

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REDUÇÃO DE FERRITA DE ZINCO¹

Mery C. G. Marroquín²
José Carlos D'Abreu³

Resumo

O presente trabalho mostra, os resultados de um estudo termodinâmico via a geração dos Diagramas Operacionais de Predominância de Fases (DOPF) dos seguintes sistemas: Zn-C-O, Zn-H-O, Zn-C-H-O, Fe-C-H-O e Zn-Fe-C-H-O, usando a versatilidade dos seguintes softwares: HSC versão 5.0, Mathcad versão 6.0 e Paint. Os DOPF representaram graficamente o potencial redutor de CO e H₂ da mistura CO-CO₂-H₂-H₂O (Ω) em função da temperatura absoluta (K).

Os Diagramas Operacionais de Predominância de Fases do sistema Fe-C-H-O foi gerado com atividades das fases presentes iguais à unidade e o correspondente ao sistema Zn-C-H-O variou-se só as atividades de ZnO e Fe₂O₃ segundo a proporção equimolar (1:2) existente na composição da ferrita de zinco pura ($a_{\text{ZnO}} = 0,34$ e $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$) e finalmente o grau de redução da mistura dos gases presentes (n) tomou valores de 0, 0.5 e 1.

Palavras-chave: Ferrita de zinco; Diagramas de fases; Pós de FEA; Redução.

¹Trabalho a ser apresentado no II Seminário de Auto-Redução e Aglomeração a Frio, do 60º Congresso Anual da ABM Internacional, Belo Horizonte, 25 a 28 de Julho de 2005.

²Eng. Metalúrgico, Mestre e Doutoranda em Metalurgia Extrativa do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

³Professor Associado, D Sc, do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

INTRODUÇÃO

Sabe-se que um 60% da produção mundial de aço corresponde aos resíduos sólidos, e um 30% destes 60% corresponde aos pós de aciaria elétrica, o que significa uma produção de 12 a 25 Kg de pós de aciaria elétrica por tonelada de aço produzido. A ferrita de zinco é um dos compostos espinélios mais estudados por ser eles muito usados na eletrônica, embora que na indústria siderúrgica, ainda constitui um problema a resolver, por ser este composto um dos constituintes dos pós de aciaria elétrica com maior porcentagem em peso de zinco, o qual pode se incrementar na medida que se incremente a reciclagem de sucata aço revestida de zinco galvanizada no processo produtivo. A ferrita de zinco pode atingir teores de 25-40 % nos pós de aciaria elétrica, sendo seguido do zinco metálico o qual também deve sua presença a sua alta volatilidade nas altas temperaturas (superiores a 1600°C).

OBJETIVO

Fazer uma análise termodinâmica da redução das misturas de ZnO e Fe₂O₃ puros pelos gases redutores CO e H₂ focando a redução da ferrita de zinco.

METODOLOGIA

Para gerar os DOPF respectivos, definiu-se as reações químicas de redução dos óxidos de ferro e zinco pela mistura sendo a terminologia usada para detalhar a metodologia utilizada: frações molares do CO e H₂ nas misturas CO-CO₂ e H₂-H₂O respectivamente, grau de redução na mistura de gases (η) e potencial redutor dos gases CO e H₂ na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O (Ω).

Programas utilizados

Foram utilizados os seguintes programas de computação:

“**HSC 5.0**”, que fornece os dados termodinâmicos, para as diferentes reações químicas envolvidas em cada sistema.

“**MATHCAD PLUS 6.0**”, programa que é usado para gerar cada uma das funções do potencial redutor Ω para cada reação química, e

“**PAINT**”, programa de desenho para melhorar a apresentação dos DOPF, inicialmente gerados no programa “Mathcad Plus 6.0”.

Terminologia Utilizada

Definiram-se as seguintes expressões para o graficar o potencial reductor das misturas de gases em função da temperatura absoluta como detalha-se a seguir.

Fração molar do H₂ na mistura H₂- H₂O, N^*H_2

A fração molar do H₂ na mistura H₂-H₂O; N^*H_2 , é calculada a partir da relação da pressão parcial do hidrogênio e a pressão total do sistema, como segue:

$$N * H_2 = \frac{PH_2}{PH_2 + PH_2O} \quad \text{eq.[3.1]}$$

onde:

PH_2 e PH_2O são as pressões parciais de H_2 e H_2O na mistura, expressas em atm.

Fração molar do CO na mistura CO-CO₂, N*CO

A fração molar do CO na mistura CO/CO₂; N*CO, é calculada a partir da relação da pressão parcial de CO e a pressão total do sistema, como segue:

$$N * CO = \frac{PCO}{PCO + PCO_2} \quad \text{eq.[3.2]}$$

onde:

PCO e PCO_2 ; são as pressões parciais de CO e CO₂ na mistura, expressas em atm.

Índice de redução (η)

Esta expressão também relaciona as pressões parciais dos gases envolvidos no sistema, relação de pressões parciais dos gases H_2 e H_2O e a pressão total do sistema.

$$\eta = \frac{PH_2 + PH_2O}{PH_2 + PH_2O + PCO + PCO_2} \quad \text{eq.[3.3]}$$

Potencial redutor do CO e H₂ na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O (Ω)

Esta relação serve para determinar o potencial redutor dos gases CO e H₂ na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O, para cada reação química que envolve redução pelo CO e/ou redução pelo H₂, no sistema a considerar e que depende fundamentalmente dos valores do índice η . O potencial redutor dos gases CO e H₂ na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O, é expressa pela relação das pressões parciais dos gases CO e H₂ e a pressão total do sistema, como se pode observar na expressão seguinte:

$$\Omega = \frac{PH_2 + PCO}{PH_2 + PH_2O + PCO + PCO_2} \quad \text{eq.[3.4]}$$

Dai, substituindo as equações: eq.[3.1], eq.[3.2] e eq.[3.3] na eq.[3.4], Ω fica expresso por:

$$\boxed{\Omega = (1 - \eta)N * CO + (\eta)N * H_2} \quad \text{eq.[3.5]}$$

RESULTADOS ENCONTRADOS

Sabe-se, que a pressão de vapor do zinco é 1atm, para a temperatura de ebulição ou vaporização de 907 °C, o que significa que esta pressão de vapor do zinco atinge seu máximo valor, igualando-se ao valor da pressão atmosférica (1 atm), na temperatura de ebulição normal do zinco, 907 °C. Da mesma forma pode-se apresentar outros casos, nos quais esta pressão do sistema pode ser maior ou menor que a pressão atmosférica. Para avaliar as respectivas temperaturas de ebulição nestes outros casos, levou-se em conta as principais condições presentes nos processos siderúrgicos, ($P_{Zn} = 0 - 1 \text{ atm}$ e $P_T = 1 \text{ atm}$), para simular a redução do ZnO pelos gases CO e H₂ na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O (Ω), e também as usadas em outros processos, onde a pressão total do sistema é diferente da pressão atmosférica, e assim avaliar a redução do ZnO pelo CO e H₂ nas misturas Zn-CO-CO₂ e Zn-H₂-H₂O, respectivamente. Assim na Tabela 1, apresenta-se as pressões de vapor de zinco e suas respectivas temperaturas de ebulição segundo o Manual de Engenharia Química de Henry Perry, 1976.

Tabela 1. Pressões de vapor do zinco (mmHg, atm) e temperaturas de ebulição (°C, °K)

PRESSÕES DE VAPOR DE ZINCO E TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO			
PZn (mmHg)	PvZn (atm)	T (°C)	T (°K)
1	0,001	487	760
5	0,007	558	831
10	0,013	593	866
20	0,026	632	905
40	0,053	673	946
60	0,079	700	973
100	0,132	736	1009
200	0,263	788	1061
400	0,526	844	1117
760	1,000	907	1180

O gráfico gerado a partir desta Tabela 1 com sua respectiva expressão matemática de ajuste, mostra na Figura 1 a curva da pressão de vapor do zinco, PvZn (atm) em função do inverso da temperatura, $1/T \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ que é uma aproximação à equação de Clausius – Clapeyron para a pressão de vapor do zinco como substancia pura.

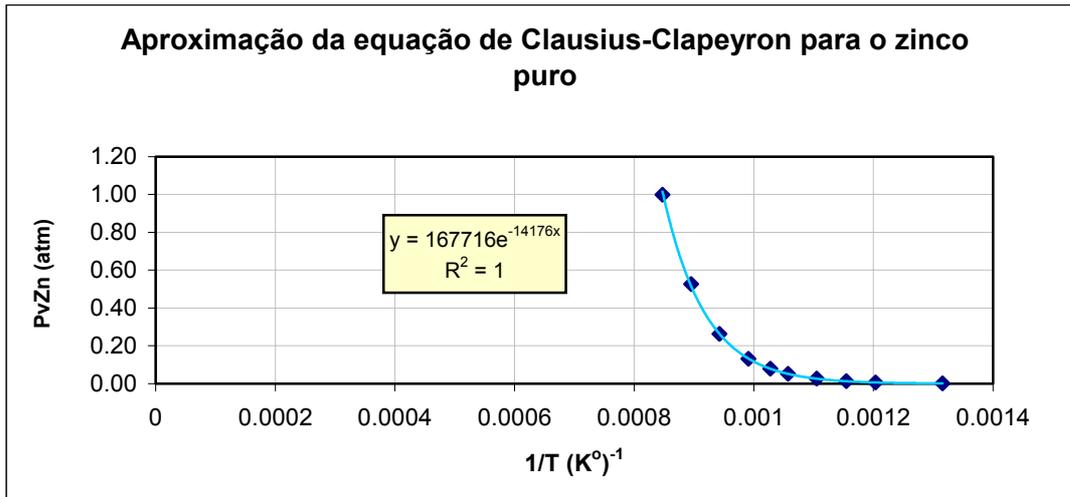


Figura 1. Aproximação da equação de Clausius - Clapeyron para o zinco puro.

Da Figura 1, tem-se a expressão:

$$PvZn (atm) = 167716 \cdot \exp\left(\frac{-14176}{T}\right)$$

e na sua forma logarítmica é:

$$\log PvZn(atm) = 5,23 - \frac{6.163,48}{T(^{\circ}K)}$$

Seguidamente são apresentados os Diagramas de Predominância de Fases para o sistema Zn-C-H-O nas Figuras 2 e 3, onde se mostra a variação de atividades do óxido de zinco e a variação das de pressões do óxido de zinco respectivamente.

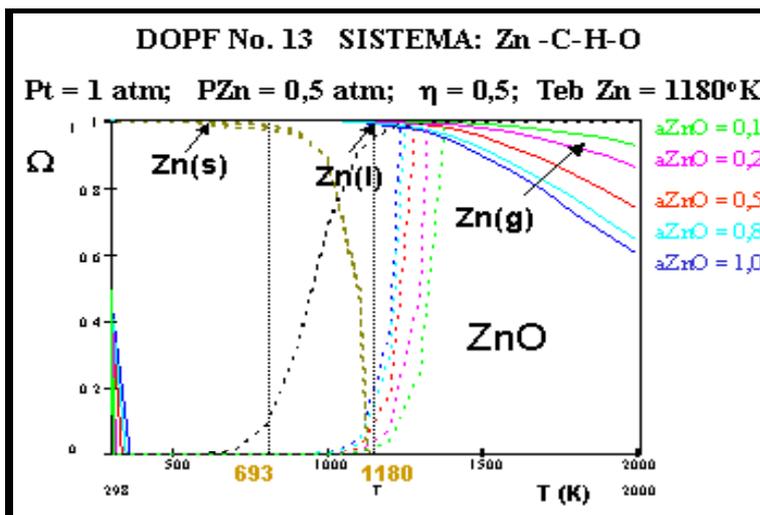


Figura 2. Variação das atividades de óxido de zinco, Sistema: Zn-C-H-O ; PT = 1 atm; PZn = 0,5 atm, $\eta = 0,5$ e $T_{eb. Zn} = 1180^{\circ}K$.

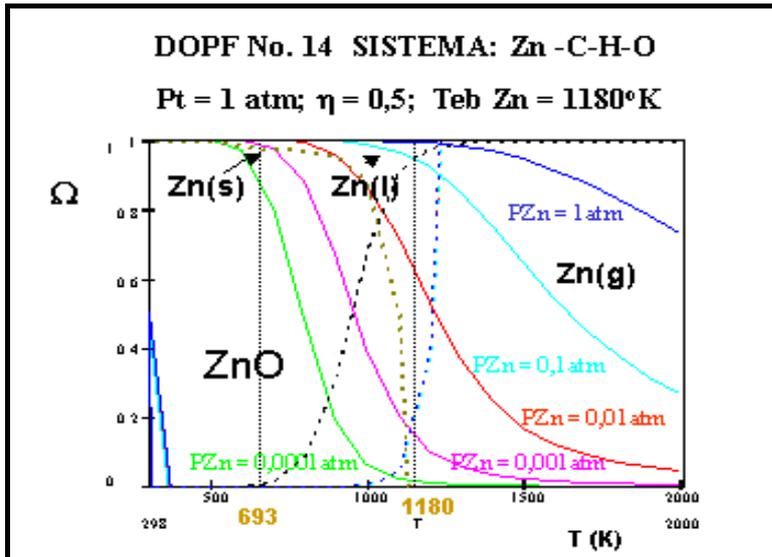


Figura 3. Variação das pressões de vapor do zinco, Sistema: Zn-C-H-O; PT = 1 atm, $\eta = 0,5$ e $T_{eb} \text{ Zn} = 1180^\circ\text{K}$.

Na Figura 4, corresponde ao DOPF do sistema Fe-C-H-O, gerado considerando todas as atividades químicas das espécies sólidas e líquidas iguais à unidade, com a variação dos índices η de 0, 0,5 e 1.

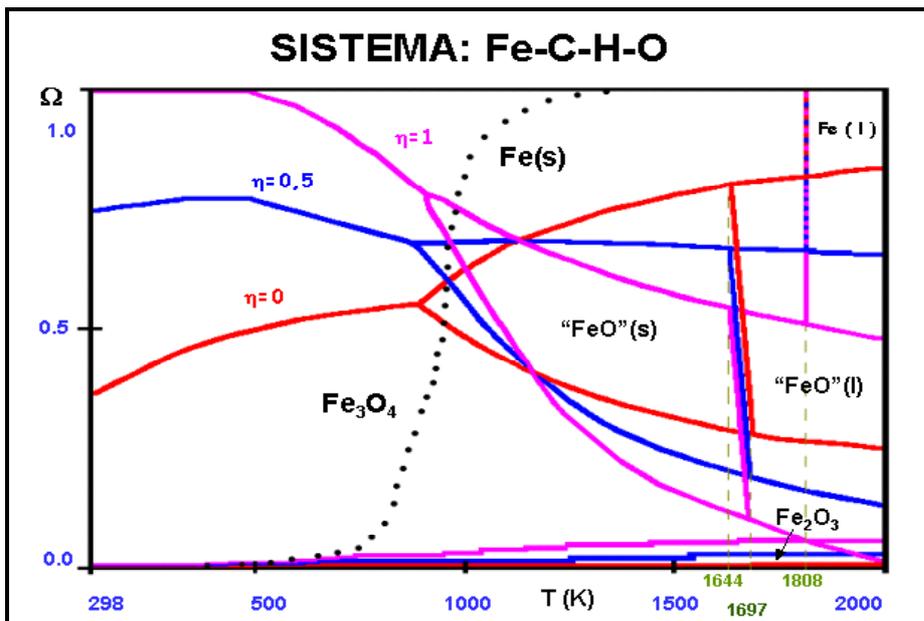


Figura 4. Variação dos índices η , para o DOPF do sistema Fe-C-H-O: $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = a_{\text{FeO}} = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\text{Fe}} = 1$, PT = 1 atm.

A fim de determinar termodinamicamente a viabilidade da reação e a possível temperatura de formação e/ou redução da ferrita de zinco ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), a partir da mistura equimolar ou estequiométrica, fez-se a superposição dos dois diagramas com os respectivos campos de predominância das fases ZnO e Fe_2O_3 , supondo que as misturas estudadas se comportam como soluções sólidas puras. Portanto, obedeceriam a lei de Raoult, onde o solvente é o Fe_2O_3 , e suas atividades iguais às suas concentrações molares. Assim, logo as misturas estequiométricas teriam teoricamente os seguintes valores de atividades químicas: $a_{\text{ZnO}} = 0,34$ e $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$.

Na Figura 5, mostra-se o DOPF, do sistema Zn-Fe-C-H-O gerado para a mistura equimolar ou estequiométrica com $a_{\text{ZnO}} = 0,34$ e $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$

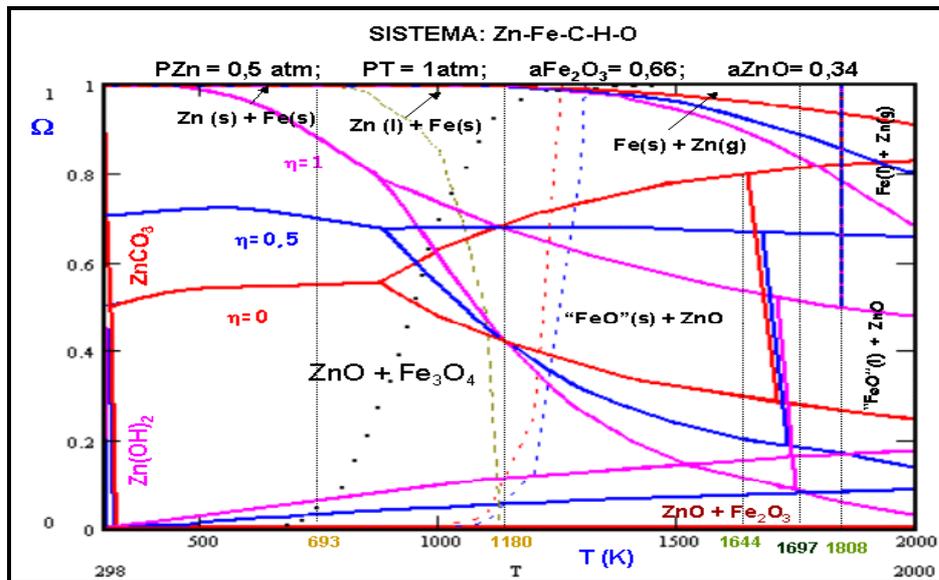


Figura 5. Sistema Zn-Fe-C-H-O: PZn = 0,5 atm, PT = 1 atm, $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$ $a_{\text{ZnO}} = 0,34$ com as respectivas variações dos índices η

CONCLUSÕES

1. Nos DOPF do sistema Zn-C-H-O: Ω vs. T , a medida que aumenta a pressão de vapor de zinco, (PZn) de 0 para 1, e por outro lado, a atividade de óxido de zinco (a_{ZnO}) diminui de 1 para 0 ocorre um aumento do campo do óxido de zinco, se desfavorecendo a redução do óxido de zinco para a fase metálica para quaisquer das atmosferas redutoras: CO ($\eta = 0$), H_2 ($\eta = 1$) ou a mistura dos dois gases CO e H_2 ($\eta = 0,5$) e vice-versa.
2. Nos DOPF dos sistemas: Fe-C-H-O, a medida que as atividades dos seus óxidos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , "FeO") diminuem de 1 para 0, e a atividade do ferro metálico a_{Fe} aumenta de 0 para 1, ocorre o aumento do campo de predominância da fase oxidada respectiva e também aumenta seu poder redutor Ω ou se favorece o grau de dificuldade de redução para sua fase oxidada ou metálica correspondente, em qualquer das atmosferas redutoras estudadas.
3. Nos DOPF: Ω vs. T do sistema Zn-Fe-C-H-O. No caso da mistura estequiométrica ou equimolar, com: PT = 1 atm., PZn = 0,5 atm., $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$ e $a_{\text{ZnO}} = 0,34$; o potencial redutor do CO e H_2 na mistura CO-CO₂-H₂-H₂O (Ω) para a redução das fases ZnO + Fe_2O_3 depende dos valores de índice η , no caso da figura 5, quando $\eta = 0,5$, necessita-se um valor de $\Omega < 0,2$ e temperaturas menores que 2000°K.

Agradecimentos

À entidade financiadora das bolsas de estudos em pós-graduação CNPq e aos colegas Orfelinda Avalo, Francisco Ribeiro Filho, Francisco Martins e ao Prof. Roberto Avillez, pela ajuda prestada na elaboração da fase inicial destes diagramas.

REFERÊNCIAS

- 1 AVILLES R. R. & DA COSTA SILVA A. L. V., **Termodinâmica de Materiais** 2003
DEGTEROV SERGEI, JAK EVGUENI, HAYES PETER C., & PELTON ARTHUR D., **Experimental Study of Phase Equilibria and Thermodynamics Optimization of the Fe-Zn-O System**. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 32B, p. 643-657, August 2001.
- 2 GASKELL DAVID R., **Introduction to the Thermodynamics of Materials** 3rd. Edition. School of Materials Engineering Purdue University
- 3 GONZÁLEZ G., ZCZYGIEL S., JORDENS Z.& ESCOBEDO S., **Dependence of Zinc Oxide Reduction rate on the CO concentration in CO/CO₂ mixtures**, Thermochemica Acta 278, 1996, p.129-134.
- 4 JAK EVGUENI, ZHAO BAOJUN, & HAYES PETER C., **Experimental Study of Phase Equilibria in the System Fe-Zn-O and Fe-Zn-Si-O at Metallic Iron Saturation**. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 31B, December 2000; p. 1195-1201
- 5 JAK EVGUENI, DEGTEROV SERGEI, PELTON ARTHUR D., & HAYES PETER C., **Coupled Experimental and Thermodynamic Study of the Zn-Fe-Si-O System**. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 32B, October 2001; p.793-800.
- 6 KUBASCHEWSKI O., EVANS E. LL. & ALCOCK C.B., **Metallurgical Thermochemistry**, 4th. Edition.
- 7 LEWIS L.A. & CAMERON A.M., **Oxidation Kinetics of Zinc Vapor in CO : CO₂ Mixtures: PART I. Comparison with Past Literature**. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 26 B, October 1995, p.911-918.
- 8 LEWIS L.A. & CAMERON A.M., **Oxidation Kinetics of Zinc Vapor in CO : CO₂ Mixtures: PART II. Application of Plug Flow Concepts**. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 26B, October 1995, p.919-924.
- 9 OSBORNE J.M., RANKIN W.J., MC. CARTHY D.J., & SWINBOURNE. D.R., **The Oxidation of Zinc Vapor in CO-CO₂ Gas Mixtures**. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 32B, February 2001; p. 37 - 45.

TERMODYNAMICS ANALYSIS OF ZINC FERRITE'S REDUCTION⁴

Marroquín Mery C. G.⁵
D'abreu José Carlos⁶

Abstract

Several DOPF (phase predominance operational diagrams) were obtained based upon the thermodynamic analysis of the $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ mixtures reduction driven by CO and H_2 reducing gases, aiming the reduction of the zinc ferrite compound. In order to achieve this objective the softwares *HSC 5.0*, *MathCAD 6.0* and *PAINT* were utilized. The DOPF for the systems: Zn-C-O, Zn-H-O, Zn-C-H-O, Fe-C-H-O and Zn-Fe-C-H-O with $a_{\text{ZnO}} = 0,34$ e $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,66$, were generated and discussed.

Key-words: Zinc ferrite; Phase diagrams; EAF dusts; Reduction.

⁴ Work presented to the Self -Reduction and Cold Agglomeration Seminar, in the 60th Annual Congress of ABM-International, Belo Horizonte from 25th to 28th of July, 2005.

⁵ Metallurgical Engineer, M Sc. & D Sc. Student of Materials Science and Metallurgy Department (DCMM) of the Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio)

⁶ Associate Professor, D Sc, Materials Science and Metallurgy Department (DCMM) of the Catholic University of Rio de Janeiro(PUC-Rio)