

# AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TERMODINÂMICA DA LIXIVIAÇÃO DE FERRITAS DE ZINCO EM POEIRAS DE FORNOS ELÉTRICOS A ARCO

F.T. da Silva<sup>1</sup>, T.Ogasawara<sup>2</sup>, M.C.Andrade<sup>3</sup>

1 – Professor Adjunto do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Caixa Postal – 68505 CEP – 21945-970. Rio de Janeiro - RJ

E-mail: flatesi@metalmat.ufrj.br

2 – Professor Adjunto do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Caixa Postal – 68505 CEP – 21945-970. Rio de Janeiro – RJ

E-mail: ogasawat@metalmat.ufrj.br

3 – Pesquisadora do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq) – Rio de Janeiro - RJ

## RESUMO

A partir de alguns dados termodinâmicos estimados e com auxílio do aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.0 licenciado para o PEMM da COPPE/UFRJ, elaborou-se os diagramas  $\log a_i$  vs pH do sistema Zn-Fe-H<sub>2</sub>O, onde  $a_i$  representa as atividades de zinco e ferro em solução aquosa, visando definir as condições favoráveis a decomposição dessas ferritas e a conseqüente recuperação do zinco. Esses diagramas evidenciaram os seguintes fatos:

1 – O campo de estabilidade do ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s), decresce acentuadamente com o aumento da temperatura de lixiviação;

2 – O campo de estabilidade do ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s) decresce acentuadamente com a diminuição das atividades de zinco e ferro em solução aquosa.

3 – Em meio ácido, o campo de estabilidade das espécies solúveis de zinco cresce com o aumento da temperatura e o campo de estabilidade do Fe<sup>3+</sup> decresce com o aumento da temperatura, devido à reação de hidrólise;

4 – Em meio alcalino, o campo de estabilidade das espécies iônicas de zinco e de ferro cresce com o aumento da temperatura de lixiviação.

PALAVRAS CHAVE – ferrita, lixiviação, poeiras de aciaria

## 1. INTRODUÇÃO

Os seguintes mecanismos podem contribuir para a geração de poeiras, tanto em fornos elétricos quanto em conversores LD: São eles: Ejeção de gotas de metal líquido, ejeção de partículas de escória, vaporização de metal principalmente daqueles de alta pressão de vapor e arraste de partículas sólidas. Essas poeiras são constituídas basicamente de uma mistura de óxidos, dentre os quais predomina o óxido de ferro. Além do ferro, outros elementos estão presentes nas poeiras como zinco, chumbo, cálcio e magnésio, além de outros em menores proporções.

A reciclagem dessas poeiras na aciaria após briquetagem, não é uma opção desejável principalmente devido aos elevados teores de óxido de zinco nessas poeiras. Além disso, em alguns casos, as poeiras podem conter elementos tóxicos como chumbo, cádmio, arsênio e cromo que as tornam perigosas ao meio ambiente; segundo a EPA, esses rejeitos são classificados como pertencendo a classe K061. Para remover essas impurezas e viabilizar a reciclagem dos mesmos, diversas alternativas de tratamento, pirometalúrgicas e/ou hidrometalúrgicas estão sendo estudadas.

As poeiras dos fornos elétricos a arco podem vir a ser tratadas comercialmente através de processamentos pirometalúrgicos em condições redutoras, como por exemplo utilizando o forno rotativo Waelz (Makzek e Kola (1980). Devido aos teores de impureza e aos baixos teores de zinco, esse processo ainda não encontrou aceitação plena no mercado. Algumas plantas de produção de aço utilizando fornos elétricos a arco, como por exemplo a Companhia Siderúrgica da Guanabara do Grupo Gerdau, opta por ceder essas poeiras a custo zero às indústrias que vão utiliza-las como corretivo de solos.

A tabela I apresenta a faixa de composição dos elementos presentes nas poeiras dos fornos elétricos à arco (Dutrizac e Chen, 1991). Devido as diferenças nas composições químicas dessas poeiras, qualquer processamento ou técnica de reciclagem depende da origem dessas poeiras, como por exemplo se provenientes da produção de um aço comum ou de um aço inoxidável. No caso do zinco é importante salientar que nessas poeiras o zinco se encontra parcialmente numa fase facilmente solúvel (ZnO) e parcialmente numa fase bastante refratária (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

**Tabela I** – Faixa de composições das poeiras de fornos elétricos à arco (Dutrizac e Chen, 1991).

Elemento	Faixa de composição (% em peso)
Fe	20,0 - 40,0
Zn	10,0 - 30,0
Pb	1,0 - 4,0
Cl	0,5 - 2,0
F	0,1 - 0,5
Cu	0,1 - 0,3
Cd	0,02 - 0,1

Dentre as rotas hidrometalúrgicas, a dissolução seletiva dos óxidos não ferrosos em meio ácido ou alcalino são possíveis alternativas. A composição química dessas poeiras associadas a sua toxicidade e a disponibilidade dos reagentes necessários a sua remoção, determinarão o processamento mais adequado a ser utilizado na recuperação do zinco.

Na opção hidrometalúrgica de remoção do zinco, a mesma pode ser realizado em meio ácido ou em meio alcalino. Em meio ácido, a dissolução do zinco pode ser realizada a temperatura ambiente ou a elevadas temperaturas. À temperatura ambiente, a lixiviação não seria seletiva, pois além do ZnO e do  $ZnFe_2O_4$ , também seriam dissolvidas as impurezas indesejáveis PbO e CdO e além delas do  $Fe_2O_3$ , constituinte principal dessas poeiras. Este fato tenderia a promover um elevado consumo de reagente e além disso criar dificuldades na etapa de precipitação do ferro. O precipitado de  $Fe(OH)_3$  apresentando características coloidais, tenderia a dificultar a etapa de separação sólido-líquido. No entanto, se a lixiviação ácida for realizada a altas temperaturas no interior de autoclaves, a dissolução seletiva dos metais não ferrosos seria facilitada, em virtude da reação de hidrólise do ferro regenerando ácido e precipitando hematita. Neste caso, a etapa de separação sólido-líquido seria facilitada devido a presença de  $Fe_2O_3$ , precipitado esse de fácil filtração.

Em condições alcalinas, o ZnO é razoavelmente solúvel à temperatura ambiente, enquanto que o ferro é praticamente insolúvel. Com a elevação da temperatura cresce a solubilidade do zinco tenderia a se elevar. Neste caso, a lixiviação poderá ser considerada bastante seletiva. Portanto, existe uma clara indicação que a rota alcalina seria a mais adequada para a remoção seletiva do zinco. Por outro lado, a solubilidade das ferritas de zinco em meio alcalino a diferentes temperaturas deveria ser avaliada.

Devido as diferenças na composição química dessas poeiras, qualquer processamento ou técnica de reciclagem depende da origem dessas poeiras, como por exemplo se proveniente da produção de um aço comum ou de um aço inoxidável. No caso do zinco, é importante salientar que nessa poeiras, o zinco se encontra ou na forma facilmente solúvel de ZnO ou numa fase bastante insolúvel de  $ZnFe_2O_4$ . Neste caso, tratamentos híbridos (piro/hidro) poderiam vir a ser a melhor opção.

O presente trabalho se propõe a definir as condições termodinâmicas (temperatura, pH e concentração das espécies em solução) necessárias a viabilizar a solubilização de ferritas de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) presentes nas poeiras dos fornos elétricos a arco. Essa avaliação será realizada à luz dos diagramas ( $-\log a_i$  vs pH), onde  $a_i = a_{Zn}$  ou  $a_{Fe}$  referentes ao sistema Fe-Zn- $H_2O$  a diferentes temperaturas.

## 2. ELABORAÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS DIAGRAMAS ATIVIDADE – pH

Os dados termodinâmicos utilizados na elaboração dos diagramas estão contidos no banco de dados do aplicativo HSC Chemical for Windows 3.0 licenciado ao PEMM da COPPE/UFRJ. A partir dos diagramas Eh vs pH dos sistemas Fe- $H_2O$  e Zn- $H_2O$ , elaborou-se o diagrama Zn-Fe- $H_2O$  a diferentes temperaturas e atividades das espécies em solução. A partir desses, elaborou-se os diagramas  $-\log a_i$  vs pH do sistema Zn-Fe- $H_2O$  a diferentes temperaturas (298,15, 423,15 e 573,15K) e atividades molares das espécies em solução (entre  $10^{-6}$ - $10^0$ ), procurando-se identificar nos mesmos as regiões do diagrama que viabilizariam a solubilização do zinco.

Observando-se esses diagramas, verifica-se que as ferritas de zinco são preferencialmente lixiviadas em condições ácidas ou em condições extremamente alcalinas. Segundo Anderson et al.(1981), a lixiviação das ferritas de zinco em condições alcalinas seria relativamente modesta, a menos que tivesse sido realizado um pré-tratamento de decomposição dessas ferritas em condições redutoras. Por outro lado, processos que utilizam a fusão alcalina com NaOH como pré-tratamento de uma etapa subsequente de lixiviação alcalina, tem-se mostrado bastante efetiva na decomposição das ferritas e solubilização do zinco.

O grande problema dessas poeiras não está apenas relacionado a remoção do zinco, mas também de metais pesados principalmente chumbo e cádmio. Se por um lado seria desejável a lixiviação seletiva do zinco visando a sua recuperação, por outro lado a permanência dos óxidos de chumbo e de cádmio associados ao óxido de ferro, tenderiam a dificultar a sua

posterior reutilização devido a sua elevada toxicidez.

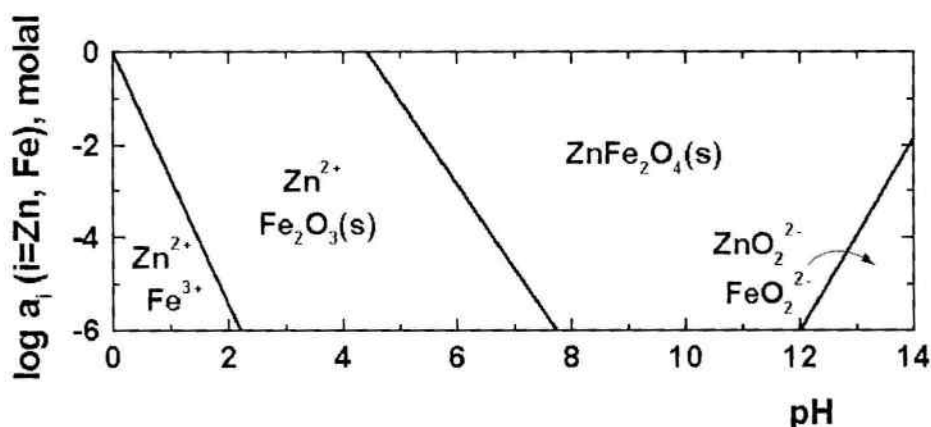
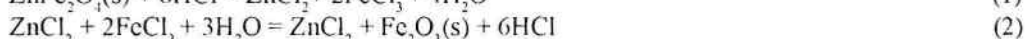
As figuras 1, 2 e 3 ilustram os diagramas  $\log a_i$  vs pH do sistema Zn-Fe-H<sub>2</sub>O, às temperaturas de 298,15, 423,15 e 573,15K, onde  $a_i$  representa as atividades de zinco e ferro em solução. Estão apresentados os campos de estabilidade das espécies iônicas e sólidas, referentes as condições de lixiviação ácida e alcalina do ZnO e do ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 3. OS PROCESSOS ALTERNATIVOS DE RECUPERAÇÃO DE ZINCO DE POEIRAS DE FORNOS ELÉTRICOS À ARCO

No caso das poeiras de fornos elétricos a arco, o zinco se apresenta tanto na forma de óxido quanto na de ferrita. Em consequência, a remoção do zinco estará diretamente relacionada a solubilidade dessas espécies (ZnO e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) na solução lixivante.

Os primeiros trabalhos de recuperação de zinco de poeiras de fornos elétricos a arco foram realizados a partir da lixiviação direta de sucata de aço cominuída (shredded scrap). Os ensaios de lixiviação foram realizados em condições ácidas e alcalinas, utilizando respectivamente como agentes lixiviantes ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Os resultados obtidos em meio ácido indicaram excelentes índices de recuperação de zinco; no entanto, foi observada uma elevada dissolução do ferro. Em meio alcalino, a lixiviação viabilizou a remoção do zinco, do chumbo e do alumínio, permanecendo a sucata de aço praticamente inalterada. O procedimento da lixiviação alcalina iniciou-se com a alimentação da sucata cominuída a um tambor rotativo, ao qual se adicionou a solução lixivante de NaOH a 358,15K. Neste caso, a recuperação de zinco foi da ordem de 99%. É importante salientar que neste caso, o zinco presente na sucata se apresentava predominantemente na forma de zinco metálico ou na pior das hipóteses na forma de ZnO. Certamente, este fato contribuiu acentuadamente para os altos índices de extração de zinco.

Os processos Terra Gaia (McElroy e Murray, (1996) e Canmet (Olper, M., 1985) se baseiam na dissolução das ferritas de zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) em autoclaves, utilizando uma solução ácida de HCl em presença de oxigênio a 448,15K. Nestas condições, o zinco é solubilizado e o ferro hidrolizado na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s):



**Figura 1** – Diagrama  $\log a_i$  vs pH, referente ao sistema Zn-Fe-H<sub>2</sub>O à 298,15K;  $a_i$  representa as atividades de zinco e de ferro em solução aquosa.

Uma rota alternativa para o tratamento dessas poeiras é o processo de lixiviação alcalina em autoclave, no qual preferencialmente se dissolvem os óxidos dos metais não ferrosos em detrimento da dissolução do óxido de ferro. A dúvida que permanece está relacionada a eficiência da decomposição da ferrita de zinco em condições alcalinas.

Os diagramas  $-\log a_i$  vs pH do sistema Zn-Fe-H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas ilustrados nas figuras 1, 2 e 3, mostram que existe viabilidade termodinâmica para a lixiviação das ferritas de zinco em condições ácidas e alcalinas, sendo que o aumento da temperatura favorece sua lixiviação. No entanto, nada se pode afirmar com relação a cinética de decomposição dessas ferritas.

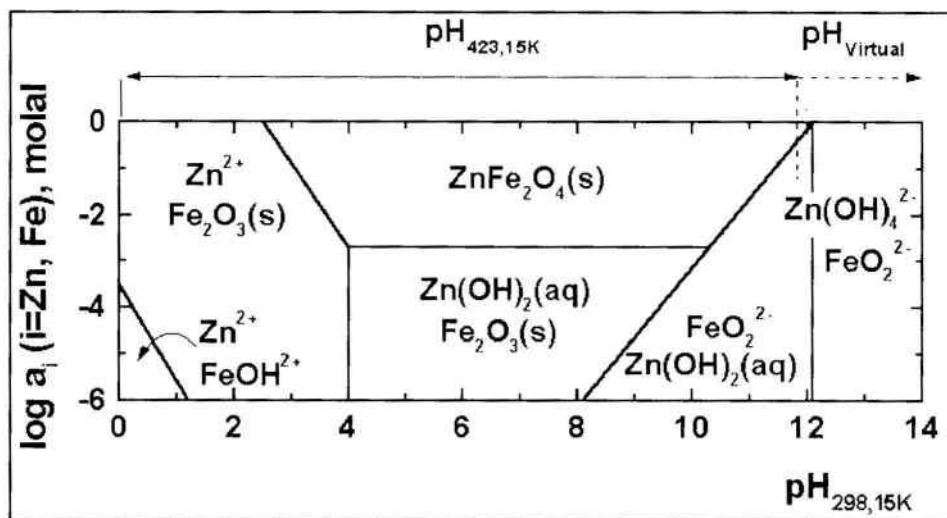


Figura 2 – Diagrama  $\log a_i$  vs pH, referente ao sistema Zn-Fe- $H_2O$  à 423,15K;  $a_i$  representa as atividades de zinco e de ferro em solução aquosa.

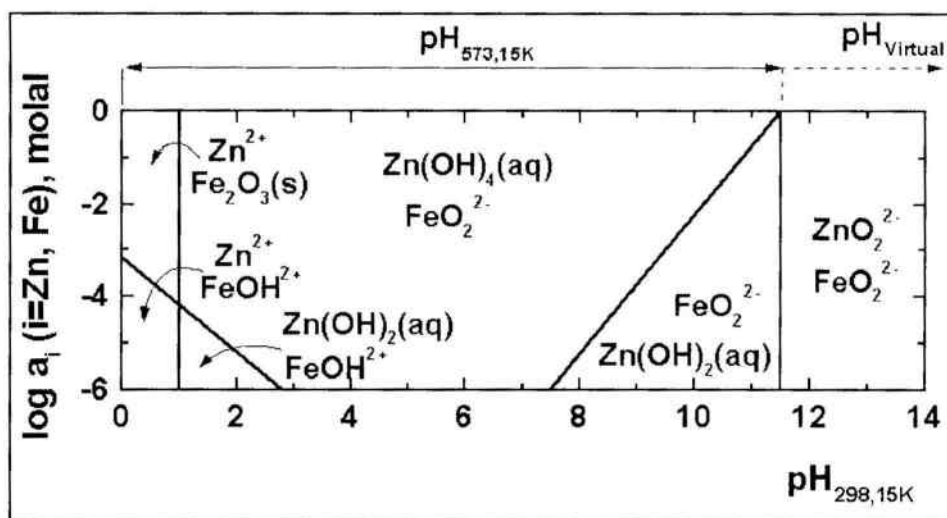


Figura 3 – Diagrama  $\log a_i$  vs pH, referente ao sistema Zn-Fe- $H_2O$  à 573,15K;  $a_i$  representa as atividades de zinco e de ferro em solução aquosa.

A partir dos diagramas apresentados, pode-se colher as seguintes informações:

- 1 – O campo de estabilidade do  $ZnFe_2O_4(s)$ , decresce acentuadamente com o aumento da temperatura de lixiviação;
- 2 – O campo de estabilidade do  $ZnFe_2O_4(s)$  decresce acentuadamente com a diluição da solução lixiviante. Por exemplo, a 298,15K e concentração de zinco e de ferro em solução igual a  $10^{-1}$  molal, a faixa de pH de estabilidade do  $ZnFe_2O_4(s)$ , se situa entre 5,0-15,0.
- 3 - Com a diminuição das atividades das espécies em solução, a faixa de pH de estabilidade do  $ZnFe_2O_4(s)$  se estreita (faixa entre 8,0-12,0). A 298,15K, o pH de mínima solubilidade do  $ZnFe_2O_4(s)$  se situa próximo a 10,0;
- 4 – Em meio ácido, o campo de estabilidade das espécies solúveis de zinco cresce com o aumento da temperatura e o campo de estabilidade do  $Fe^{3+}$  decresce com o aumento da temperatura, devido às reação de hidrólise;
- 5 – Em meio alcalino, o campo de estabilidade das espécies iônicas de zinco e de ferro cresce com o aumento da temperatura de lixiviação.

Uma alternativa para o tratamento das poeiras possuindo elevados teores de ferrita de zinco, seria o procedimento denominado híbrido, isto é, associando etapas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. Neste caso uma etapa prévia de redução a altas temperaturas em presença de um agente redutor sólido ou gasoso, seguido de uma etapa de lixiviação alcalina tenderia a favorecer a solubilização do zinco e viabilizando em consequência a reciclagem do resíduo ferroso na própria aciaria.

Youcai e Stanford (2000), avaliaram a viabilidade de recuperação de zinco por fusão alcalina, através da adição de NaOH ao processo de aglomeração dessas poeiras. Após a fusão do hidróxido a 623,15K, o zincato de sódio formado



foi solubilizado numa solução de NaOH 5,0 molal. Neste caso a recuperação do zinco foi da ordem de 80%. No entanto, quando as poeiras foram submetidas a lixiviação direta nas mesmas condições anteriores, isto é, sem o pré-tratamento de fusão alcalina, a recuperação de zinco atingiu teores inferiores a 40%. Xia & Pickles<sup>8</sup> confirmaram a viabilidade da dissolução das ferritas de zinco em meio alcalino, quando os pós foram submetidos a um pré-tratamento de fusão com NaOH. Recuperações de zinco da ordem de 95% foram obtidas.

Xia e Pickles (2000) procederam a uma lixiviação alcalina à quente, utilizando aquecimento por microondas. Os resultados obtidos indicaram o aumento da recuperação do zinco com a potência do microondas, a diminuição da relação sólido/líquido e o aumento da concentração de NaOH na solução.

Caravaca et al (1994) investigaram a recuperação de zinco de poeiras utilizando diferentes temperaturas e agentes lixiviantes. Em meio alcalino, os resultados obtidos indicaram que para uma solução de NaOH 5,0 molal à temperatura ambiente, se observou apenas uma baixa recuperação de zinco. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Youcai e Stanford (2000). O aumento da temperatura de lixiviação de 298,15 para 373,15K promoveu um aumento na recuperação de zinco. Estes resultados confirmam as observações dos diagramas termodinâmicos apresentados, referentes a diminuição da estabilidade das ferritas de zinco em meio alcalino com o aumento da temperatura de lixiviação.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados extraídos da literatura indicam de forma clara que nas mesmas condições de lixiviação, a lixiviação ácida é significativamente mais efetiva do que a alcalina. No entanto, essa alternativa não é a mais indicada, principalmente devido a elevada solubilização do ferro e em consequência o elevado consumo de reagente. Lixiviação ácida em altas temperaturas sob pressão seria talvez a opção mais indicada, em virtude do decréscimo do consumo de reagente devido a reação de hidrólise do ferro.

Em condições alcalinas, a lixiviação com hidróxido de sódio parece ser uma opção interessante, principalmente se for realizada no interior de autoclaves. A operação de pré-tratamento de fusão alcalina com NaOH seguida da lixiviação com hidróxido de sódio parece ser a alternativa mais adequada. A partir dos diagramas  $\log a_i$  vs pH a diferentes temperaturas, pôde-se verificar que em condições fortemente alcalinas, a estabilidade da ferrita de zinco decresce acentuadamente com o aumento da temperatura, mesmo considerando-se elevadas atividades de zinco e de ferro em solução.

Os resultados extraídos da literatura referentes as alternativas de recuperação de zinco de poeiras de aciaria, confirmam as previsões termodinâmicas de lixiviação das ferritas de zinco. A lixiviação alcalina das poeiras, com ou sem pré-tratamento por fusão alcalina, parece ser a opção mais interessante.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, W.W., Opic, W.R. e Rajcevic, H.P., Caustic Leach Electrowin Zinc Process Pilot Plant Operation, 110<sup>th</sup> Annual AIME Meeting Chicago, 1981.
- Caravaca, C., Cobo, A. e Alguacil, F.J., Considerations About the Recycling of EAF Flue Dust for the Recovery of valuable metals by Hydrometallurgical Process, Resources, Conservation and Recycling, 35-41, 1994.
- Dutrizac, J.E. e Chen, T.T., The Role of Hydrometallurgy in the Recycling of Zinc, Copper and Lead, in <http://cmt-net.nrcan.gc.ca/rolehyde.htm>
- Makzec, H. e Kola, R., Recovery of Zinc and Heat from Electric Furnace Steelmaking Dust, JOM, 32-53, 1980.
- McElroy, R.O. e Murray, W., Developments in the Terra gaia process for the Treatment of EAF Dust, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canadá, 505-517, 1996.
- Olper, M., Zinc Extraction from EAF Dust with EZINEX Process, Recycling of Metals and Engineered Materials, P.B. Queneau and R.D. Petersen Edt, Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, USA, 563-578, 1985.
- Riveros, P.A. e Dutrizac, J.E., The Precipitation of Hematite from Ferric Chloride Media, in <http://cmt-net.nrcan.gc.ca/rolehyde.htm>
- Xia, D.K. e Pickles, C.A., Microwave Caustic Leaching of Electric Arc Furnace Dust, Minerals Engineering, 79-94, 2000.
- Youcai, Z. e Stanforth, R., Integrated Hydrometallurgical process for Production of Zinc from Electric Arc Furnace Dust in Alkaline media, JOM, 223-240, 2000.