

REDUÇÃO DE PÓS DE ACIARIA ELÉTRICA POR CO PURO E MISTURAS CO-CO₂¹

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

Resumo

A presente contribuição se refere a redução de Pós de Aciaria Elétrica -PAE, por CO puro e misturas gasosas CO-CO₂ constituindo parte de um projeto cooperativo iniciado há 5 anos, com alguns resultados preliminares já apresentados em eventos anteriores na ABM e no exterior. Preliminarmente as amostras foram caracterizadas por várias técnicas, incluindo análise química, análise estrutural (DRX), observações microscópicas (MEV/EDS) e determinações de propriedades físicas. Posteriormente, foram realizados, previamente às experiências de redução gasosa, ensaios de eliminação de matérias voláteis. As experiências de redução, que utilizaram CO puro e misturas 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂, foram realizadas num forno acoplado a uma linha de gases, com as pressões e temperaturas de CO, CO₂ e N₂ controladas, correspondentes a 1 atm e 1073 K, 1173 K, 1223 K, 1273 K e 1373 K, de temperatura. As conversões foram medidas nos tempos de 8,00 minutos; 32,25 minutos; 56,50 minutos; 80,75 minutos e 105,00 minutos. Os resultados obtidos permitiram concluir que a temperatura e o tempo foram fatores importantes na cinética das reduções, obtendo-se para energias de ativação, os valores de 52,34 kJ/mol, 66,70 kJ/mol e 86,28 kJ/mol, respectivamente.

Palavras-chave: Pós de aciaria elétrica; Cinética; Redução.

REDUCTION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUSTS BY PURE CO AND CO-CO₂ MIXTURES

Abstract

In this work the reduction of electric arc furnace dusts-EAFD, containing zinc ferrite, were performed by pure CO and the CO-CO₂ mixtures, 75%-25% and 50%-50%. The effects of temperature and time were also evaluated. In the experiments the temperature ranged from 1073 to 1373K and the reaction time were between 8 and 105 minutes. These tests were accompanied by chemical analysis, X-Rays Diffraction (Rietveld method), SEM/EDS and physical characterizations. As expected, it was concluded that temperature and time were the main factors affecting the reduction of the EAFD. Additionally, the activation energies obtained were, respectively, 52,34 kJ/mol, 66,70 kJ/mol and 86,28 kJ/mol.

Key words: Electric arc furnace Dusts; Kinetics; Reduction.

¹ Contribuição técnica ao 40º Seminário de Aciaria – Internacional, 24 a 27 de maio de 2009, São Paulo, SP, Brasil.

² D Sc, Eng. Metalúrgico, pesquisadora do Grupo de Siderurgia do DCMM/PUC-Rio; e-mail:merycgm@esp.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 Coordenador do Grupo de Siderurgia do DCMM/PUC-Rio; e-mail:dabreu@dcmm.puc-rio.br

⁴ Ph D, Eng. Metalúrgico, pesquisador do Grupo de Siderurgia DCMM/PUC-Rio; e-mail:hkohler@terra.com.br

1 INTRODUÇÃO

Um dos mais importantes problemas da indústria de fabricação do aço, a partir da reciclagem da sucata de aço no mundo, é o beneficiamento ou disposição dos resíduos produzidos nos fornos elétricos a arco e nos conversores LD/BOF. Os custos com transporte, disposição em locais apropriados e as exigências ambientais, cada vez maiores, estão fazendo com que as empresas busquem formas de evitar, minimizar e tratar corretamente seus resíduos sólidos.⁽¹⁾

Cerca de 10 kg - 20 kg de Pó de Aciaria Elétrica-PAE, por tonelada de aço produzido (1,5%), são gerados nos Fornos Elétricos a Arco (FEA) e 15 kg - 20 kg de lamas de aciaria LD/BOF (1,7%) por tonelada de aço são produzidos nos conversores LD/BOF. Os pós de aciaria elétrica são considerados resíduos perigosos por diversos órgãos governamentais (a classificação, conforme a NBR 10004, é classe I - perigoso). Atualmente diversos processos para recuperação dos elementos presentes nos pós de aciaria têm sido estudados em vários países. Muitos estudos sobre a redução carbotérmica de pós de aciaria, tanto de origem de aciaria elétrica como de LD/BOF estão sendo realizados em diversas instituições de pesquisa em parceria com indústrias siderúrgicas.⁽²⁾ A possibilidade de recuperação de vários elementos valiosos, principalmente ferro e zinco presentes nas poeiras/lamas das aciarias, tem sido testada através de processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, ou por meio da incorporação dos próprios resíduos da aciaria (lamas grossas de aciaria LD/BOF) no processo de fabricação do aço e ferro gusa.

Trabalhos realizados pelos autores Gómez Marroquín et al.^(3,4) sobre a redução do óxido de ferro III, ferrita de zinco e óxido de zinco, individualmente, pelo CO e misturas de CO-CO₂, mostraram na Tabela 1, os seguintes valores para seus parâmetros cinéticos.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos estimados pelo modelo de reação química de interface simetria esférica de óxido ferro III, ferrita de zinco e óxido de zinco

100%CO	Óxido de ferro (III)- Fe ₂ O ₃	Ferrita de zinco- ZnFe ₂ O ₄	Óxido de zinco- ZnO
Ea (kJ/mol)	55,7225	55,5980	99,3418
A (min ⁻¹)	0,6807	0,5293	52,3564
r ²	0,9958	0,9996	0,9981
75%CO-25%CO ₂			
Ea (kJ/mol)	65,2703	88,2086	130,3209
A (min ⁻¹)	2031,26	7,6641	253,2666
r ²	0,9939	0,9893	0,9930
50%CO-50%CO ₂			
Ea (kJ/mol)	74,3795	95,2083	135,6068
A (min ⁻¹)	13.225,67	11,6022	294,1512
r ²	0,9999	0,9987	0,9952

Onde: E_a é a energia de ativação aparente, A, a constante pré-exponencial de Arrhenius e r² a correlação linear do ajuste.

2 METODOLOGIA

As amostras de Pós de Aciaria Elétrica-PAE foram caracterizadas, tanto química, estrutural como microscopicamente, segundo técnica dos autores.⁽⁵⁻⁹⁾

Para a análise estrutural, usou-se o difratômetro Siemens de Difração de Raios X, modelo D5000, I = 30 amp, V = 40 kV com ânodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $\text{CuK-}\alpha$) e o software Diffrac Plus, Topas versão 3.0 da Bruker AXS de análise quantitativa pelo método de Rietveld. Em seguida amostras de PAE foram caracterizadas morfológicamente via Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (DSM 960 Zeiss West Germany V=20kv).

A caracterização física das amostras de PAE foi realizada usando os seguintes equipamentos:

- Multipycnometer Quanta Chrome V = 120 v e P = 18 PSI, para a determinação da massa específica.
- Mastersizer μ Ver. 2.12 da Malvern Instruments, para a determinação da distribuição do tamanho e da área superficial específica dos particulados

Em seguida, amostras de PAE, com cerca de 7 g, foram aglomeradas na forma de briquetes cilíndricos, apresentando 2,54 cm de diâmetro, segundo metodologia desenvolvida pelos autores Gómez Marroquín et al.⁽⁵⁻⁹⁾

Finalmente, ensaios preliminares de eliminação de matérias voláteis foram realizados previamente à redução gasosa. A redução pelo CO puro e misturas de 75%CO-25%CO₂ e 50%CO - 50% CO₂ foram realizados num forno elétrico tubular acoplado a uma linha de gases de CO, CO₂ e N₂. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 1.073 K, 1.173 K, 1.223 K, 1.273 K e 1.373 K, e nos tempos de 8,00 minutos; 32,25 minutos; 56,50 minutos; 80,75 minutos e 105,00 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização

A caracterização do PAE foi realizada como se apresenta a seguir.

3.1.1 Análise química

Na Tabela 2, mostra-se a análise química elementar e por compostos, da amostra de PAE.

Tabela 2 - Análise química de compostos e elementos presentes nos PAE

SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe₂O₃	MgO	CaO	ZnFe₂O₄	ZnO	CdO	PbO	Al ₂ O ₃	C	S
2,81	1,87	0,28	0,40	3,77	3,85	44,02	1,19	1,98	22,20	5,73	0,06	2,50	0,57	1,38	0,73

N.B.: os valores em negrito tiveram seus conteúdos obtidos pelo método de Rietveld

3.1.2 Difração de raios X

O ajuste segundo Rietveld, do difratograma experimental da Figura 1, se fez tendo em consideração os compostos majoritários presentes nas amostras de PAE

(óxido de ferro III, ferrita de zinco e óxido de zinco). Adicionalmente, o cálculo das percentagens reais destas fases foram realizadas por comparação com os resultados da análise química.

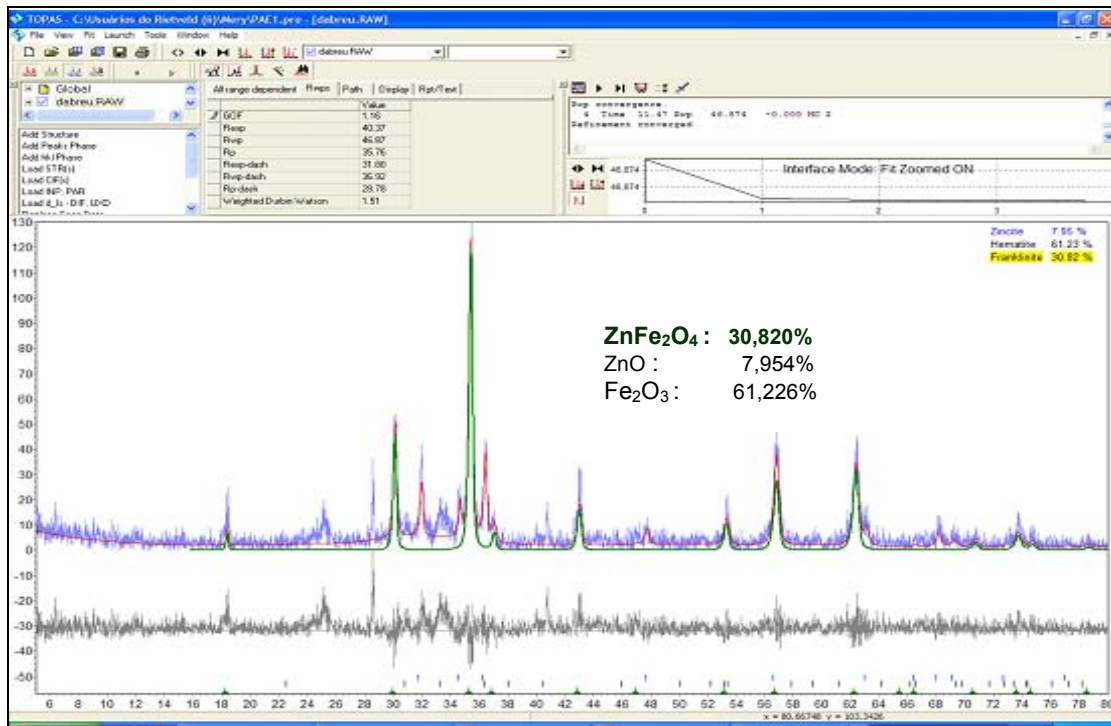


Figura 1 - Difractograma ajustado segundo o método quantitativo Rietveld dos PAE mostrando as principais fases constituintes.

3.1.3 Microscópica eletrônica de varredura

A Figura 2 ilustra as imagens do MEV, obtidas da amostra de PAE nas condições: (a) 5000x e (b) 2000x. O espectro de difração EDS correspondente à imagem do MEV da Figura 2-a, está mostrado na Figura 3.

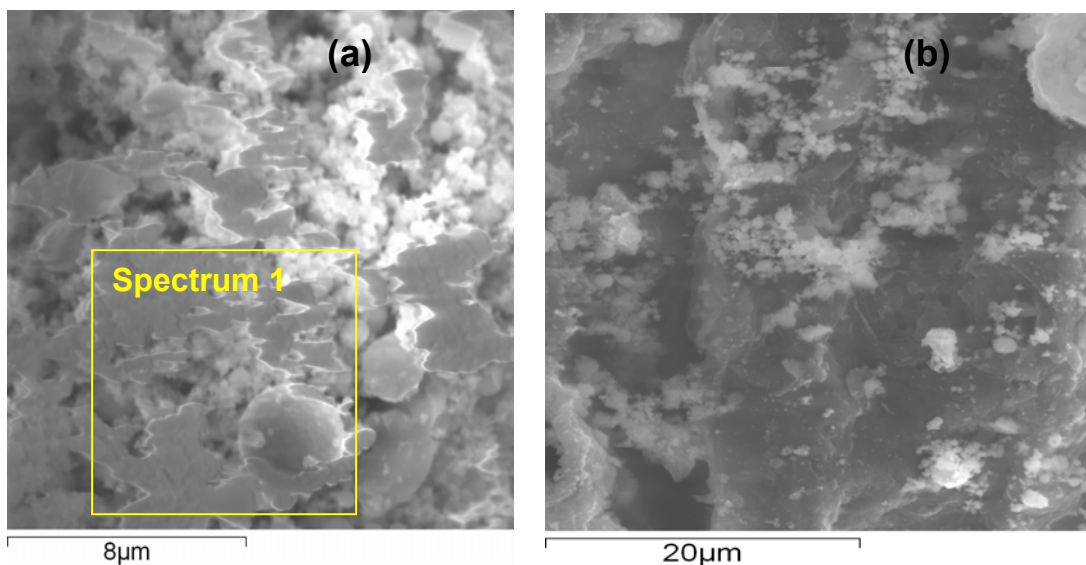


Figura 2 - Imagens MEV da amostra PAE: (a) 5000x e (b) 2000x

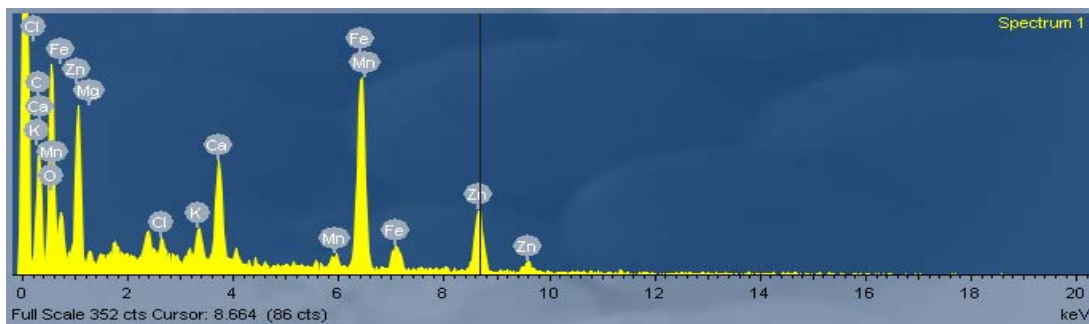


Figura 3 - EDS na região “Espectrum 1” da imagem MEV da Figura 2-a

Na Tabela 3, mostra-se a análise química elementar e por compostos da amostra de PAE.

Tabela 3 - Análise quantitativa por EDS na região “Espectrum 1” da Figura 2-a

Fe	Zn	Si	Mn	P	Cr	Na	K	Mg	Ca	Cd	Pb	Al	C	S
44,92	11,79	1,31	1,45	0,06	0,14	1,40	1,60	0,72	1,42	0,05	2,32	0,15	1,48	0,81

Observa-se que o gráfico EDS da Figura 3 e a análise elementar da Tabela 3 revelam a presença de elementos majoritários, tais como ferro e zinco, nas amostras de PAE.

3.2.4 Propriedades físicas

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

- diâmetro médio das partículas: 1,59 μm
- área superficial específica: 5,45 m^2/g
- massa específica: 4,15 g/cm^3
- porosidade do briquete da amostra: 0,33

3.2 Redução

O estudo de redução das amostras de PAE envolveu a eliminação prévia de materiais voláteis

As curvas cinéticas obtidas nos testes de redução das amostras, a diferentes temperaturas e tempos, com 100%CO, 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂ são apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente.

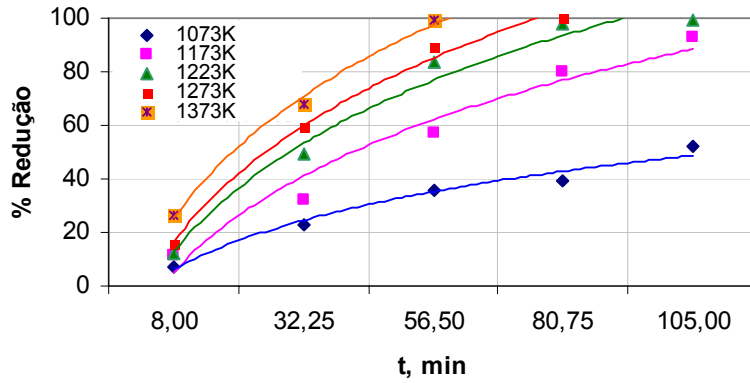


Figura 4 – Curvas de redução dos PAE com 100%CO

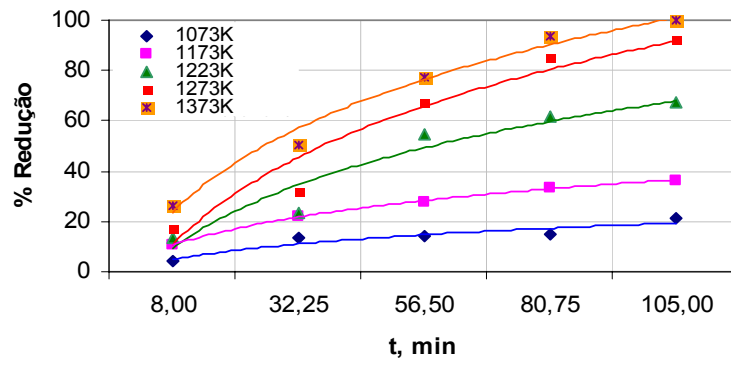


Figura 5 – Curvas de redução dos PAE com 75%CO-25%CO₂

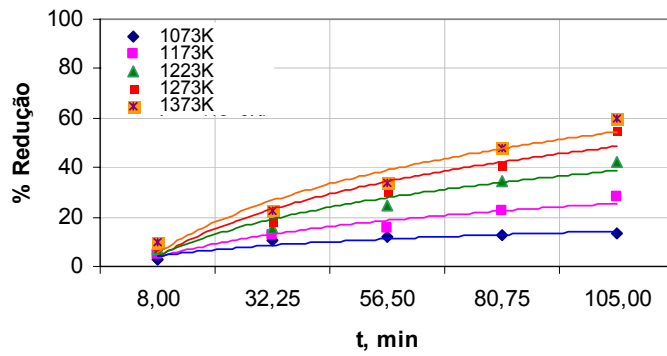


Figura 6 – Curvas de redução dos PAE com 50%CO-50%CO₂

Na Figura 4, observa-se que a maior conversão (aprox. 100%) foi obtida na máxima temperatura deste experimento (1.373K) , no tempo de 56,50 minutos de redução. Já no caso das temperaturas de 1.273 K e 1.223 K, as máximas conversões só foram conseguidas em torno dos tempos de 80,75 minutos e 105,00 minutos, respectivamente.

Em seguida, os modelos cinéticos de reação foram ajustados, matemática e estatisticamente, aos resultados de redução obtidos experimentalmente, o que permitiu gerar a equação mais adequada a cada situação.

De maneira análoga ao caso da redução do óxido de ferro III, ferrita de zinco e óxido de zinco, o modelo fenomenológico que melhor representou os resultados experimentais da redução do PAE foi, tanto para a redução pelo CO puro como pelas duas misturas estudadas, o de reação química de interface com simetria esférica, definido pela expressão:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt,$$

onde:

α é a %Redução; k, a velocidade específica de reação ; t, o tempo de reação.

Finalmente, os parâmetros cinéticos: obtidos neste trabalho, E_a , energia de ativação aparente e A, constante pré-exponencial de Arrhenius, foram::

- (a) Para 100%CO: $E_a = 52,34$ kJ/mol, e $A = 0,30$ min⁻¹;
- (b) Para 75%CO-25%CO₂: $E_a = 66,70$ kJ/mol e $A = 4,56$ min⁻¹;
- (c) Para 50%CO-50%CO₂: $E_a = 86,28$ kJ/mol e $A = 17,37$ min⁻¹.

4 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados em relação à caracterização e redução do PAE, permitiram concluir:

- a análise química das amostras de PAE mostrou ser o ferro e o zinco.os elementos majoritários em sua composição;
- a análise por DRX, via o método de Rietveld, mostrou que os principais compostos, correspondentes aos elementos majoritários foram: óxido de ferro III (44,02), ferrita de zinco (22,20%) e, por último, o óxido de zinco (5,73%);
- a análise por microscopia eletrônica de varredura-MEV, através de EDS, permitiu confirmar a presença dos elementos majoritários, bem como sua distribuição dispersa;
- foram determinados os seguintes parâmetros cinéticos para a redução do PAE estudado:
 - (a) 100%CO: $E_a = 52,34$ kJ/mol, e $A = 4,98$ mHz;
 - (b) 75%CO-25%CO₂: $E_a = 66,70$ kJ/mol e $A = 76,06$ mHz;
 - (c) 50%CO-50%CO₂: $E_a = 86,28$ kJ/mol e $A = 289,59$ mHz; e
- por fim, a comparação entre as energias de ativação aparente obtidas para as reações de redução pelas diferentes composições gasosas (Tabela 1), permitiu concluir que, enquanto para 100%CO a etapa controladora da reação global tende a ser a de redução dos óxidos de ferro, no caso da redução pelas misturas CO-CO₂, a etapa controladora configura ser de natureza mista, envolvendo as reduções simultâneas dos óxido de zinco e de ferro.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C. *Contribuição ao estudo da formação e redução da ferrita de zinco*. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.
- 2 MACHADO, J.G. *Estudo da caracterização e avaliação do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica*. 2004. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- 3 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C. *Caracterização e cinética de redução de ferrita de zinco presente em poeiras de aciaria pela mistura gasosa CO-CO₂*. 2008. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 4 GÓMEZ MARROQUÍN, 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. In: ENCUESTRO CIENTÍFICO INTERNACIONAL DE VERANO, 14., 2007, Lima, Peru.
- 5 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Redução de ferrita de zinco das poeiras de aciaria pela mistura CO - CO₂. In: 62^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória. São Paulo: ABM, 2007.
- 6 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Redução de ferrita de zinco pela mistura CO - CO₂. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS PRIMAS, 37., 2007, Salvador. São Paulo: ABM, 2007.
- 7 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. Reducción de ferrita de cinc por la mezcla de gases CO - CO₂. In: SEMINARIO DE REDUCCION, 2007, Buenos Aires. Buenos Aires: Instituto Argentino de Siderurgia, 2007.
- 8 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Reduction of zinc ferrite contained in steelmaking dusts by CO - CO₂ gas mixtures. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING - ENERGY - ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 7.; INTERNATIONAL SEMINAR ON SELF-REDUCING AND COLD BONDED AGGLOMERATION, 1., São Luís, 2008. São Paulo: ABM, 2008.
- 9 GÓMEZ MARROQUÍN, M.C.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H. Reduction of zinc ferrite contained in steelmaking dusts by CO - CO₂ gas mixtures. In: INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING, 3.; INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IRON ORE, 2., São Luis. São Paulo: ABM, 2008.