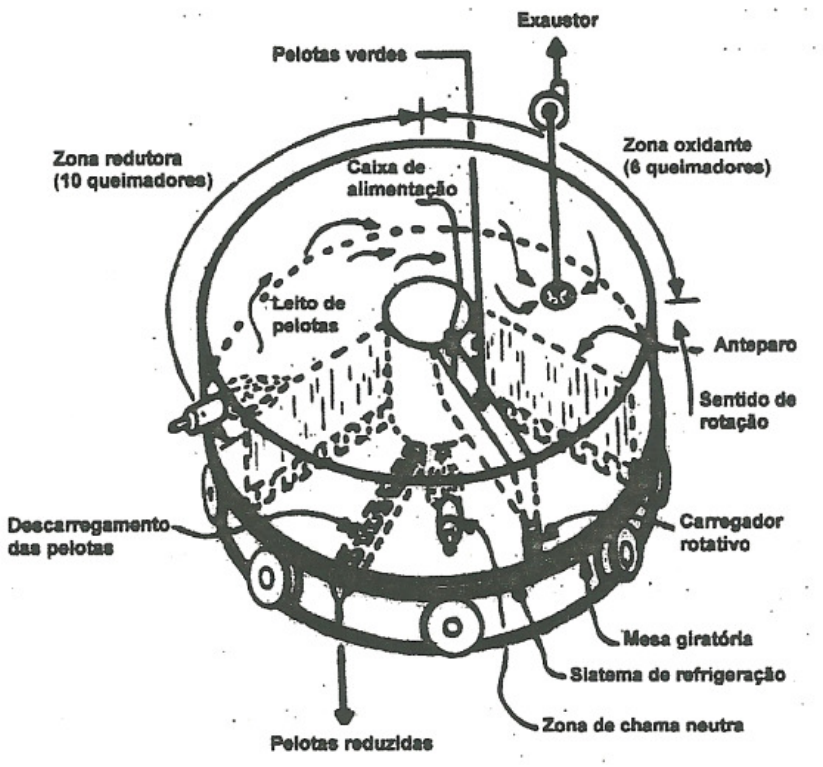

Figura 3-3 Forno de soleira rotativa INMETCO

Os metais voláteis são capturados pelo exaustor e seguem para separação, condensação e refino. Por sua vez, os metais reduzidos formam dois produtos P1 e P2. O produto P1 é logo em seguida levado para um forno de fusão, enquanto que o produto P2 é levado para o sistema de briquetagem e posteriormente ao forno de fusão.

Tabela 3 Composição dos produtos oriundos do forno de soleira rotativa

Produtos	$\%Fe_t$	$\%Fe_{met}$	%C	%S	%Zn	%Pb	%Na + K
P1	75,0	67,5	7,0	0,43	0,09	0,05	0,34
P2	80,1	72,1	1,5	0,39	0,04	0,06	0,36
Poeira	4,6	-	5,0	0,03	48,4	18,6	8,0

3.1.7 Processo Toho Zinc

Nesse processo o zinco é vaporizado em uma atmosfera muito redutora (processo eletrotérmico) e recuperado como óxido de zinco, enquanto o ferro contido na PAE é recuperado na forma metálica, sendo usado como carga do forno elétrico a arco. Para se obter um óxido de zinco com menores teores de Pb e Cd, a PAE sofre um processo de ustulação em um forno rotativo, ou seja, o cloro contido na PAE reage seletivamente com o Pb e o Cd. Os pesquisadores afirmam que é possível volatizar mais de 90% do chumbo e ainda impedir em muito a volatização do zinco empregando tal procedimento.

3.2 Processos pirometalúrgicos que envolvem a fusão da carga e visam a obtenção de Zn e/ou ZnO

3.2.1 Processo Flame Reactor

O processo Flame Reactor é o mostrado na figura 3-4. Ele pode ser dividido em duas partes: 1) o queimador e, 2) a cuba onde ocorrem as reações de redução principalmente dos óxidos de Zn, Pb e Cd sob a uma temperatura de trabalho que gira em torno de 1600°C. O queimador situa-se na parte superior da cuba onde ocorre injeção de gás natural e ar enriquecido em O_2. A injeção da PAE ocorre próxima à região da cuba, exatamente abaixo do queimador mediante o uso de um sistema pneumático. Os produtos obtidos consistem em um óxido de Zn impuro e uma escória rica em ferro que pode ser utilizada na pavimentação de rodovias. Esse processo torna-se viável tratando de 10.000 a 50.000 t/ano de PAE, de maneira que o processo se adéqua tanto ao tratamento na própria usina como em instalações regionais.

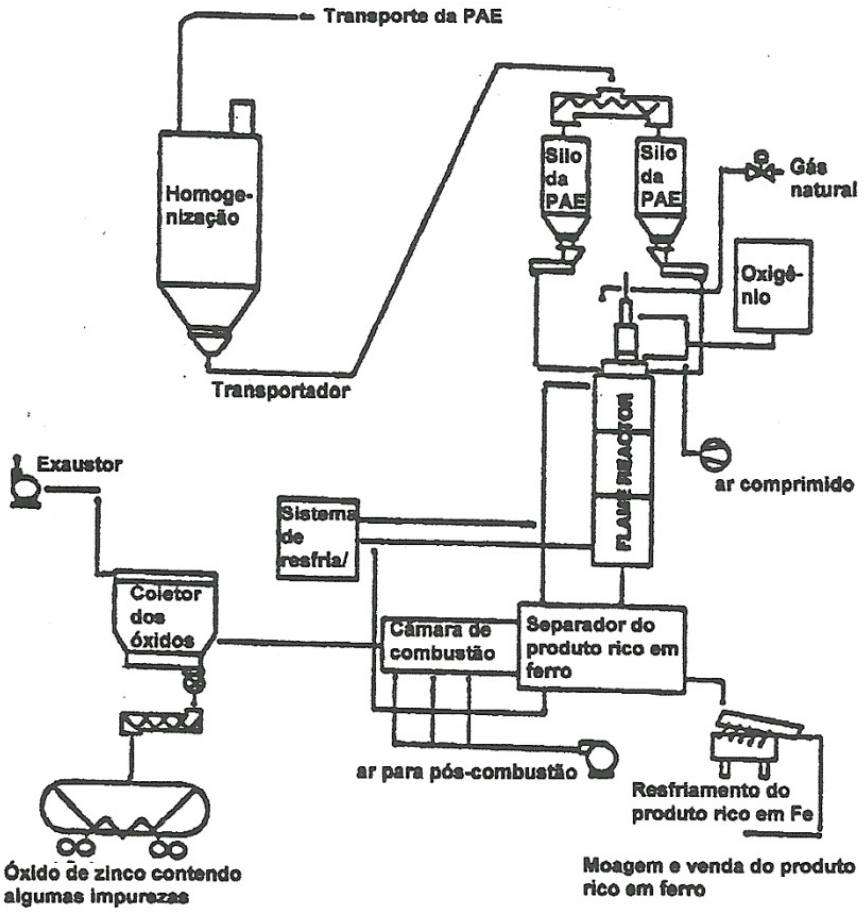

Figura 3-4 Esquema do processo Flame Reactor

As vantagens desse processo consistem em uma tecnologia já aprovada, um sistema simples de alimentação e a possibilidade de uso de vários tipos de combustíveis. Como desvantagens destacam-se a produção de um óxido de zinco com muitas impurezas e a não recuperação direta do ferro.

3.2.2 Processo Sirosmelt

O processo Sirosmelt é uma técnica de fusão-redução em que oxigênio, redutor e a PAE são injetados por meio de uma lança refrigerada em direção a uma escória a 1400℃, onde ocorrem as reações de redução. Em seguida os vapores de Zn, Cd e Pb sofrem oxidação logo acima da escória, sendo então coletados pelos filtros de manga. Os óxidos podem ser vendidos para produtores de zinco. Além disso, uma escória rica em ferro pode ser preparada para venda ou descarte. Como mostrado na figura x, a escória formada no primeiro forno é levada por meio de uma calha até o segundo forno, onde novamente é injetado

um redutor carbonáceo com o objetivo de reduzir os óxidos de zinco e chumbo contidos nessa escória. Após esse processamento é possível obter uma escória com 0,1% de Zn e 0,01% de Pb. Dois produtos ricos em óxido de zinco contendo chumbo são formados, um em cada forno, possuindo teores diferentes. Dependendo da exigência do mercado, pode ser necessária uma remoção dos elementos halógenos antes ou depois da obtenção do ZnO, para se controlar os teores de flúor e cloro quando se visa a recuperação de Zn. Como vantagens, esse processo pode utilizar matérias-primas de diferentes granulometrias e teores de umidade, outros resíduos contendo Zn e vários tipos de combustíveis.

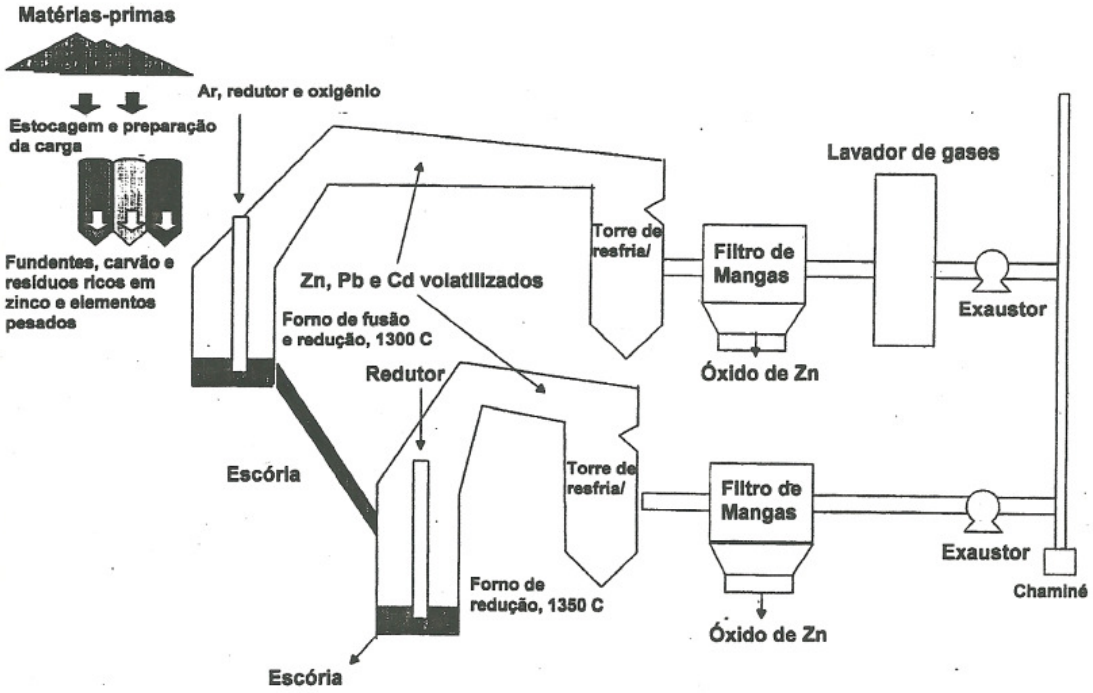

Figura 3-5 Esquema do processo Sirosmelt

Existe uma modificação neste processo, onde injeta-se uma quantidade maior de redutor no segundo forno com o objetivo de se produzir uma liga Fe-C.

3.2.3 Processo Laclede Steel

Trata-se de um processo a plasma, criado como uma modificação do processo ELKEM que caiu em desuso. O processo consiste em misturar a PAE

junto com um redutor carbonáceo, injetando essa mistura na região onde se forma o plasma. Assim ocorrem as reações de redução dos óxidos e os vapores de Zn/Pb/Cd são posteriormente condensados. Também é produzida uma escória rica em ferro que é apropriada para descarte em aterros ou na utilização em pavimentação de rodovias.

3.2.4 Processo Enviroscience MetWool

Baseia-se na mistura e briquetagem da PAE juntamente com outros resíduos e fundentes (sílica e CaO). Os briquetes passam por um processo de cura e são carregados em um forno de cuba juntamente com um redutor carbonáceo. Os produtos obtidos no forno são ferro gusa e uma escória pobre em ferro que segue para uma centrífuga, onde se obtém lã de vidro. Os gases do forno são captados por um sistema de limpeza, onde se obtém um produto contendo óxidos de Zn, Pb e Cd. Visando melhorar seus aspectos econômicos, estuda-se o uso de técnicas hidrometalúrgicas como mais uma possível etapa desse processo.

Como vantagens, poderia ser mencionado que esse processo suporta variações no teor de Zn contido na carga, sendo que os produtos obtidos da lã de vidro são aprovados pelo teste de lixiviação. De outro modo, são necessárias quantidades significativas de aditivos para a produção de lã de vidro.

3.2.5 Processo Enviroplas

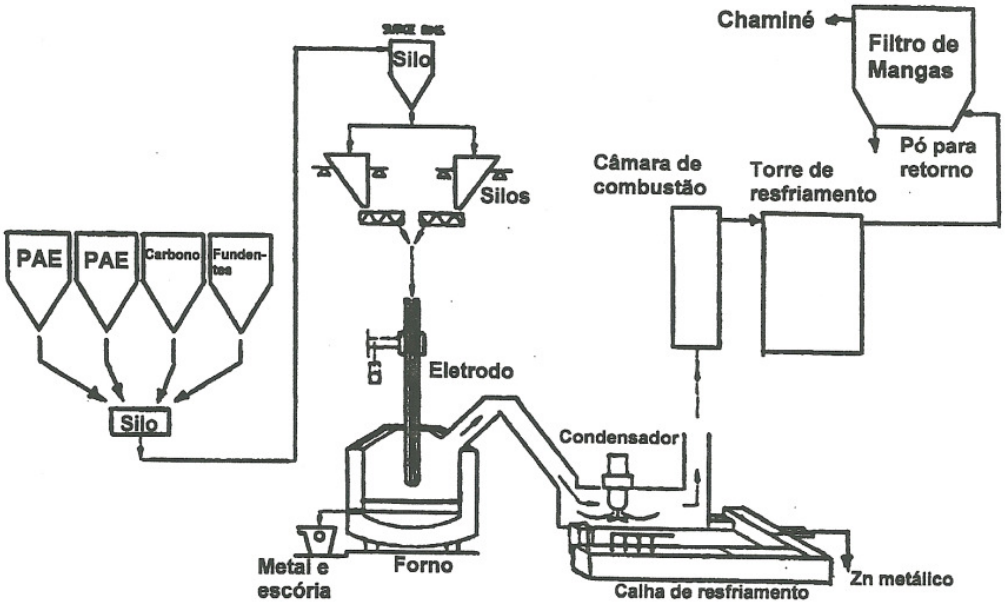

Figura 3-6 Esquema do processo Enviroplas

Trata-se de um processo ainda em fase piloto. Nele, a PAE é submetida a um processo de lavagem para a remoção dos elementos halógenos (Cl e F). Essa etapa é muito importante para o decorrer do processo devido à formação de uma borra causada pela presença desses elementos. O material proveniente da lavagem e um redutor carbonáceo são misturados, e então carregados por meio de um eletrodo oco de grafite até o interior do forno a plasma. Os elementos volatizados seguem então para um condensador Imperial Smelting.

Nesse processo é possível a obtenção de zinco metálico e uma escória não tóxica. Caso o condensador seja substituído por uma câmara de combustão, pode-se produzir óxido de zinco contendo chumbo.

3.2.6 Processo Pro-Tech

Trata-se de um processo que busca combinar o processo INMETCO com tecnologias de plasma para converter a PAE em produtos comercializáveis. A PAE, outros produtos ricos em Fe e carepa de laminação são pelotizados (pelotas de 10 a 13 mm de diâmetro) juntamente com um redutor carbonáceo. Depois são carregados em um forno de soleira rotativa, cujo produto é uma pelota composta por Fe/Fe_3C que pode ser reciclada ao forno elétrico a arco. Os óxidos de Zn, Pb e Cd são reduzidos, dando origem a um produto rico em Zn,

mas também com elementos indesejáveis (Pb, Cl e F). Esse produto é então misturado com um redutor e levado ao forno a plasma. Os vapores restantes são condensados formando um produto mais rico em zinco, bem como uma mistura salina (NaCl + KCl) que pode ser comercializada.

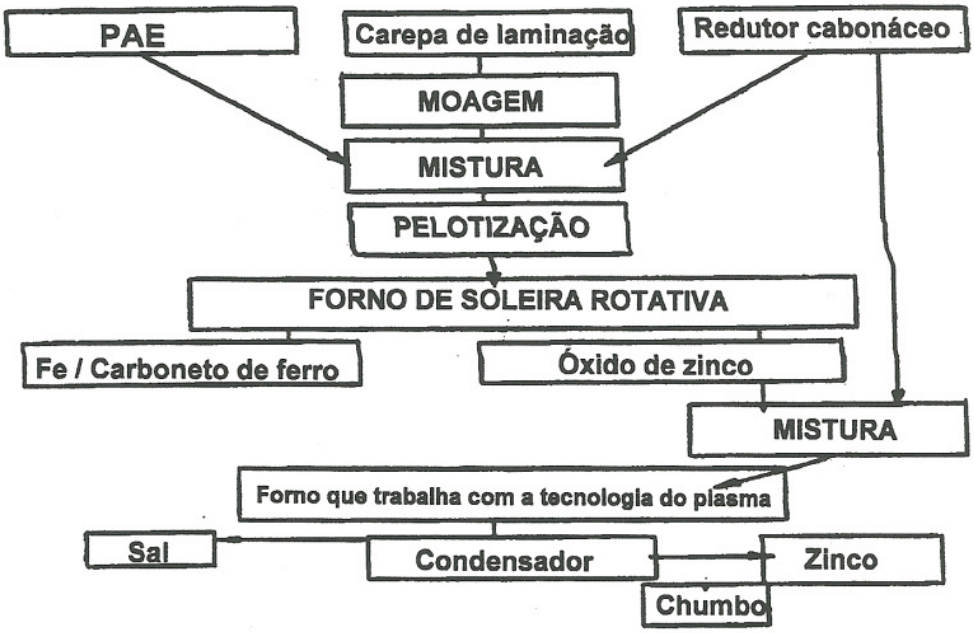

Figura 3-7 Esquema do processo Pro-Tech

A grande vantagem desse processo está na recuperação do ferro contido na carepa de laminação e na PAE, para uma futura utilização no forno elétrico a arco. Além disso, chega-se a um produto mais rico em Zn que em muitos outros processos. Uma de suas limitações é que ele só se torna competitivo para produções acima de 30.000 t/ano.

3.2.7 Processo AISI-DOE

Esse processo foi originalmente concebido para a produção de aço. Nele a carga consiste de finos de carvão e coque, pelotas de minério de ferro e briquetes de 25 mm composto de resíduos ricos em ferro utilizando um aglomerante, ou então micropelotas de 6,5 mm de diâmetro sem o uso de aglomerante. Os óxidos que compõem a ganga, oriundos dos resíduo, são os responsáveis pela geração de escória. Os materiais carbonáceos carregados ao

forno e o carbono presente no resíduo atuam como redutores e como combustíveis. Oxigênio é soprado por cima e por baixo e nitrogênio é injetado para agitar o metal líquido. As exigências energéticas para o processo são supridas por: 1) combustão do carbono a CO, sendo essa etapa classificada como combustão primária e, 2) combustão do carbono e H_2 à CO_2 e H_2O, sendo essa etapa classificada como pós-combustão.

3.2.8 Processo STAR/Kawasaki Steel

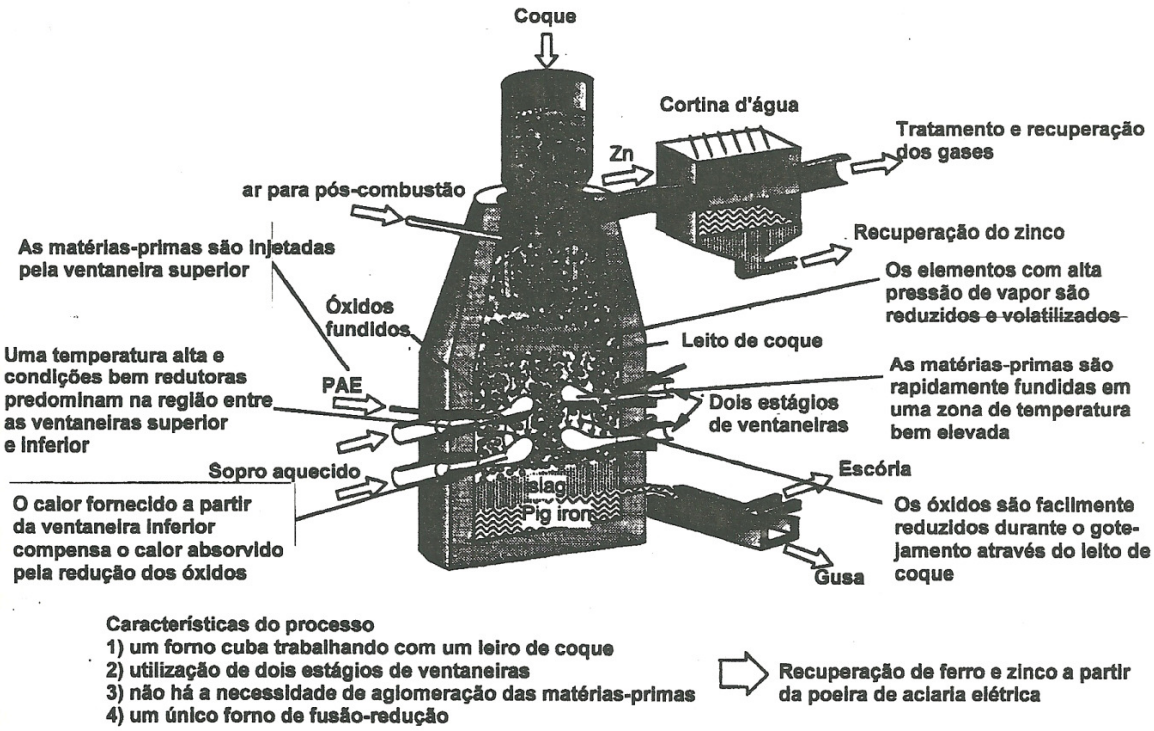

Figura 3-8 Esquema do processo Kawasaki Steel

A Kawasaki Steel desenvolveu um processo de fusão-redução para a reciclagem de poeiras geradas em conversores e lamas ricas em cromo (processo STAR). O processo é caracterizado por um forno de cuba que possui em seu interior um leito de coque, dois níveis de ventaneiras, a utilização direta das poeiras sem necessidade de aglomeração, um único forno de fusão-redução

e o uso de coque de baixa resistência mecânica. O metal líquido obtido contém 7,7 – 8,5% Cr, 1,4 – 1,8% Ni e 3,9 – 4,2% C, que pode ser retornado ao conversor.

Tabela 4 Composição da poeira obtida pelo processo proposto pela Kawasaki Steel

$\%Fe_t$	%Zn	%PB	%C	$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$	%Cão
1,71	60	6,2	2,27	2,93	1,14	1,75

Tabela 5 Composição do ferro gusa e da escória produzidos pelo processo Kawasaki Steel

Ferro gusa		Escória	
%C	4,2	%CaO	37
%Si	2,5	$\%SiO_2$	36
%Mn	1,7	$\%Al_2O_3$	15
%P	0,28	%MgO	6
%S	0,09	$\%Fe_t$	1,5
%Zn	0,005	%Zn	0,01
%Pb	0,001	%PB	0,001
%Cu	0,52	%Cu	0,01
%Cr	0,63	%Cr	0,12

Baseado nesse processo, a Kawasaki Steel aplicou o mesmo conceito para a recuperação de zinco e ferro contidos na PAE. A figura 3-8 mostra o conceito do processo de fusão-redução proposto para a reciclagem da PAE.

As tabelas 4 e 5 mostram a composição dos produtos obtidos pelo processo Kawasaki Steel. Deve ser destacado que este processo é o que mais se aproxima do ideal, ou seja, exibe poucas operações unitárias para se chegar aos produtos finais. Sua viabilidade foi confirmada mediante a construção de uma instalação piloto em 1996 com capacidade de 10t/dia.

3.2.9 Processo TECNORED

O processo compreende a redução e fusão de pelotas auto-redutoras de cura a frio, processadas em forno de geometria especial. As pelotas empregadas no processo são produzidas a partir de uma mistura de finos de minério de ferro ou de óxidos de ferro de outras origens, redutores (finos de carvão mineral e vegetal, biomassa ou finos de coque) e cal hidratada ou cimento Portland como aglomerantes. Uma característica importante é a formação de uma atmosfera redutora dentro das pelotas, que resulta em elevadas taxas de redução dos óxidos de ferro, independentemente da natureza da atmosfera presente no forno.

Esse processo também pode usar pelotas auto-redutoras compostas por PAE, tendo a grande vantagem de ser um processo apresentando uma boa taxa de produção e também a possibilidade de recuperação de ferro contido na PAE. Para tal finalidade, é necessário acoplar ao forno um sistema de coleta de óxidos de Zn e Pb.

3.3 Processos hidrometalúrgicos para o tratamento da PAE

Zinco e chumbo, dois dos principais constituintes da poeira de aciaria possuem natureza anfótera, podem agir tanto como ácido como base, assim é possível utilizar tanto soluções ácidas ou alcalinas para a extração desses elementos contidos na PAE, alguns desses processos com os agentes e problemas estão exemplificados na tabela 6.

Tabela 6 Várias rotas hidrometalúrgicas para o tratamento de PAE

Agente lixiviante	Descrição	Problemas encontrados
NaOH	Lixiviação do ZnO a 95°C seguido de processamento eletrolítico	Alto consumo de reagentes. Dificuldades na eletrólise. Resíduo oriundo da lixiviação contém quantidades apreciáveis de Pb e Cd.

H_2SO_4 pH 4-5	Lixiviação do ZnO seguida de purificação e eletrólise	Baixa recuperação de Zn. $PbSO_4$ contido no resíduo da lixiviação o torna muito tóxico.
H_2SO_4 pH 1-4	Dois estágios para a lixiviação de ZnO e $ZnFe_2O_4$ (atmosférico e sob pressão) seguida de purificação e eletrólise	Novamente o resíduo oriundo da lixiviação contém quantidades apreciáveis de $PbSO_4$
HCl	Lixiviação em pH<1. Precipitação do Fe na forma de óxidos. Zn extraído por eletrólise	O resíduo contém $PbCl_2$, o qual deve ser minimizado
$(NH_4)_2CO_3$	Lixiviação seguida de precipitação de $ZnCO_3$	Altas concentrações de PbCO3, no resíduo da lixiviação.

Em escala industrial, os principais processos de recuperação de poeira de aciaria são: ZINCEX modificado, EZINEX, MRT e REZEDA.

3.3.1 Processo Zincex Modificado

A PAE sofre lixiviação utilizando-se ácido sulfúrico na temperatura de 40°C para solubilizar os óxidos de Zn, Cd e haletos. Após a etapa de purificação o Cd é removido da solução rica em sulfato de zinco através da adição de zinco em pó. Zinco metálico de alta pureza é obtido a partir da eletrólise da solução rica em sulfato de zinco, sendo o ácido sulfúrico gerado recirculado à etapa de lixiviação.

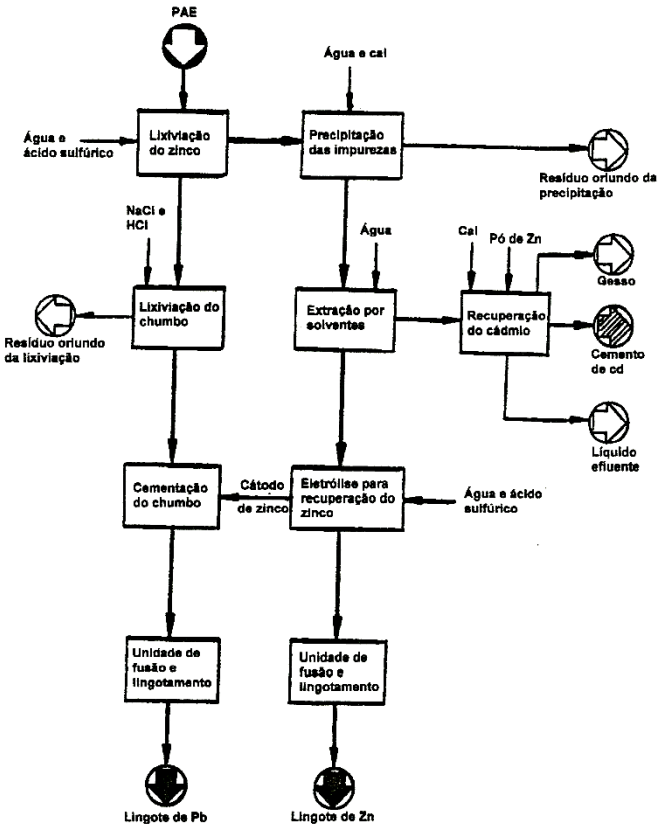

Figura 3-9 Fluxograma do processo ZINCEX modificado

3.3.2 Processo EZINEX

Neste método a PAE sofre lixiviação utilizando-se uma solução de cloreto de amônia com o objetivo de solubilizar os óxidos de Zn, Pb e Cd. A solução oriunda da lixiviação é filtrada, tratada com pó de zinco para precipitar o Pb e o Cd e em seguida levada para a etapa de eletrólise. O resíduo da lixiviação contendo ferrita de zinco é submetido a uma secagem, sendo em seguida pelotizado juntamente com carvão e reciclado ao forno a arco elétrico.

No processo as exigências de energia são menores quando se compara com os processos pirometalúrgicos. Além disso, o zinco obtido na etapa de eletrólise pode ser comercializado sem muitas dificuldades, tendo um valor muito superior ao ZnO produzido pelos outros processos.

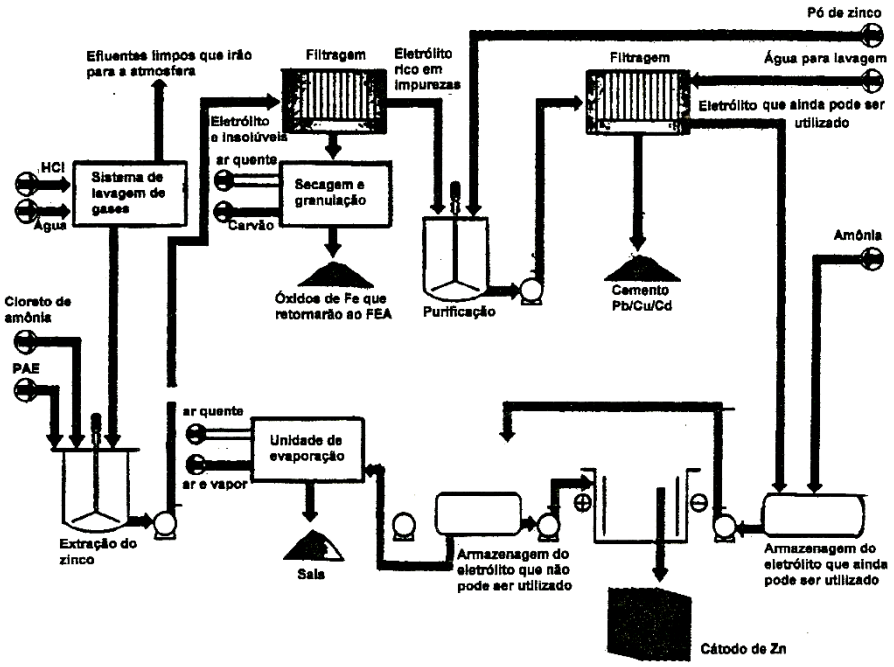

Figura 3-10 Esquema do processo EZINEX

3.3.3 Processo MRT ("Metals Recovery Technology")

Neste a PAE passa por uma etapa de lixiviação utilizando uma solução de cloreto de amônia aquecida à temperatura de 70 à 80°C para dissolver a maior parte dos óxidos de zinco, chumbo e cádmio contidos na PAE. A lama oriunda da lixiviação é filtrada e o óxido de ferro não lixiviado contendo inclusive ferrita de zinco é filtrado, lavado e retornado à aciaria elétrica. A solução oriunda da lixiviação é tratada com pó de zinco para precipitar o zinco e o cádmio que se encontram dissolvidos, na forma que se obtenha um cemento Pb/Cd que é posteriormente processado e comercializado. A partir da solução rica em Zn são obtidos cristais de óxido de zinco de alta pureza que são posteriormente comercializados. A solução de cloreto de amônia é concentrada e recirculada à etapa de lixiviação.

Um aspecto importante neste processo é que a lixiviação em meio alcalino não solubiliza o zinco presente na forma de ferrita de zinco, podendo representar uma parcela significativa do zinco total, sendo então importante a

reciclagem ao forno elétrico a arco da lama oriunda da primeira etapa deste processo.

3.3.4 Processo REZEDA

Este processo foi concebido para tratar poeiras geradas durante a fabricação de aços carbono. Seus objetivos compreendem a recuperação de Zn, Pb, Fe e Ca.

Trata-se de um processo hidrometalúrgico que utiliza a rota alcalina, consistindo de três principais etapas. Na etapa de lixiviação, a PAE é misturada com uma solução de NaOH a 85°C; os metais pesados e cloretos entram em solução, enquanto outros elementos como óxidos de ferro e óxidos de cálcio permanecem em suspensão. Na separação sólido/líquido, onde se utiliza um filtro compressivo, um aglomerado rico em ferritas pode ser recirculado ao forno a arco elétrico. Na etapa de cementação, Pb, Cd e Cu são precipitados em virtude da adição de zinco em pó. Com a utilização de um filtro compressivo, o material que sofreu cementação é separado da solução rica em zinco. A seguir, esta solução é levada para a instalação eletrolítica, onde o zinco é depositado sobre cátodos de magnésio.

3.4 Outros processos

3.4.1 Reciclagem da PAE ao forno elétrico a arco

Pode consistir na pelotização ou briquetagem da PAE junto com agente redutor (finos de carvão ou coque), com conseguinte retorno ao forno a arco. Ela leva a diminuição do material a ser descartado em aterros e ao aumento dos teores de Zn e Pb na PAE resultante desse processo.

3.4.2 Processos de inertização

Vários métodos foram desenvolvidos para estabilizar quimicamente os metais tóxicos presentes na poeira de aciaria elétrica, produzindo dessa forma uma material que atenda às exigências para ser descartado em aterros. Um desses métodos é a adição de cimento Portland, que também pode resultar na produção de um cimento alternativo. Existem também os processos de fixação e vitrificação. No primeiro caso o processo consiste na mistura da PAE com substância ácidas mais CaO e escória moída. Basicamente esse processo consiste no ajuste de pH, resultando na precipitação de Pb, Cd e Cr que ficam presos a uma matriz de silicatos. Já a vitrificação consiste na mistura da PAE com materiais formadores de vidro, levando-se essa mistura ao forno de vitrificação.

O grande problema desses processos é que não há a recuperação dos elementos de valor comercial contidos na PAE. Além disso, as áreas de descarte estão se tornando cada vez mais caras.

3.4.3 Utilização da PAE pela indústria de fertilizantes

O setor de fertilizantes faz a adição de óxido de zinco aos seus produtos, principalmente nos segmentos de micronutrientes e defensivos agrícolas. Para esses usos, a principal limitação está no teor de zinco contido na PAE que deve ser em torno dos 20%, além do teor de metais tóxicos não poder ultrapassar 2%.

Como no Brasil a maior parte da PAE gerada possui em torno de 10% de zinco, tal emprego fica limitado somente a algumas aciarias que conseguem obter os teores desejados pelas indústrias produtoras de fertilizantes.

4 Considerações finais

Nos processos pirometalúrgicos, o atual domínio da tecnologia Waelz deverá ser alterada com o tempo devido as novos processos possuírem

velocidades maiores de produção além de utilizarem fornos mais compactos. Quanto aos processos hidrometalúrgicos, eles têm a vantagem de serem mais seletivos para a recuperação de elementos não-ferrosos, além de possuírem produtos finais de pureza mais elevada. Por outro lado, eles possuem muitas operações unitárias e, aliado a complexidade da poeira de aciaria elétrica, tais processos são muito suscetíveis às variações de composição da poeira de aciaria elétrica.

Sendo assim, para um processo ser universalmente aceito ele deve preencher os seguintes requisitos:

- baixo custo de instalação e operação;

- gerar poucos resíduos ou efluentes, que devem respeitar as leis ambientais;

- capacidade de tratar uma grande variedade de composições de PAE com um mínimo de preparação de carga;

- ser capaz de tratar pequenas quantidades de poeira (em torno de 20.000 t/ano) e recuperar a maior parte dos elementos úteis presentes nesse resíduo;

- havendo uma geração de resíduo não tóxico, este deve apresentar uma possível aplicação.

5 Referências bibliográficas

1. Brandt, D.A., *Metallurgy fundamentals*1985: Goodheart-Willcox Co.
2. Machado, M.L.P., V.d.P.F.M. Sobrinho, and L.F. Arrivabene, *Siderurgia para nao siderurgistas*2001: ABM.
3. *Apostila de Materiais*, ed. SENAI-SP.
4. *Villares Metals*. 28/09/2011]; Available from: http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/989_PTB_HTML.htm.
5. Telles, V.B., *Reciclagem da Poeira de Aciaria Elétrica na Sinterização de Minério de Ferro Visando a Eliminação de Zinco*, in *Departamento de Engenharia Metalurgica e de Materiais*2010, Universidade de São Paulo.
6. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. 1987 28/09/2011].
7. Vilela, A.C.F.V., Alexandre Silva de Masuero, Ângela Borges and *SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (S/S) DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE) EM BLOCOS DE CONCRETO PARA PAVIMENTAÇÃO*. 2005.
8. Mantovani, M.C., *Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-redutoras*, in *Departamento de Engenharia Metalurgica e de Materiais* 1998, Universidade de São Paulo