

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS PRODUTOS DE REDUÇÃO DA FERRITA DE ZINCO PELO CO ¹

Mery Cecilia Gómez Marroquín²
José Carlos D'Abreu³
Hélio Marquês Kohler⁴

Resumo

Neste trabalho, são apresentados os resultados da redução de amostras de ferrita de zinco utilizando como gás redutor CO puro. Avaliaram-se os efeitos da temperatura e do tempo de reação na morfologia produzida nos produtos de redução no intervalo 1073 K - 1373 K e tempo máximo de redução de 105 minutos. Estes ensaios foram acompanhados pela caracterização estrutural - DRX e caracterização microscópica - MEV. Concluiu-se que a morfologia dos produtos de redução da ferrita de zinco, depende principalmente das variações de temperatura e tempo de reação.

Palavras-chave: Ferrita de zinco; Poeiras de aciaria; Redução.

MICROSTRUTURAL CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS GENERATED IN THE REDUCTION OF ZINC FERRITE AND CO

Abstract

In this work the reduction products of zinc ferrite samples by pure CO gas. It was studied to evaluate the effects of temperature and time on the morphology of the reduction products. The temperature was ranged from 1073 to 1373K and the maximum reaction time was 105 minutes. These tests were accompanied by X-Rays Diffraction and SEM characterizations. It was concluded that temperature and time were the main factors affecting the morphology of the reduction products of zinc ferrite.

Key words: Zinc ferrite; Steelmaking dusts; Reduction.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² M Sc, Eng. Metalúrgico. Doutoranda em Engenharia Metalúrgica e Materiais do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio); e-mail:mecegoma@dcm.puc-rio.br

³ D Sc, Professor Associado do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio); e-mail:dabreu@dcm.puc-rio.br

⁴ Ph D, Eng. Metalúrgico, pesquisador do Grupo de Siderurgia do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio); e-mail:hkohler@terra.com.br

1 INTRODUÇÃO

Uma série de resíduos particulados gerados nos setores de redução e refino da cadeia produtiva da siderurgia, contem expressivas quantidades de zinco em sua composição, o qual está presente principalmente nas formas de óxido e de ferrita de zinco. Esta tem sido uma das razões pela quais as poeiras de aciaria têm sido consideradas materiais perigosos, o que vem motivando sua estocagem e estimulando estudos no sentido de recuperar o zinco contido.

Segundo, Jyh-Jen⁽¹⁾ a redução carbotérmica da ferrita de zinco em temperaturas entre 1073 e 1473 K, apresenta uma energia de ativação aparente de 92,91 kJ/mol. A seguinte fenomenologia de redução foi então proposta: este composto ($ZnFe_2O_4$) primeiramente se decomporia em ZnO e Fe_2O_3 e, após esta decomposição, ocorreria a redução destes óxidos de maneira simultânea. Inicialmente a formação de vapor de zinco formaria poros no $ZnFe_2O_4$, os quais incrementariam a superfície específica, o volume e o diâmetro dos poros. O incremento do volume do sólido se daria durante a redução dos óxidos de ferro e, mais para o fim da redução, a sinterização do ferro reduziria o volume e o diâmetro dos poros, nas fases intermediárias e final, respectivamente.

Segundo, Tong Lee Fui⁽²⁾ a morfologia típica nos produtos de redução de ferrita de zinco com 100%CO, são:

Morfologia do Tipo A –Ferro poroso

Morfologia caracterizada por fases densas e compactas de ferro metálico, com poros formados pela vaporização do zinco. A ferrita de zinco se decompõe e a redução seqüencial dos óxidos de ferro e do óxido de zinco ocorre simultaneamente. Os elementos oxigênio e zinco são transferidos para a fase gasosa (*i.é:100%CO-1373K*).

Morfologia do Tipo B- Wüstita porosa coberta com ferro denso

Nesta o ferro está presente na forma de camadas recobrando as paredes dos poros da wüstita. As camadas densas de ferro podem se quebrar periodicamente, expondo os óxidos internos e assim, o processo de redução evolui (*i.é:90%CO-1223K-10min*).

Visando contribuir para um maior entendimento da fenomenologia de redução deste composto, este trabalho é parte de um projeto que tem como objetivo geral estabelecer a fenomenologia cinética e morfológica da redução da ferrita de zinco contido nas poeiras de aciaria, por misturas CO e CO_2 .

2 METODOLOGIA

Inicialmente foi produzida ferrita de zinco em laboratório a partir da mistura equimolar Fe_2O_3/ZnO : 1/1, segundo técnica desenvolvida pelos autores deste trabalho⁽³⁻⁶⁾ baseando se nos trabalhos dos autores: Chen e Yang,⁽⁷⁾ BID e Pradhan⁽⁸⁾ e Özbayoğlu, Hiçyilmaz e Akdemir.⁽⁹⁾

Produzida a ferrita de zinco, amostras em pó com 7g foram preparadas na forma de briquetes cilíndricos, com 2,54 cm de diâmetro.

Estas amostras sofreram, ensaios de redução com 100%CO num forno elétrico tubular acoplado a uma linha de gases, nas temperaturas de 1.073 K, 1.173 K, 1.223 K, 1.273 K e 1.373 K e tempos de 8 min; 56 min, 50 min e 105 minutos.

A amostra de ferrita de zinco M0 e os produtos de redução M1 e M2, foram primeiramente caracterizadas estruturalmente via Difração de Raios X. Para isto, usou-se o difratômetro SIEMENS, modelo D5000, I=30amp, V=40 kV com ânodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $\text{CuK-}\alpha$).

Em seguida os produtos de redução: M1, M2, M3, M4, M5 e M6 foram caracterizadas morfológicamente, via Microscópio Eletrônico de Varredura-MEV (DSM 960 Zeiss West Germany V=20kv) acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) para a determinação dos elementos químicos presentes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Redução

A curva cinética obtida nos testes de redução das amostras de ferrita de zinco, a diferentes temperaturas e tempos com 100%CO é apresentada na Figura 1.

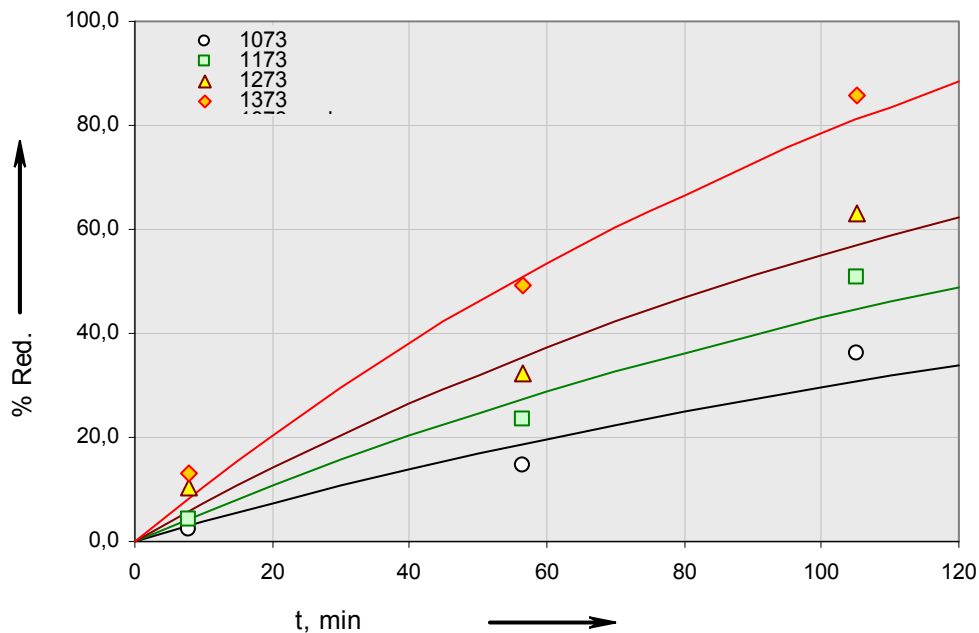


Figura 1 – Curvas de redução da ferrita de zinco a diferentes temperaturas com 100% CO

3.2 Caracterização Estrutural

Na Figura 2, pode-se observar difratogramas comparativos da amostra de ferrita de zinco produzida em laboratório (M0) e duas amostras de produtos de redução M2(100%CO-1073K-56,5min) e M3(100%CO-1073K-105min).

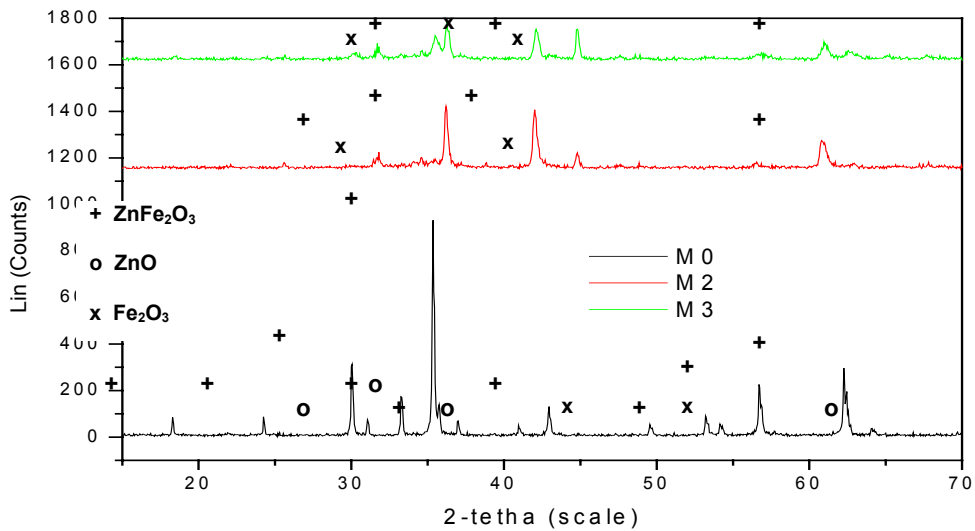


Figura 2 - Difractogramas comparativos da amostra de ferrita de zinco M0 e produtos de redução M2 e M3.

Os difractogramas comparativos dos produtos de redução M2 e M3 mostraram a diminuição gradual da largura dos picos característicos de ferrita de zinco neles contidos em relação ao espectro original M0.

3.3 Caracterização Microscópica

As imagens MEV e EDS correspondentes aos produtos de redução: *M1(100%CO-1073K-8min)*, *M2(100%CO-1073K-56,5min)*, *M3(100%CO-1073K-105min)*, *M4(100%CO-1373K-8min)*, *M5(100%CO-1373K-56,5min)* e *M6(100%CO-1373K-105min)* estudadas, são mostradas nas Figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8 respectivamente.

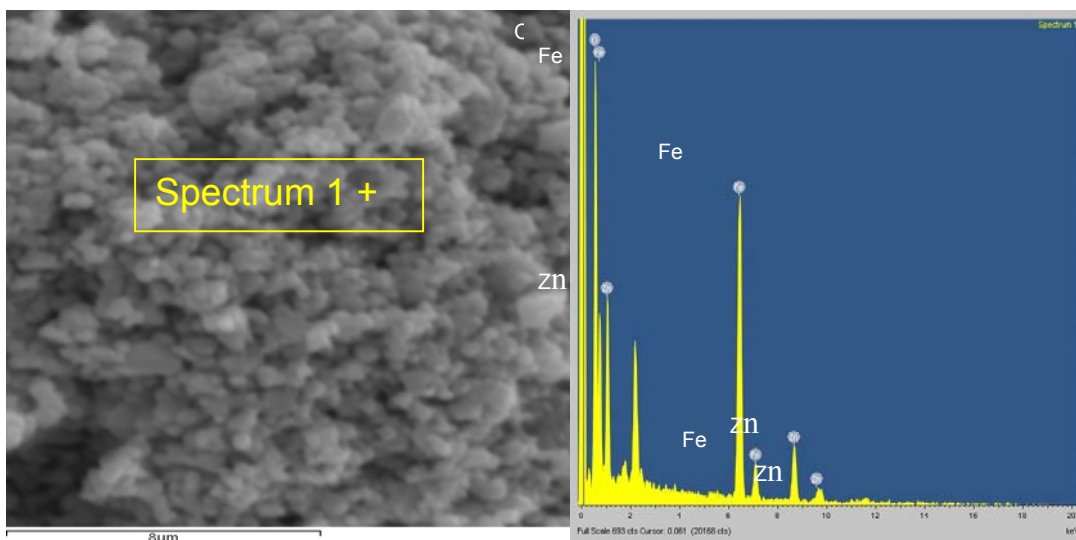


Figura 3 – Imagem MEV a 5000x e EDS da amostra M1(100%CO-1073K-8min)

Na Figura 3, relativa à amostra M1, ainda não se evidencia uma clara morfologia de redução, por se tratar de um processo a baixa temperatura e tempo curto, sinal que a ferrita de zinco encontra-se sem reagir.

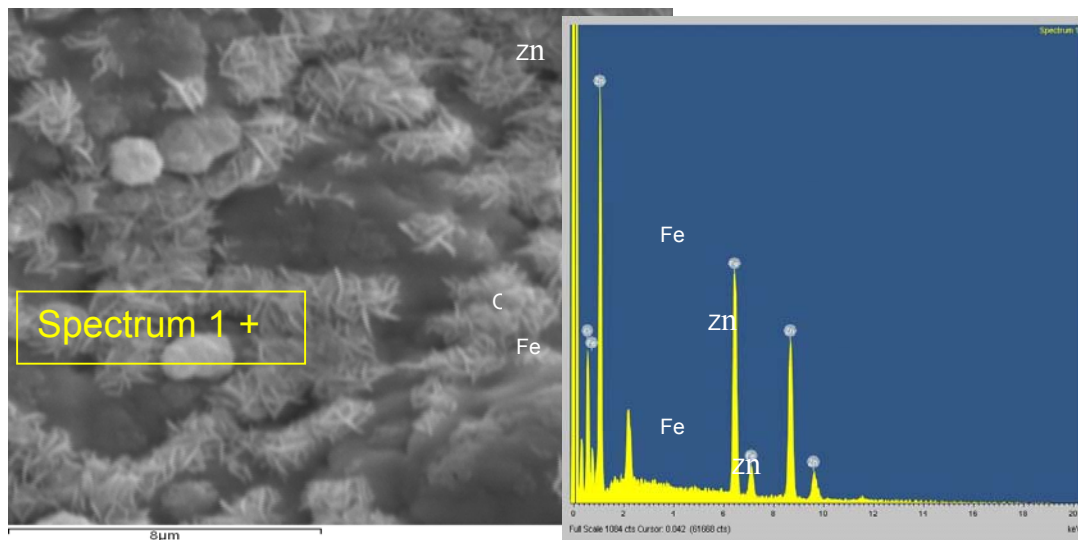


Figura 4 – Imagem MEV a 5000x e EDS da amostra M2(100%CO-1073K-56,5min)

A Figura 4, mostra morfologias mais características, ainda constituídas por óxidos de ferro (região cinza) e óxido de zinco (na forma de filamentos aciculares ou microdendritas em tons claros), evidenciando um processo de decomposição da ferrita de zinco nos seus óxidos constituintes e posterior redução simultânea.

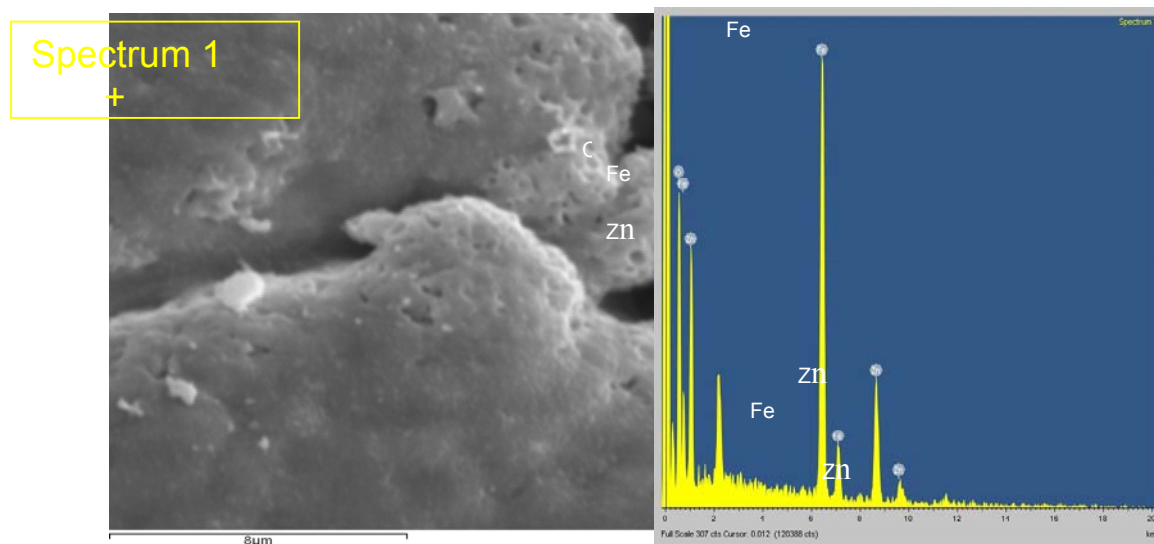


Figura 5 – Imagem MEV a 5000x e EDS da amostra M3(100%CO-1073K-105min)

A Figura 5, mostra uma região de trinca da amostra M3, a fase predominante ferro metálico na forma de camadas compactas, e ainda a fase óxido de zinco recobrendo os microporos.

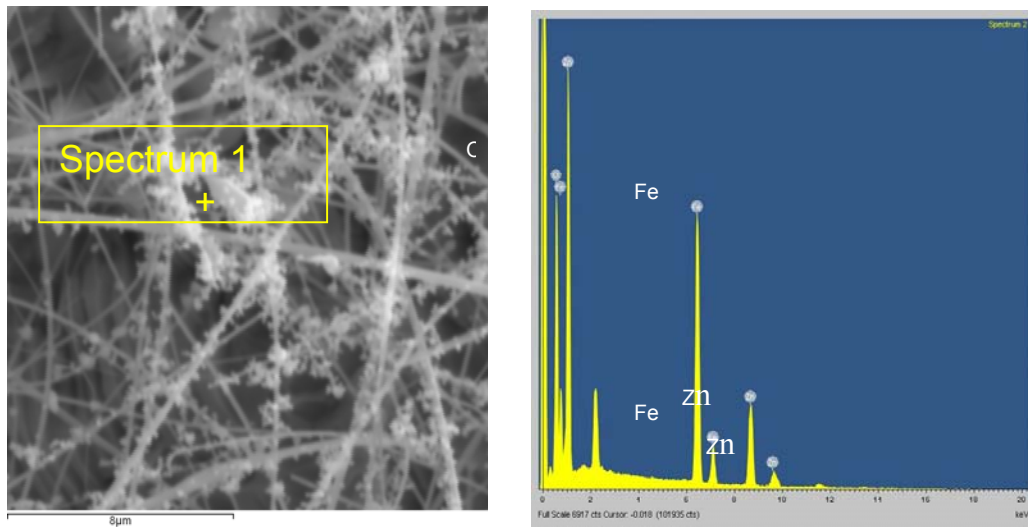


Figura 6 – Imagem MEV a 5000x e EDS da amostra M4(100%CO-1373K-8min)

A Figura 6, mostra o óxido de zinco em filamentos aciculares na forma de dendritas, numa matriz constituída por finas camadas densas de óxidos de ferro, evidenciando um processo de decomposição da ferrita de zinco.

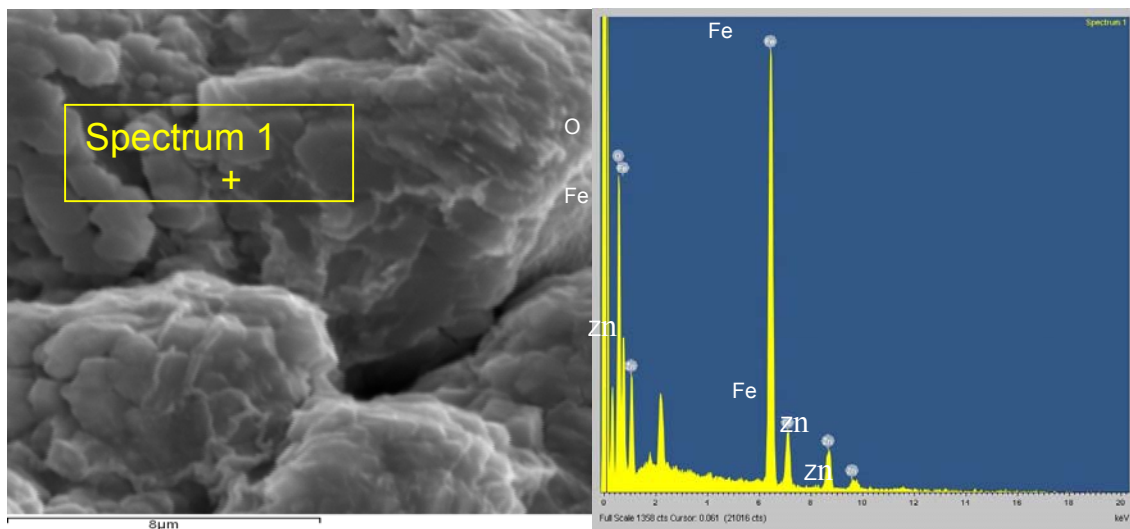


Figura 7 - Imagem MEV a 5000x e EDS da amostra M5(100%CO-1373K-56,5min)

A Figura 7, mostra a predominância da fase ferro metálico na forma de finas camadas densas formando agregados botrioidais ou reniformes, e ainda observa-se a presença de finos filamentos aciculares de oxido de zinco nos poros.

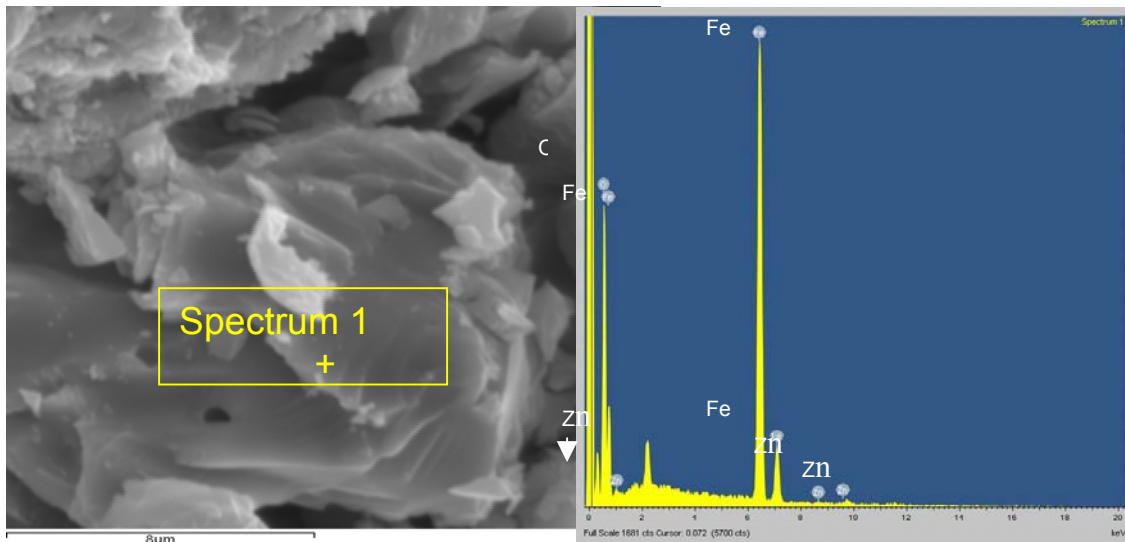


Figura 8 - Imagem MEV a 5000x e EDS da amostra M6(100%CO-1373K-105min)

Na Figuras 8, mostra-se a fase predominante ferro denso na forma de finas placas delgadas tipo rosetas, morfologia típica da redução a altas temperaturas e tempos prolongados.

4 CONCLUSÕES

* A caracterização estrutural via Difração de Raios X da amostra de ferrita de zinco M0 e dos produtos de redução M2 e M3 permitirem observar que incrementos do tempo de redução promovem uma maior conversão da ferrita de zinco denotada pela diminuição da largura dos picos característicos deste composto em relação ao espectro original (M0).

* O estudo microscópico via MEV dos produtos de redução com 100%CO evidenciam morfologias de redução fortemente dependentes da variação do tempo e da temperatura. As morfologias características obtidas neste trabalho, são:

Morfologia Tipo 1: constituída por placas delgadas na forma de rosetas da fase ferro metálico (agregado micáceo a laminar), e formação de trincas e poros, são características da redução a altas temperaturas e tempos prolongados. (i. é:1373K-105 min). Esta morfologia é coerente com o TIPO B.

Morfologia Tipo 2: constituída por finas camadas da fase ferro metálico em agregados botrioidais a reniformes e presença de finos filamentos aciculares de oxido de zinco nos poros é característica da redução a altas temperaturas e tempos intermediários (i.é:1373K-56,5min). Também esta morfologia é similar à do TIPO B.

Morfologia Tipo 3: constituída por camadas compactas da fase ferro metálico e formação de trincas e microporos. É característica da redução a baixas temperaturas e tempos prolongados (i.é:1073K-105min). Esta morfologia é coerente com o TIPO A.

Morfologia Tipo 4: morfologias típicas da decomposição de ferrita de zinco, constituídas por finas camadas densas de óxidos de ferro (na forma de wüstita e óxidos misto de (Zn, Fe)O) e óxido de zinco, na forma de filamentos aciculares tipo dendritas. São morfologias características da redução a baixas temperaturas e tempos intermediários

(i.é:1073K-56,5min), assim como também de altas temperaturas e tempos curtos (i.é:1373K-8min).

Ressalta-se que o estudo da fenomenologia morfológica de redução da ferrita de zinco em outras temperaturas, tempos e composições gasosas, tais como: 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂, estão em andamento.

Agradecimentos

À Capes e ao CNPq pela bolsa de pós-graduação.

REFERÊNCIAS

- 1 JYH-JEN LEE, CHUN-I LIN, AND HSI-KUEI CHEN. Carbothermal reduction of zinc ferrite. Metallurgical and Materials Transactions B. Volume 32B, December 2001, p.1033-1040, 2001.
- 2 TONG, FUI LEE. Reduction mechanisms and behavior of zinc ferrite-Part 1: pure Zn Fe₂O₄. Received by the Institution of Mining and Metallurgy on 21 February, 2001; Paper published in Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Processes. Extractive Metallurgy), 110, January-April 2001.
- 3 GÓMEZ MARROQUIN M. C.; D'ABREU J. C. Reducción de ferrita de cinc, óxido de fierro III y óxido de cinc por la mezcla de gases CO - CO₂. Trabajo presentado al XIV Encuentro Científico Internacional de Verano 2007 (ECI-2007v) "Alberto Cazorla Talleri". Lima - Perú, 2-5 enero, 2007.
- 4 GÓMEZ MARROQUIN M. C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Redução de ferrita de zinco das poeiras de aciaria pela mistura CO - CO₂. Trabalho apresentado no Seminário de Processos - Recuperação e Tratamento de Rejeitos do 62^o Congresso Anual da ABM Internacional, Vitória - ES, 23 a 27 de Julho de 2007.
- 5 GÓMEZ MARROQUIN M. C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Redução de ferrita de zinco pela mistura gasosa CO - CO₂. Trabalho apresentado no Tema "Reciclagem na área de redução" do XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas -VIII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Salvador - BA, 18 a 21 de Setembro 2007.
- 6 GÓMEZ MARROQUIN M. C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Reducción de ferrita de cinc por la mezcla de gases CO - CO₂. Trabajo presentado a la 3^{ra}. Jornada IAS sobre Medio Ambiente y Reciclado. Instituto Argentino de Siderurgia. Buenos Aires - Argentina, 6 a 9 de Noviembre 2007.
- 7 HSI-KUEI CHEN; CHING-YI YANG. A study on the preparation of zinc ferrite. Scandinavian Journal of Metallurgy, No.30, 2001
- 8 BID S.; PRADHAN S. K. Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by Rietveld's analysis. Materials Chemistry and Physics No.82, p.27-37 2003.
- 9 ÖZBAYOĞLU G.; HIÇYILMAZ C.; AKDEMİR Ü. Briqueting of zinc oxide fines. Powder Technology, Vol.77 p.153-158,1993.