

# REDUÇÃO DA FERRITA DE ZINCO DAS POEIRAS DE ACIARIA PELA MISTURA GASOSA CO - CO<sub>2</sub><sup>1</sup>

*Mery Cecilia Gómez Marroquín<sup>2</sup>*

*José Carlos D'Abreu<sup>3</sup>*

*Hélio Marquês Kohler<sup>4</sup>*

## **Resumo**

No presente trabalho são apresentados os resultados obtidos na redução da ferrita de zinco equimolar, obtida em laboratório, utilizando como gás redutor 100% de CO e uma mistura 50% CO - 50% CO<sub>2</sub>. São também avaliados os efeitos: temperatura da reação e a percentagem de CO, na percentagem de redução da amostra de ferrita de zinco, óxido de ferro III e óxido de zinco, no intervalo 1073 - 1373 K. Estes ensaios foram complementados pela caracterização, física, química, estrutural e microscópica da ferrita de zinco. Concluiu-se que o aumento da temperatura bem como a percentagem de CO na mistura gasosa incrementou a redução da amostra de ferrita de zinco.

**Palavras-chave:** Ferrita de zinco; Pós de aciaria; Redução.

## **REDUCTION OF ZINC FERRITE CONTAINED IN STEELMAKING PROCESSES DUSTS BY CO - CO<sub>2</sub> GAS MIXTURES**

### **Abstract**

In this work the reaction between an equimolar synthetic zinc ferrite sample and a mixture of CO & CO<sub>2</sub> gases is studied to evaluate the effects of temperature reaction and CO content, on the reduction of zinc ferrite, iron III oxide and zinc oxide. The temperature ranged from 1073 to 1373K, and the gas mixtures from 50% and 100% of CO. These tests were accompanied by physical, chemical, structural and microscopic characterizations of the zinc ferrite generated in laboratory. It was observed that the temperature and CO content were the main factors affecting the zinc ferrite reduction.

**Key words:** Zinc ferrite; Steelmaking processes dusts; Reduction.

## 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 qual estes particulados têm sido considerados materiais perigosos, o que vem motivando sua estocagem e estimulando estudos no sentido de recuperar o zinco contido.

O zinco presente nos pós de aciaria elétrica pode chegar a cerca de 30% na sua composição, dos quais em torno de 70% esta na forma de ferrita de zinco e o restante principalmente como óxido de zinco. Desta forma a ferrita de zinco pode atingir teores altos, de 25 a 40% nos pós de aciaria, sendo o restante óxido de zinco e zinco metálico.<sup>(1)</sup> Portanto, a presença de ferrita de zinco nos pós de aciaria constitui uma realidade, acrescido do fato de que a redução deste composto ainda não está suficientemente estudada e que sua quantidade inevitavelmente aumenta nos particulados dos fumos gerados, a medida que é incrementada a reciclagem de sucata de aço galvanizada.

Segundo, Jyh-Jen<sup>(2)</sup> 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.

Visando contribuir para um maior entendimento da fenomenologia de redução deste composto, o presente trabalho é o segundo apresentado nos Congressos da ABM, constituindo parte de um projeto que tem como objetivo geral estabelecer a fenomenologia cinética e morfológica da redução da ferrita de zinco das poeiras de aciaria, por misturas CO e  $CO_2$ .

## 2 METODOLOGIA

Inicialmente foi produzida ferrita de zinco em laboratório a partir da mistura  $Fe_2O_3/ZnO$ : 1/1, segundo técnica desenvolvida pelos autores: Chen e Yang;<sup>(1)</sup> Bid e Pradhan<sup>(3)</sup> e Gómez e D'Abreu<sup>(4,5)</sup> e aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos, segundo o autor Özbayoğlu.<sup>(6)</sup>

A ferrita de zinco produzida foi caracterizada estruturalmente via Difração de Raios X. Para isto, usou-se o difratômetro Siemens, modelo D5000, I=30amp, V=40 kV com ânodo de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $CuK-\alpha$ ) e o software Diffract Plus, Topas versão 2.1 da Bruker AXS de análise quantitativa pelo método de Rietveld.

Em seguida amostras de ferrita de zinco produzidas a partir da mistura equimolar foram caracterizadas morfológicamente via Microscópio Eletrônico de

Varredura-MEV (DSM 960 Zeiss West Germany V=20kv) e Microscópio Eletrônico de Transmissão-MET (modelo JEOL 2010 V=200kv).

A caracterização física da ferrita de zinco foi realizada usando os seguintes equipamentos:

- Multipycnometer quanta chrome V=120v e P=18PSI, para a determinação da massa específica.
- Mastersizer  $\mu$  Ver. 2.12 da Malvern Instruments, para a determinação da distribuição do tamanho e superfície específica.

Em seguimento, amostras de ferrita de zinco em pó com 7 g foram aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos, apresentando 2,54 cm de diâmetro.

Finalmente, ensaios de redução dos briquetes foram realizados num forno elétrico tubular acoplado a uma linha de gases de CO, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, nas temperaturas de 1073, 1173, 1273 e 1373 K, nos tempos de 8, 56,5 e 105 minutos, e composições gasosas de 100 % CO e 50 CO % - 50% CO<sub>2</sub>.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização Estrutural

Na Figura1, pode-se observar o difratograma da amostra de ferrita de zinco produzida em laboratório, ajustada segundo o método Rietveld, mostrando as seguintes percentagens: Ferrita de zinco (94,82% ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Óxido de ferro III (3,48% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Óxido de zinco (1,70% ZnO).

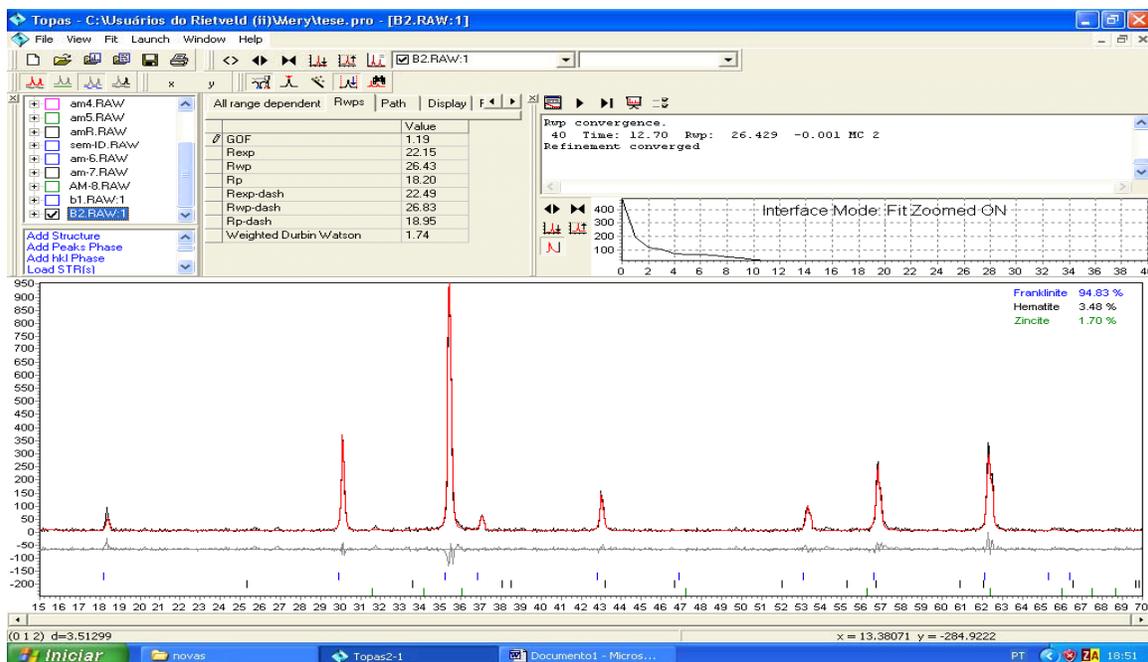
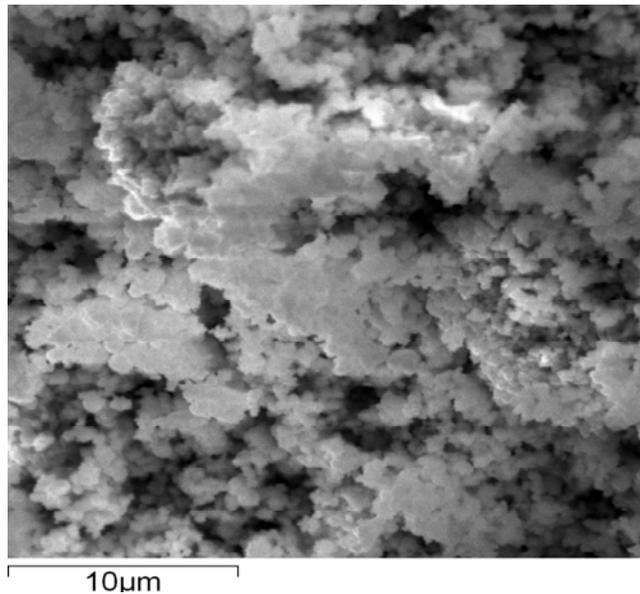


Figura 1 – Ajuste do difratograma da ferrita de zinco produzida segundo o método de Rietveld.

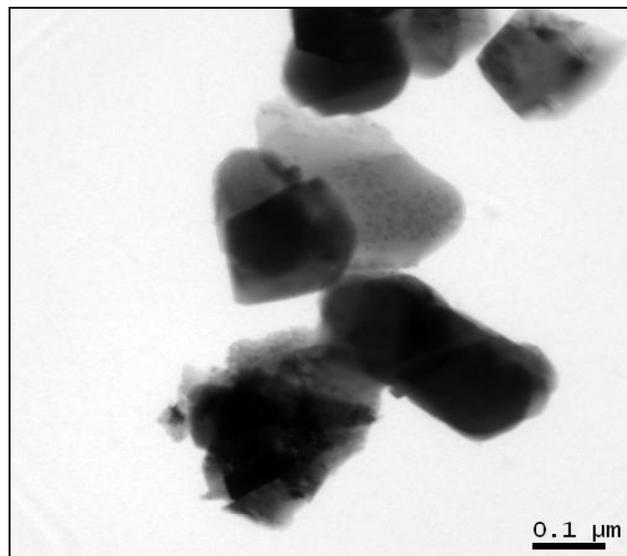
### 3.2 Caracterização Microscópica

Para complementar o trabalho de identificação e/ou quantificação das fases presentes na amostra de ferrita de zinco via Difração de Raios X, usou-se as Microscopias Eletrônicas de Varredura-MEV e de Transmissão-MET.

Na Figura 2, observa-se uma imagem no MEV da amostra de ferrita de zinco como produzida, na qual se sobressai a presença majoritária de glóbulos brancos de ferrita de zinco, além de alguns poros. Na imagem do MET, apresentada na Figura 3, pode-se observar a presença de minúsculas partículas de ferrita de zinco, com tamanhos na faixa de 100 nm.



**Figura 2** – Imagem no MEV da amostra de ferrita de zinco produzida



**Figura 3** – Imagem no MET da amostra de ferrita de zinco como produzida

### 3.3 Caracterização Física

Foram determinados o tamanho médio das partículas, superfície específica, massa específica e porosidade da amostra, os quais são apresentados a seguir:

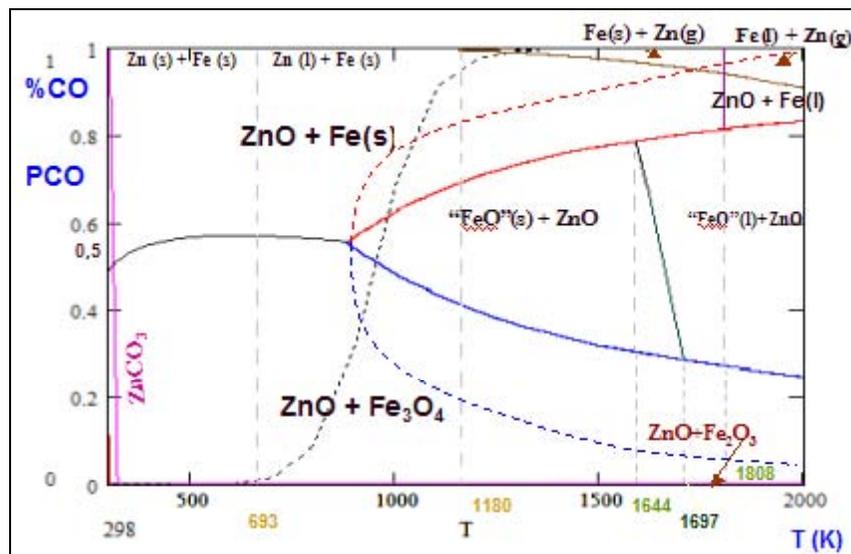
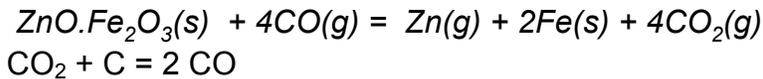
- Diâmetro médio das partícula: 100 % - 37  $\mu\text{m}$
- Superfície específica: 0,1347  $\text{m}^2/\text{g}$
- Massa específica: 5,71  $\text{g}/\text{cm}^3$
- Porosidade do briquete da amostra: 0,45

A massa específica obtida foi significativamente similar a apresentada no trabalho de Tong<sup>(7)</sup> (massa específica teórica da ferrita de zinco na ordem de 5,34  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

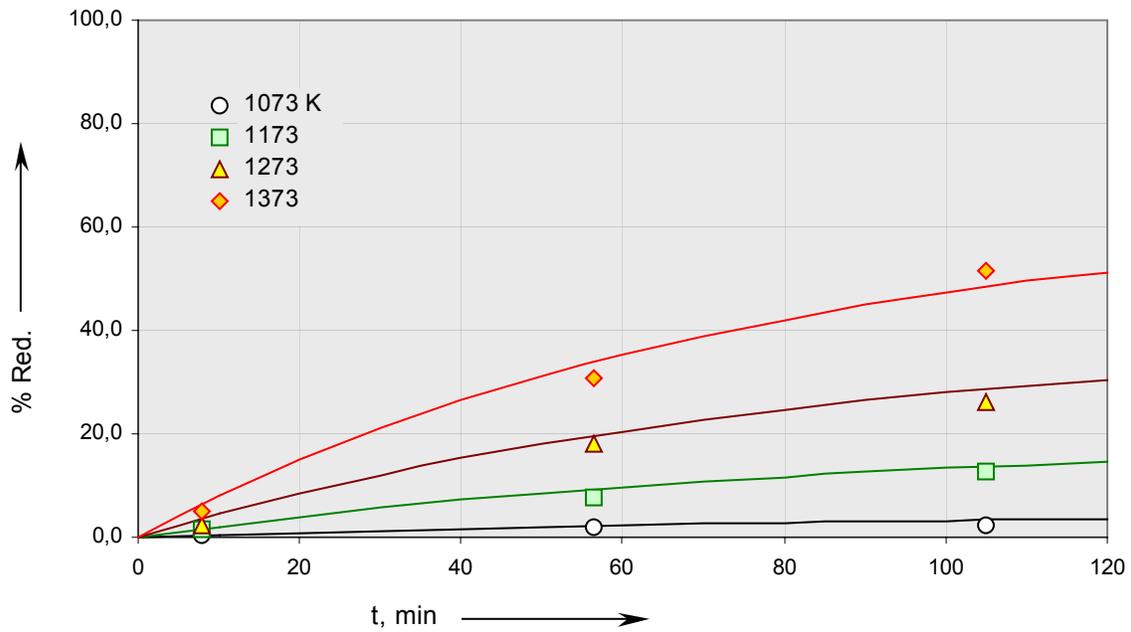
### 3.4 Redução

As temperaturas e composições de CO-CO<sub>2</sub> dos testes foram escolhidas a partir do Diagrama Operacional de Predominância de Fases (DOPF) do sistema Zn-Fe-C-O, elaborado pelos autores, Gómez, M. M. C. e D'Abreu, J. C.<sup>(8)</sup> já apresentado em trabalhos anteriores.

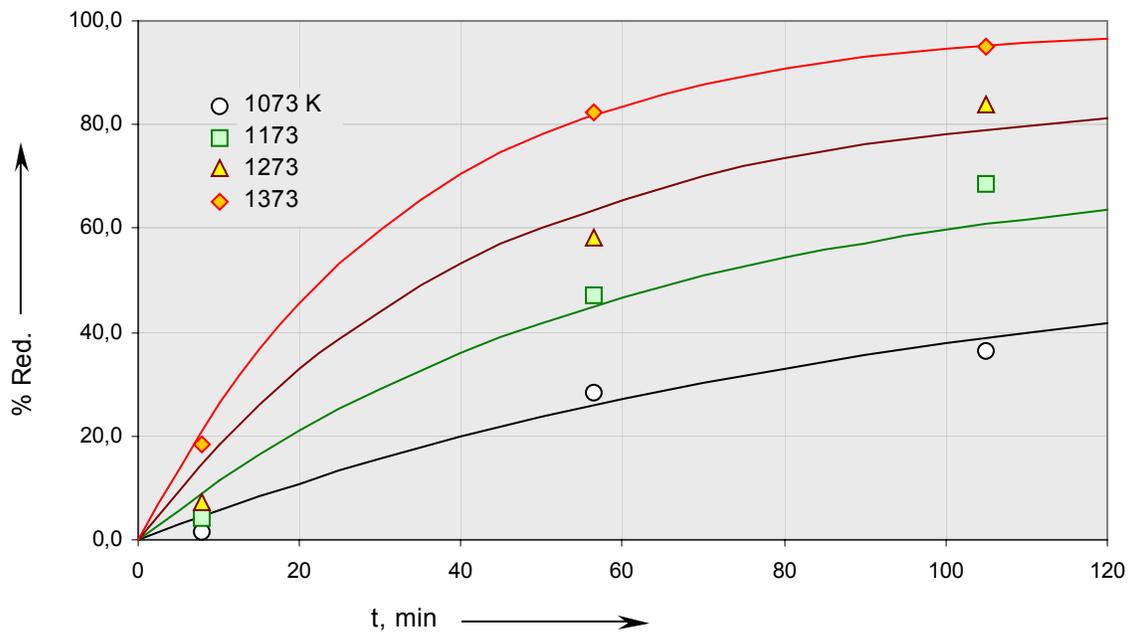
Na Figura 4, é apresentado o DOPF para o sistema Zn-Fe-C-O, assinalando os equilíbrios: ZnO-Zn e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO-Fe numa atmosfera de CO-CO<sub>2</sub> e os campos de predominância das várias espécies, considerando-se as reações de redução via intermediários gasosos. (redução da ferrita de zinco equimolar pelo CO e a reação de Boudouard):



**Figura 4** – Diagrama operacional de predominância de fases do sistema Zn-Fe-C-O. As curvas cinéticas obtidas nos testes de redução das amostras de ferrita de zinco, com 7 g, a diferentes temperaturas e tempos, estão apresentadas na Figura 5 (mistura 50% CO – 50% CO<sub>2</sub>) e Figura 6 (100% CO).



**Figura 5** – Curvas de redução da amostra de 7 g a diferentes temperaturas pela mistura de 50% CO – 50% CO<sub>2</sub>



**Figura 6** – Curvas de redução da amostra de 7 g a diferentes temperaturas com 100% CO

## 4 CONCLUSÕES

\* Os diagramas operacionais de predominância de fases (DOPF) elaborados em trabalho anterior, forneceram informações importantes para a definição das variáveis temperatura e %CO, utilizadas nos experimentos cinéticos de redução;

\* A caracterização microscópica das amostras de pó de ferrita de zinco permitiu a observação de aglomerados (clusters), formados por partículas individuais com tamanho médio da ordem de 100 nm;

\* Das curvas de redução da ferrita de zinco pelas misturas gasosas de CO, pode se concluir que:

a) os aumentos da temperatura e do tempo de reação acarretam um incremento na percentagem de redução deste composto;

b) o aumento da percentagem de CO na mistura gasosa promove uma maior conversão da ferrita de zinco;

\* O estudo das fenomenologias de redução da ferrita de zinco em outras composições gasosas estão em andamento, e seus resultados deverão contribuir para se determinar a expressão cinética definitiva da redução da ferrita de zinco pelo CO e, por conseguinte, permitir a tomada de ações operacionais no sentido de recuperar este elemento contido nas poeiras de aciaria.

## Agradecimentos

À Capes e ao CNPq pela bolsa de pós-graduação. Ao Prof. Guillermo Solórzano e aos colegas Carlos Queiroz e Raimundo Nonato Rodrigues Filho pela ajuda nas análises instrumentais.

## REFERÊNCIAS

- 1 HSI-KUEI CHEN; CHING-YI YANG. A study on the preparation of zinc ferrite. Scandinavian Journal of Metallurgy, No.30, 2001.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 GÓMEZ M. M. C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. "Contribuição ao estudo da formação da ferrita de zinco contida nas poeiras de aciaria elétrica". Trabalho apresentado no II Seminário de Auto-Redução e Aglomeração a Frio, do 59º Congresso Anual da ABM Internacional, São Paulo, 19 a 22 de Julho de 2004.
- 5 GÓMEZ M. M. C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. "Estudo cinético da formação de ferrita de zinco". Trabalho a ser apresentado no tema matérias primas para área de redução carvão, minério de ferro, fundentes e adições do XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas, Ouro Preto – MG, 12 a 15 de Setembro de 2006.

- 6 ÖZBAYOĞLU G.; HIÇYILMAZ C.; AKDEMİR Ü. Briqueting of zinc oxide fines. Powder Technology, Vol.77 p.153-158,1993.
- 7 TONG, FUI LEE. Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite-Part 1: pure Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 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.
- 8 GÓMEZ M. M. C.; D'ABREU J. C. "Estudo termodinâmico da redução da ferrita de zinco". Trabalho apresentado no III Seminário de Auto-Redução e Aglomeração a Frio, do 60<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM Internacional, Belo Horizonte, 25 a 28 de Julho de 2005.