PMT 2414

Tratamento de Poeiras de Aciaria Elétrica

João Rodrigo Gouvea Guimarães

Jonas de Mello Oliveira

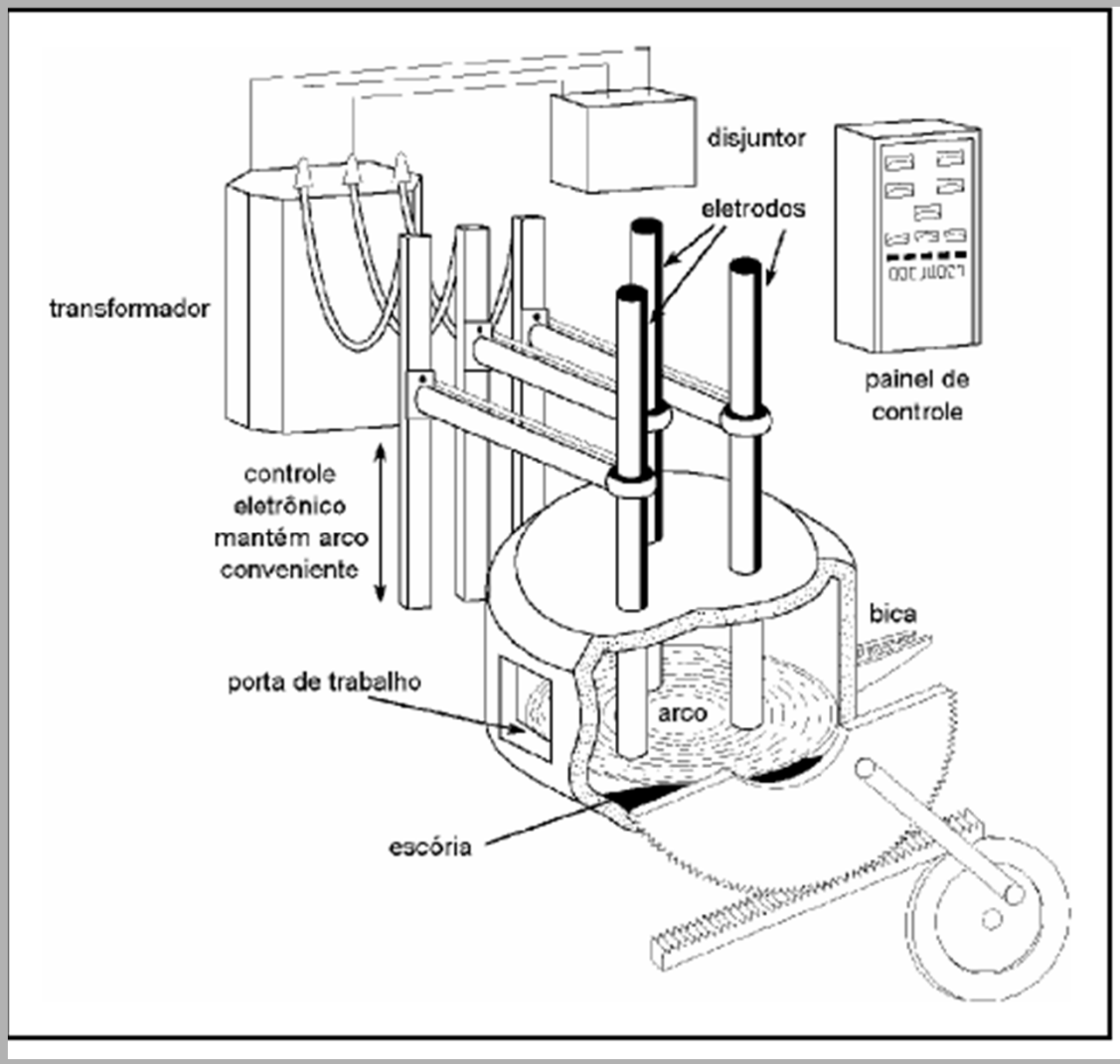
Lívia Bueno Lima

Aciaria Elétrica

- É o processo de transformação do ferro gusa em aço através da fusão da carga metálica em forno siderúrgico.

- Os fornos de conversão de gusa a aço mais utilizados são os conversores a oxigênio e os fornos elétricos a arco.

Aciaria Elétrica



Esquema do funcionamento de um forno elétrico a arco.

Aciaria Elétrica

Forno elétrico
a arco da
Villares Metals

Poeira de Aciaria Elétrica

- Resíduo gerado na fabricação do aço via forno elétrico a arco.
- É composta por óxidos metálicos (ZnO, $ZnFe_2O_4$, Fe_2O_3, Cr_2O_3 e PbO)
- É considerado um resíduo perigoso devido à presença de metais como o Pb .
- A coleta da poeira é feita por precipitadores eletrostáticos, filtros de manga e lavagem de gases.

Formação da Poeira

- Surgimento da Poeira na Fabricação do Aço
  - Ejeção de partículas do metal líquido e de partículas da escória.
  - Volatilização de elementos com baixo ponto de ebulição presentes no banho (Pb, Zn, Cd).
  - Arraste de materiais no momento em que são adicionados ao forno.

- Ejeção das Partículas
  - Carbono é removido das gotas Fe-C ao ser exposto a uma atmosfera oxidante (96% do material particulado).
  - Vaporização direta do ferro que ocorre na zona de impacto de oxigênio.

Formação da Poeira

- Formação de poeira diminui à medida que o teor de carbono diminui.
  - Experimentos consistiam na injeção de O_2 em banhos de ferro com diferentes teores de carbono.

- Injeção de oxigênio em banhos de ferro sem carbono não produziu material particulado.

Formação da Poeira

- A PAE não tem composição química defina. A tabela abaixo mostra o teor de alguns elementos presentes na poeira gerada na fabricação de aço carbono, e na fabricação de aço inoxidável.

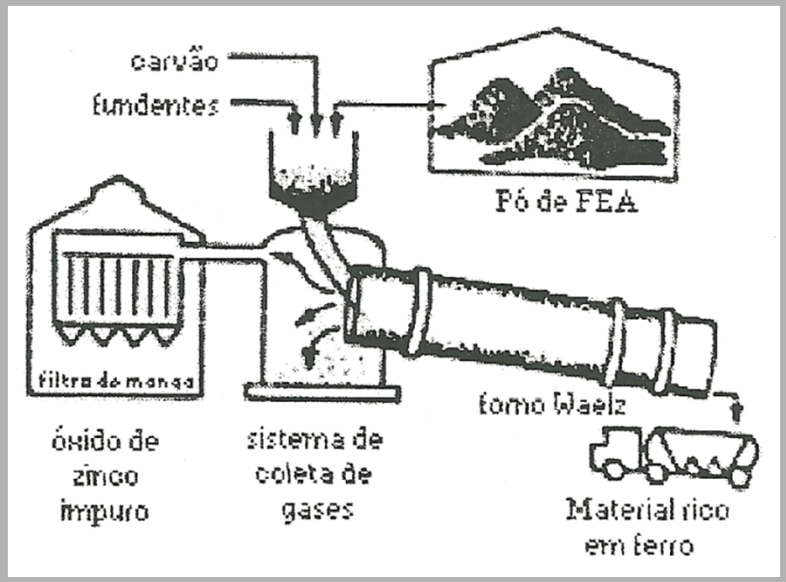
Elementos	Poeira de aciaria elétrica	
	Aço carbono (% em massa)	Aço inoxidável (% em massa)
Fe	**24,9 - 46,9**	**22,2 - 35,9**
Zn	11,12 – 26,9	1,77 – 6,22
Pb	1,09 – 3,81	0,23 – 0,78
Cd	0,03 – 0,15	0,006 – 1,79
Cr	**0,06 – 0,58**	**2,01 – 10,1**
Ni	**0,01 – 0,12**	**0,15 – 3,34**
Mo	0,02 –0,08	0,37 – 1,46
Mn	2,46 – 4,60	2,36 – 4,59
Mg	0,77 – 2,93	1,70 – 4,74
Cu	0,06 – 2,32	0,09 – 1,26
Ca	1,85 – 10,0	1,76 – 6,93
Si	1,35 – 2,49	1,36 – 4,83
Cl	0,51 – 2,36	0,47 – 1,17
F	0,01 – 0,88	1,36 – 4,83
K	0,06 – 1,12	0,80 – 5,07
Na	0,29 – 2,31	0,47 – 4,60

Intervalo de composição de poeiras geradas em aciarias elétricas.

Processos de tratamento

- Processos pirometalúrgicos
  - processo Waelz (1 estágio)
  - processo Waelz (2 estágios)
  - processo ZTT Ferrolime
  - processo CFB
  - processo IRRS
  - processo INMETCO
  - processo Toho Zinc
  - processo Flame Reactor
  - processo Sirosmelt
  - processo Laclede Steel
  - processo Enviroscience MetWool
  - processo Enviroplas
  - processo Pro-Tech
  - processo AISI-DOE
  - processo Kawasaki Steel
  - processo TECNORED
- Processos Hidrometalúrgicos
  - processo Zincex modificado
  - processo EZINEX
  - processo MRT
  - processo Rezeda
- Reciclagem
- Inertização
- Uso em fertilizantes

Processo Waelz (1 estágio)



- processo predominante
- trata mais de um milhão de t/ano
- gera dois produtos comerciálizáveis:
    - óxido de zinco (55%)
    - produto secundário não tóxico
- 4 horas no forno a 1200°C

PAE é misturada com carvão e fundentes. Depois segue para o forno e ocorrem as seguintes etapas:

- a carga é seca e pré-aquecida
- haletos e álcalis são volatizados
- óxidos parcialmente reduzidos
- óxidos de Zn, Pb, e Cd são coletados

O processo Waelz permanecerá viável enquanto houver mercado para óxido de zinco relativamente impuro

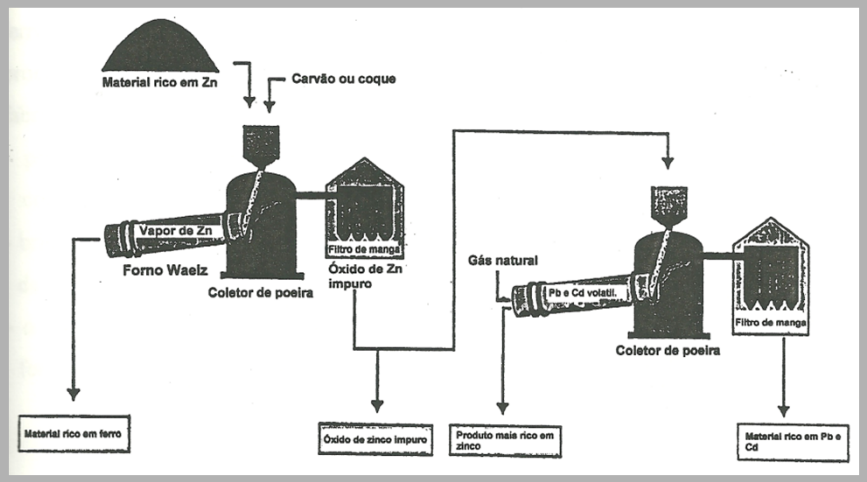
O produto secundário pode ser usado em conversores para produção de escória espumante ou em pavimentação de estradas

Forno Waelz

Composição dos produtos (processo Waelz)

	PAE	Óxido de Zn	Produto secundário
Composicão %			
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	-

Processo Waelz (2 estágios)



- Possui uma segunda etapa para diminuição dos teores de Pb, Cd, F e Cl
- Segundo forno trabalha entre 700 e 1000°C sem redutores ou fundentes
- Pb, Cd, F e Cl saem nos gases diminuindo sua concentração na poeira agora calcinada

Processo ZTT Ferrolime

- PAE é pelotizada
- Tratada em forno rotativo
- Coque ou carvão como redutores
- Resulta em dois produtos:
  - Óxido de Zn relativamente impuro (contém Pb, Cd, haletos)
  - Produto rico em ferro (“ferrolime”): óxido de ferro parcialmente reduzido que é vendido ou volta ao forno elétrico a arco

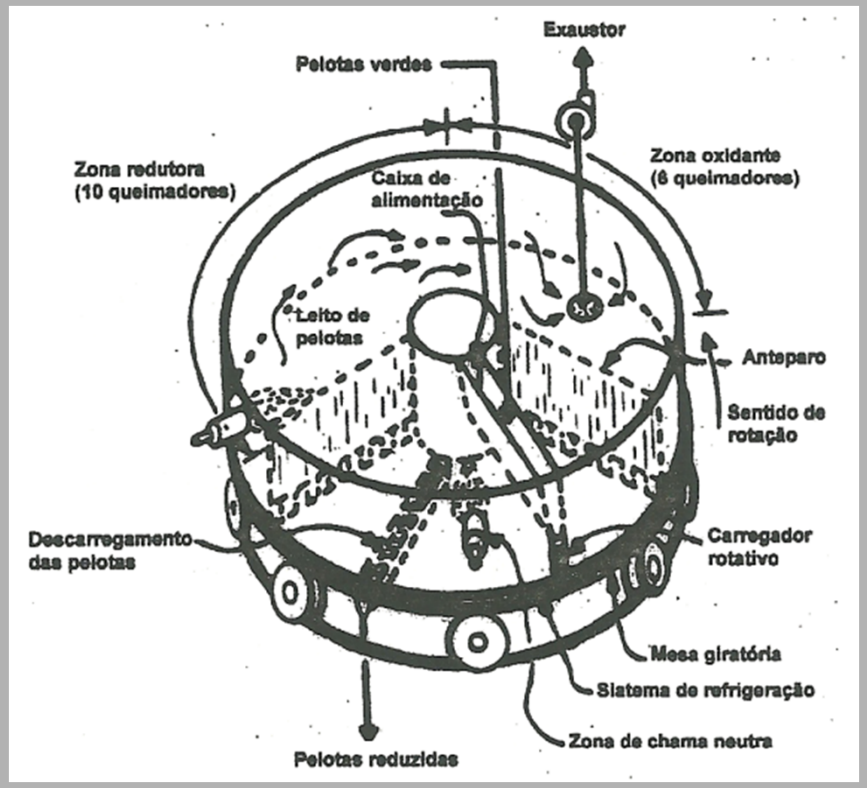
Processo CFB (Leito fluidizado circulante)

- Desenvolvido para PAE com baixos teores de Zn (~3%) e Pb
- Utiliza um forno de leito fluidizado
- Zn e Pb são volatizados, separados dos outros gases e condensados
- Outros gases retornam ao forno
- Produto secundário rico em ferro

Processo IRRS

- Alteração do processo Waelz
- Possui mais operações mas resulta em um produto facilmente comercializável
- PAE é misturada com finos de carvão e aglomerante para formar pelotas auto-redutoras
- Seguem para forno rotativo a 1150°C
- Acima dessa temperatura haveria aglomeração das pelotas
- Após os 900°C ocorre a volatização de Zn, Pb e Cd
- São condensados gerando uma nova poeira com 62% de ZnO e 9% de PbO
- Nova aglomeração em pelotas auto-redutoras e segue para outro forno
- Elementos voláteis seguem para Imperial Smelting

Processo INMETCO

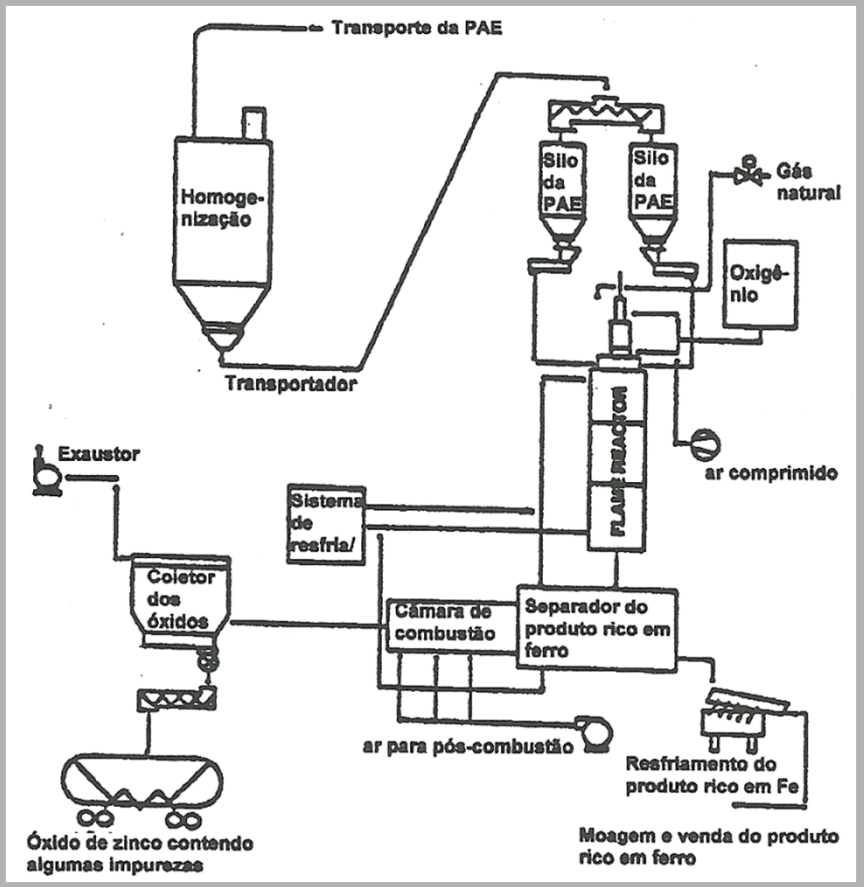


- Pelotas auto-redutoras
- Processo a 1350°C garante uma alta metalização do ferro
- Pelotas não aglomeram devido ao forno ser de soleira rotativa
- Leito composto de camada de três pelotas
- Dois produtos ricos em ferro além dos elementos voláteis
- Remoção quase completa do Zn e do Pb
- Processo leva 15 minutos

Processo Toho Zinc

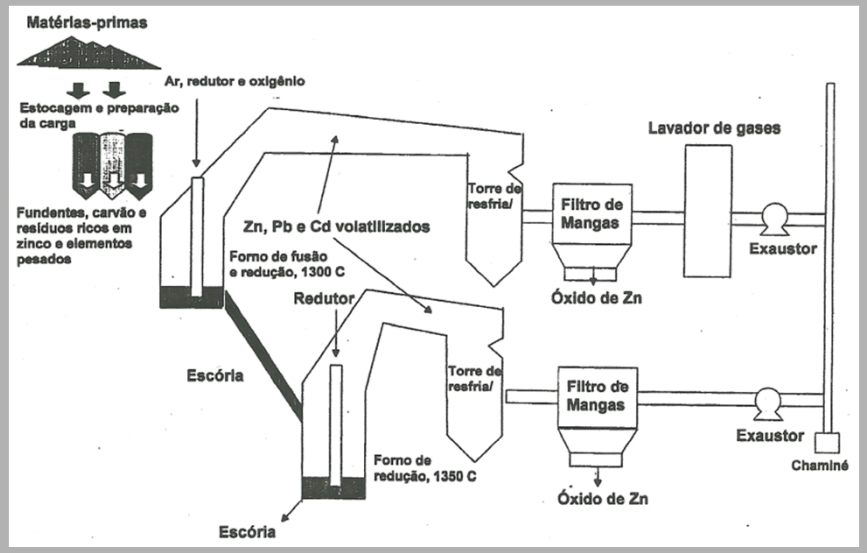
- Zinco é vaporizado em atmosfera muito redutora (processo eletrotérmico) e recuperado com óxido de zinco
- Ferro é recuperado na forma metálica e vira carga para forno a arco
- Cl reage seletivamente com Pb e Cd diminuindo seus teores no óxido de zinco
- Pesquisadores afirmam que é possível volatizar mais de 90% do Pb e impedir em muito a volatização do Zn com esse procedimento

Processo Flame Reactor



- Dividido em duas partes: queimador e cuba de redução
- Trabalha a 1600°C
- PAE injetada próxima a cuba e abaixo do queimador
- Produtos: óxido de Zn impuro e escória rica em ferro
- Viável a partir de 10.000 t/ano
- Vantagens: fácil aliemntação e vários combustíveis
- Desvantagens: óxido de Zn muito impuro

Processo Sirosmelt



- Oxigênio, redutor e PAE injetados por uma lança em direção a uma escória a 1400°C
- Vapores de Zn, Pb, e Cd oxidam acima da escória e são coletados coletados pelos filtros de manga
- Forma escória rica em ferro que pode ser vendida
- A escória da primeira etapa segue para uma novo forno para reduzir os teores de Zn e Pb

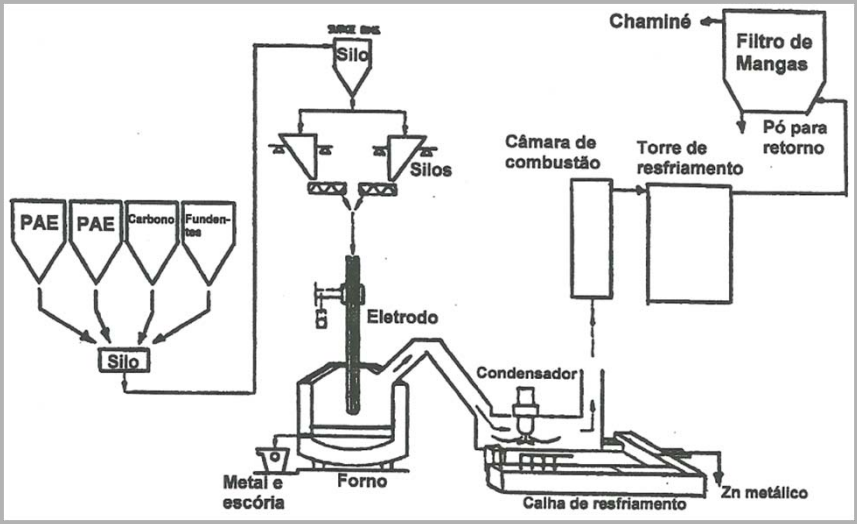
Processo Laclede Steel

- Processo a plasma
- Mistura-se a PAE com redutor carbonáceo
- A mistura é injetada na região do plasma
- Óxidos são reduzidos e os vapores são condensados
- Forma escória rica em ferro (segue para aterros ou pavimentação)

Processo Enviroscience MetWool

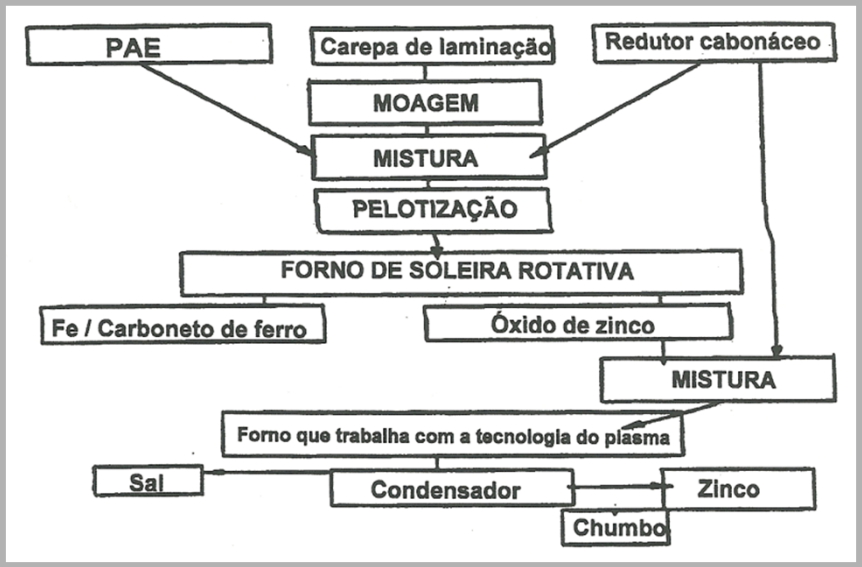
- Mistura e briquetagem da PAE com outros resíduos e fundentes (sílica e CaO)
- Briquetes passam por um processo de cura
- São carregados nos fornos com um redutor carbonáceo
- Obtém-se ferro gusa e escória pobre em ferro
- Da escória pode-se obter lã de vidro se receber aditivos
- Os gases são captados e obtém um produto rico em Zn, Pb e Cd

Processo Enviroplas



- Processo piloto
- PAE é lavada para remoção dos haletos
- Mistura com um redutor carbonáceo
- Carregado por um eletrodo oco em um forno a plasma
- Elementos volatizados seguem para Imperial Smelting
- Obtém-se zinco metálico e escória não tóxica

Processo Pro-Tech

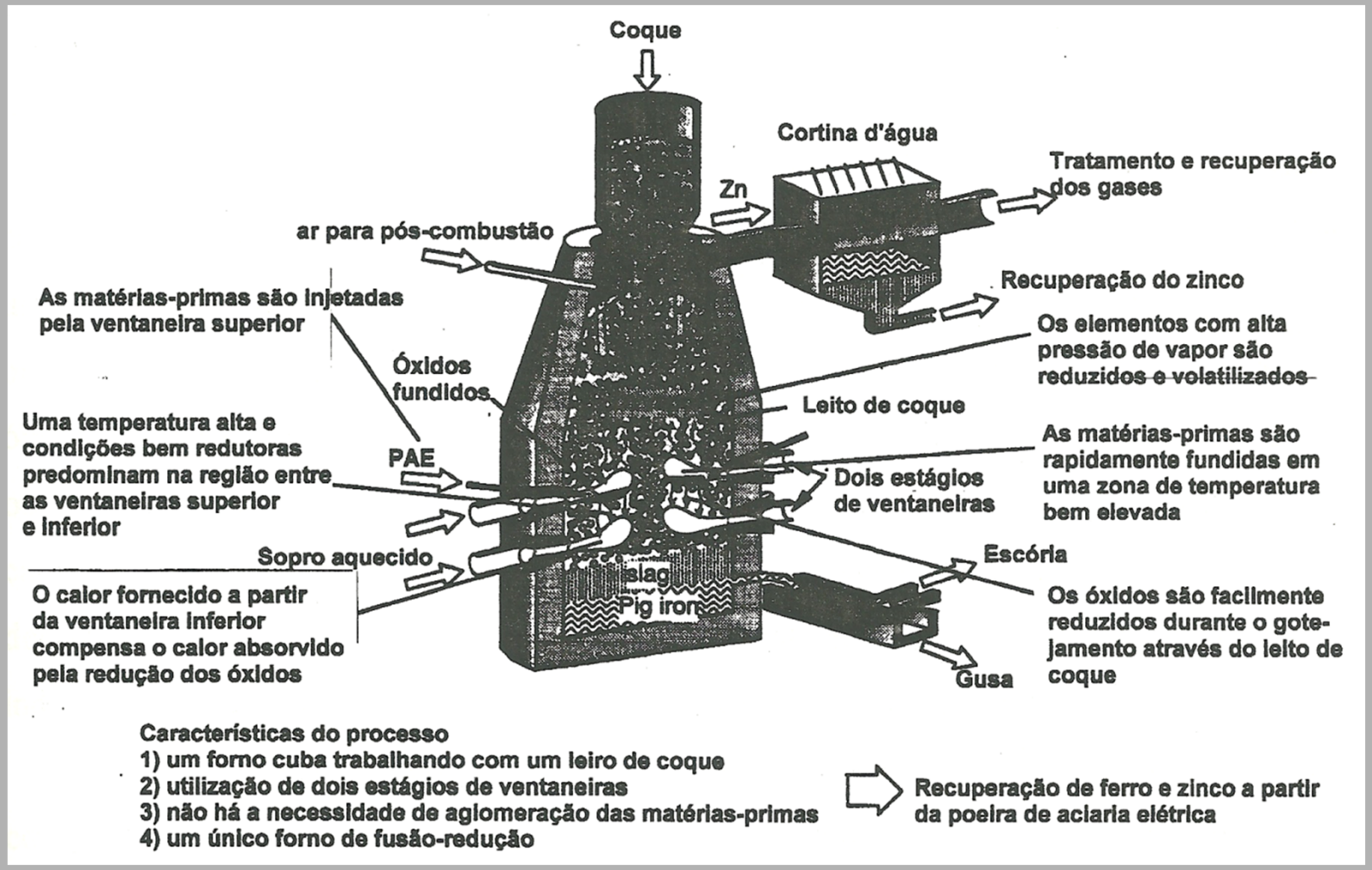


- Combina processo INMETCO com tecnologias a plasma
- PAE, carepa de laminação e outros produtos ricos em ferro são pelotizados com redutor carbonáceo
- Segue então para forno de soleira rotativa
- O óxido de zinco recuperado segue para forno a plasma
- Vapores seguem para condesador formando zinco e mistura salina (NaCl e KCl)
- Produto mais rico em zinco e recuperação do ferro
- Só é competitivo acima de 30.000 t/ano

Processo AISI-DOE

- 1. Concebido para a produção de aço
- Carga: finos de carvão e coque, pelotas de minério de ferro e briquetes
- Os óxidos que compõem a ganga, oriundos dos resíduo, são os responsáveis pela geração de escória
- 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

Processo Star-Kawasaki Steel



Processo TECNORED

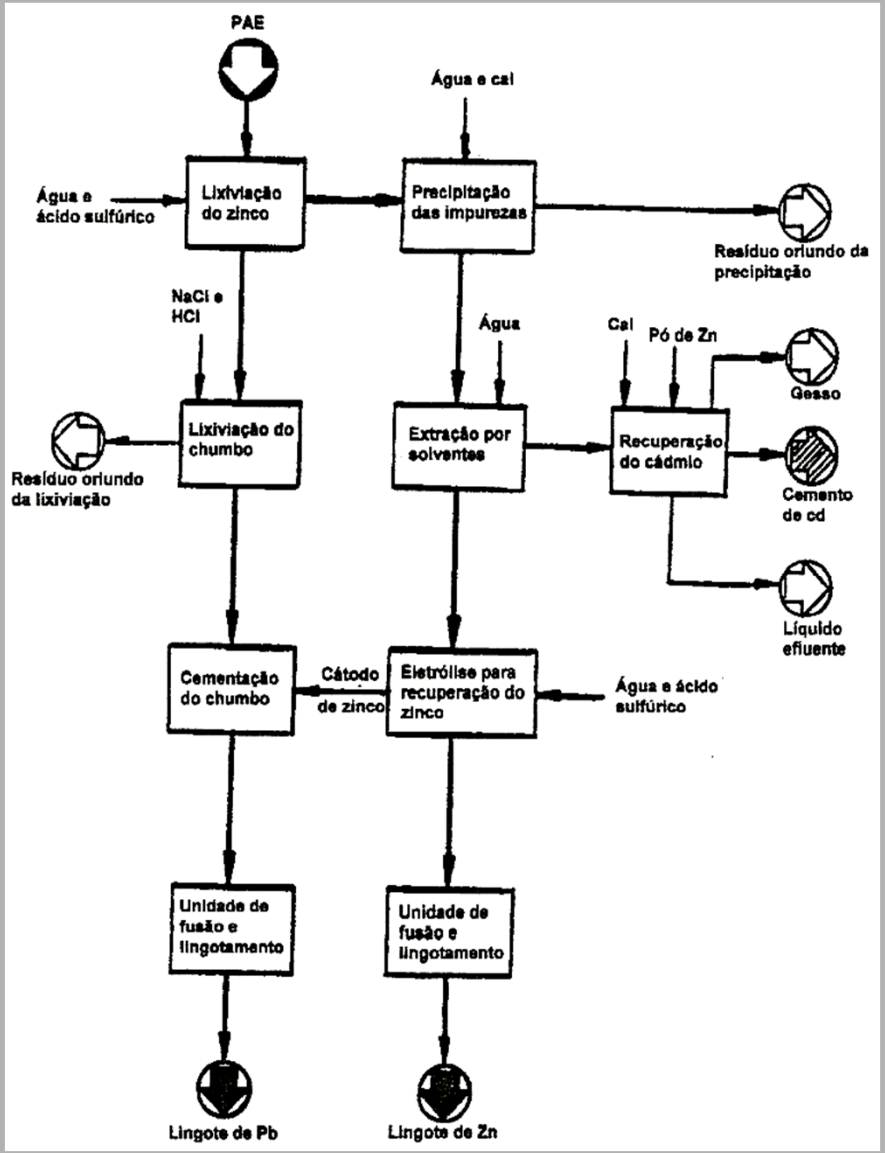
- Redução e fusão de pelotas auto redutoras de cura a frio

- Formação de uma atmosfera redutora dentro das pelotas, que resulta em elevadas taxas de redução dos óxidos de ferro
- 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

Processos Hidrometalúrgicos

– 1**. Processo ZINCEX Modificado**

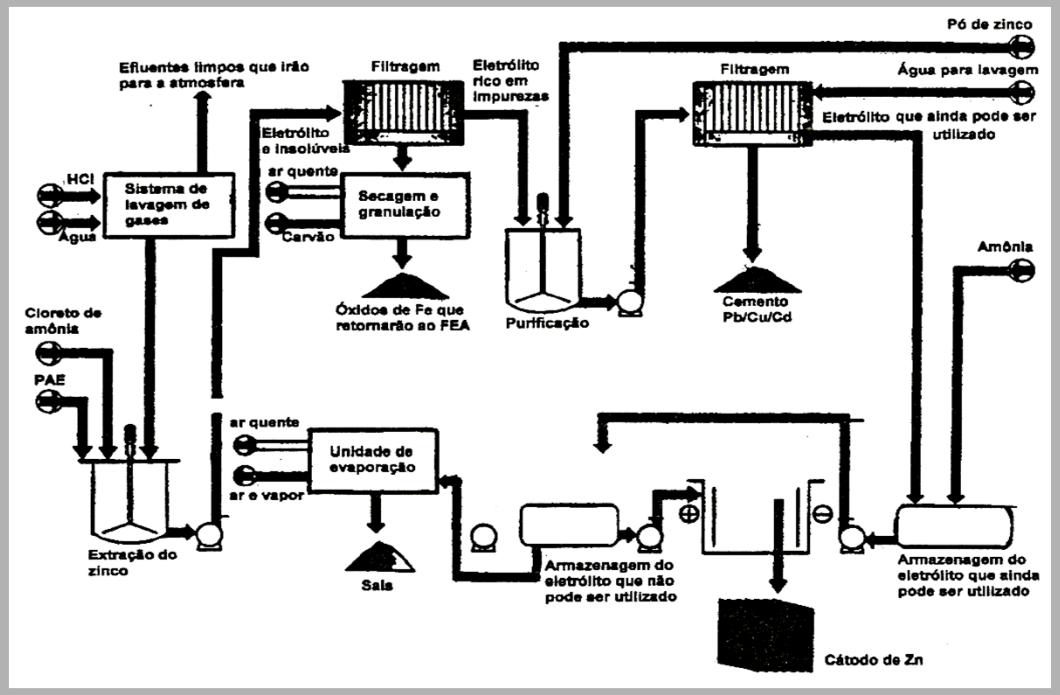
– Lixiviação com H_2SO_4
– T 40ºC
– Solubiliza Óxidos de Zn, Cd e haletos
– Adiçao de Zn em pó p/ retirar Cd
– Zn metálico obtido por eletrólise
– H_2SO_4 é recirculado



Fluxograma do processo ZINCEX

Processos Hidrometalúrgicos

- **2. Processo EZINEX**
- Lixiviação com cloreto de amônio
- Solubiliza Óxidos de Zn, Cd e Pb
- Filtrada com Zn em pó p/ precipitar Cd e Pb
- Eletrólise
- Resíduo contendo ferrita de zinco é submetido à secagem seguida de pelotização junto de carvão e reciclado ao forno elétrico



Fluxograma do processo EZINEX

Processos Hidrometalúrgicos

- **3. Processo MRT (Materials Recovery Technologies)**
- Lixiviação com cloreto de amônia
- Temperatura de 70ºC à 80ºC
- Solubiliza Óxidos de Zn, Cd e Pb
- Lama oriunda da lixiviação é filtrada
- Filtrado é lavado e rotorna à aciaria elétrica
- Solução é tratada com pó de zinco para precipitar zinco e cádmio obtendo um cemento Pb/Cd que é processado e comercializado
- Obtidos cristais de ZnO
- Cloreto de amômia é recirculado

Fluxograma do processo EZINEX

Processos Hidrometalúrgicos

- **4. Processo REZEDA**

- **Lixiviação com NaOH**
- **T de 85ºC**
- **Metais pesados e cloretos entram em solução; óxidos de ferro e cálcio permanecem em suspensão**
- **Composto passa por filtro compressivo**
- **Filtrado, um composto rico em ferritas é recirculado ao AE**
- **Adiçào de Zn em pó precipita Pb, Cd e Cu**
- **Filtro compressivo separa material que sofreu cementação da solução rica em Zn, esta é depositada sobre cátodos de Magnésio**

Fluxograma do processo EZINEX

Processos Hidrometalúrgicos

Agente lixiviante	Descrição	Problemas encontrados
NaOH	Lixiviação do ZnO a 95ºC 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.