

SEQUÊNCIA DE REDUÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTES NOS PÓS DE ACIARIA ELÉTRICA PELA MISTURA GASOSA CO - CO₂¹

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

Resumo

A presente contribuição envolvendo um estudo sobre redução de óxido de zinco e óxido de ferro (III), visa estabelecer a seqüência de redução dos principais compostos presentes nos Pós de Aciaria Elétrica -PAE, por CO puro e misturas gasosas CO-CO₂ constituindo parte de um projeto cooperativo sobre a redução de ferrita de zinco iniciado há 5 anos. Os materiais utilizados tanto para a caracterização como para os testes de redução são a ferrita de zinco produzida em laboratório, o óxido de zinco puro e o óxido de ferro (III), este procedente de minérios de ferro. Nesta pesquisa foram realizadas experiências de redução utilizando como gás redutor 100% de CO e misturas de 75%CO-25%CO₂ e 50%CO-50%CO₂ usando tempos de 8 até 105 min e temperaturas entre 1073 - 1373 K. Conclui-se que a fenomenologia de redução pelas misturas gasosas é similar para as condições experimentadas, outrossim a atmosfera de CO puro enseja uma alta cinética de redução de óxido de zinco.

Palavras-chave: Ferrita de zinco; Óxido de zinco; Óxido de ferro (III); Redução.

SEQUENCE OF REDUCTION OF MAIN COMPOUNDS CONTAINED INTO EAFD BY CO - CO₂ GAS MIXTURES

Abstract

The present paper, involving the reduction of the zinc and iron (III) oxides, aims the determination of the reaction sequence for the main components of the Electric Arc Furnace Dusts – EAFD, by those gas mixtures. The utilized materials for the characterization and reduction tests were synthetic zinc ferrite, analytically pure zinc oxide and iron oxide (III) ores. The selected conditions for those experiments were atmospheres containing 100% CO, 75%CO-25%CO₂ and 50%CO-50%CO₂, reactions times ranging from 8 to 105 min and temperatures between 1073 - 1373 K. From the results one concludes that the reduction phenomenology under all the gas mixtures is similar for the experimented conditions and further, that the pure CO gas ensures a high zinc oxide reduction kinetic.

Key words: Zinc ferrite; Zinc oxide; Iron oxide (III); Reduction.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, 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 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 do DCMM/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 contém expressivas quantidades de zinco em sua composição que está presente principalmente nas formas de óxido e de ferrita de zinco. Estes altos teores de zinco são uma das razões pelas quais estas matérias particuladas têm sido consideradas resíduos perigosos, conforme a NBR 10.004, classe I – resíduo perigoso, vem motivando sua estocagem e estimulando estudos no sentido de recuperar o zinco contido.

Pode-se observar na Tabela 1, que tanto o ferro como o zinco são elementos majoritários nas poeiras de aciaria, assim como são as suas respectivas fases oxidadas (óxido de zinco-ZnO, óxido de ferro (III)-Fe₂O₃, e ferrita de zinco-ZnFe₂O₄). Em particular nos pós de aciaria elétrica, o zinco pode atingir teores entre 15 e 30%, principalmente sob as formas de zinco metálico (Zn_(s)), óxido de zinco (ZnO) e ferrita de zinco (ZnFe₂O₄). O teor de ferrita de zinco nos pós de aciaria elétrica representa, em média, 12 - 25% em peso, constituindo-se no composto de maior percentagem.

Tabela 1 - Análise química típica de compostos e elementos presentes nos Pós de Aciaria Elétrica de uma usina semi-integrada brasileira

SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	ZnFe ₂ O ₄ + ZnO	CdO	PbO	Al ₂ O ₃	C	S
2,81	1,87	0,28	0,40	3,77	3,85	44,04	1,19	1,98	28,00	0,06	2,50	0,57	1,38	0,73

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

2 METODOLOGIA

Inicialmente foi produzida a ferrita de zinco em laboratório a partir de uma mistura equimolar (Fe₂O₃/ZnO : 1/1). Após o tratamento térmico em atmosfera oxidante as misturas sinterizadas são resfriadas e moídas até ser conseguida uma granulometria similar aos seus óxidos constituintes (-37µm).

A seguir amostras de 7 g, constituídas por ferrita de zinco, óxido de zinco P.A. e de óxido de ferro (III) procedentes de minério de ferro, são aglomeradas usando uma matriz de aço de 25,45 mm. de diâmetro numa prensa hidráulica manual segundo técnica desenvolvida pelos autores Marroquín e D'Abreu⁽¹⁾ e Marroquín, D'Abreu e Kohler.⁽²⁻⁴⁾

Ensaio de redução das amostras aglomeradas foram realizados num forno elétrico tubular acoplado a uma linha de gases de CO, CO₂ e N₂, a temperaturas de 1073, 1173, 1223, 1273 e 1373 K, tempos de 8; 32,25; 56,50; 80,75 e 105 minutos, e composições gasosas de 100 %CO, 75%CO - 25%CO₂ e 50%CO - 50%CO₂, tanto para a ferrita de zinco, para o óxido de zinco P.A. como para o óxido de ferro procedente de minérios de ferro,.

A ferrita de zinco produzida a partir da mistura equimolar e as amostras de óxido de zinco e minério de ferro foram caracterizadas termicamente usando análise térmica diferencial - ATD e análise termogravimétrica - ATG. Os modelos dos equipamentos utilizados foram DTA-50 e TGA-51 do fabricante Shimadzu.

Da mesma forma estes materiais foram caracterizados estruturalmente via Difração de Raios X. Para isto, usou-se o difratômetro SIEMENS, modelo D5000, $I = 30$ A, $V = 40$ kV com anodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$) e o software Diffracc Plus, Topas versão 2.1 da Bruker AXS de análise quantitativa pelo método de Rietveld, segundo técnica proposta pelos autores Marroquín,⁽⁵⁾ e Marroquín, D'Abreu e Kohler.^(6,7)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização Térmica

Os resultados obtidos na caracterização térmica de: óxido de ferro (III), óxido de zinco e mistura equimolar via: (a) ATD e (b) ATG, são apresentados na Figura 1.

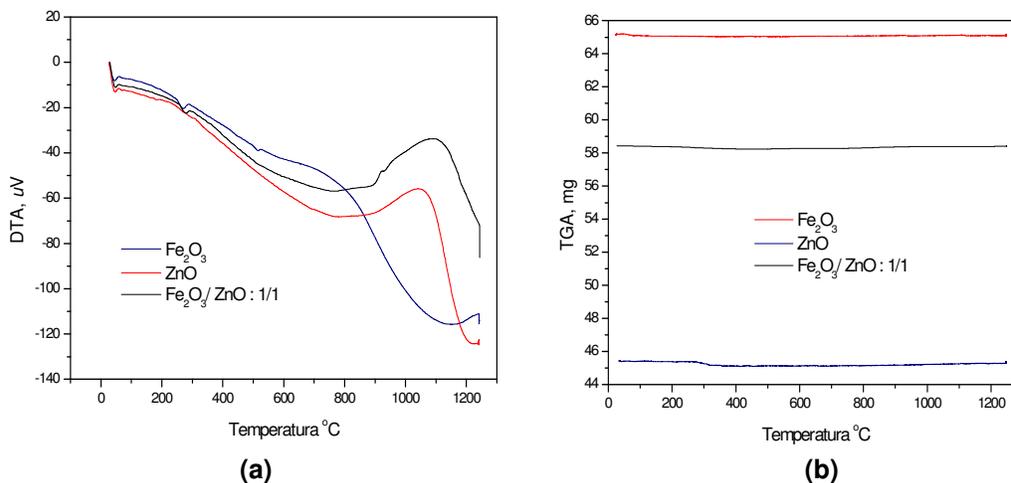


Figura 1 - (a) ATD - Análise térmica diferencial e (b) ATG - Análise termogravimétrica de óxido de ferro (III), óxido de zinco e mistura equimolar, respectivamente.

Tanto no ATD do óxido de zinco como no ATD da mistura equimolar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO} : 1/1$, notam-se que os picos endotérmicos e exotérmicos aparecem numa temperatura que oscila entre 653 K - 1.033 K e 1.283 K - 1.517 K, respectivamente. Estes picos são um indicativo da possível decomposição da ferrita de zinco na faixa de temperatura entre 1.033 K e 1.388 K.

Dos resultados observados na Figura 1-b, pode-se concluir que tanto as amostras de óxido de ferro (III), óxido de zinco assim como a mistura equimolar, $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{ZnO} : 1/1$ apresentam a mínima perda de peso total ($-5 \mu\text{g}$ ou 0,009% para o caso da mistura equimolar), resultado que sugere uma boa estabilidade tanto dos óxidos como da mistura equimolar num tratamento térmico mais prolongado.

3.2 Caracterização Estrutural

Na Figura 2 mostram-se os difratogramas comparativos de: (a) do óxido de zinco, óxido de ferro (III) e a mistura equimolar, e (b) óxido de ferro (III) e minério de ferro, respectivamente.

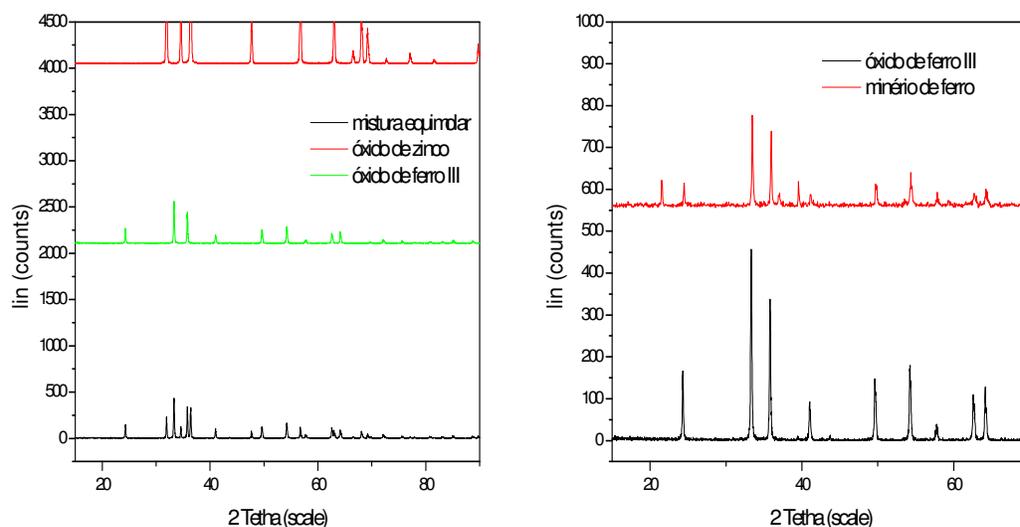


Figura 2 - Difratomogramas comparativos de: (a) óxido de ferro (III) P.A., óxido de zinco P.A. e a mistura equimolar e (b) óxido de ferro (III) P.A. e minério de ferro

Nos difratogramas da Figura 2 (a) a mistura equimolar apresenta os espectros próprios do óxido de zinco e óxido de ferro (III), sendo portanto resultado da superposição dos difratogramas dos óxidos puros, testemunhando o sucesso da preparação de amostra. Já no caso (b) os difratogramas comparativos de óxido de ferro (III) puro (99,99% Fe₂O₃), e minério de ferro (95,65% Fe₂O₃), os picos correspondentes à fase hematita (Fe₂O₃) são mais intensos no óxido de ferro (III) puro que os picos exibidos pelo minério de ferro. Portanto devido a esta similaridade no percentual da fase hematita usou-se o óxido de ferro (III) procedente de minérios de ferro para estudos posteriores de redução.

3.3 Redução

As curvas cinéticas obtidas nos testes de redução pela mistura gasosa CO-CO₂ de amostras de ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro procedente de minérios de ferro a diferentes composições gasosas, temperaturas e tempos de reação, estão apresentadas nas Figuras 3, 4 e 5.

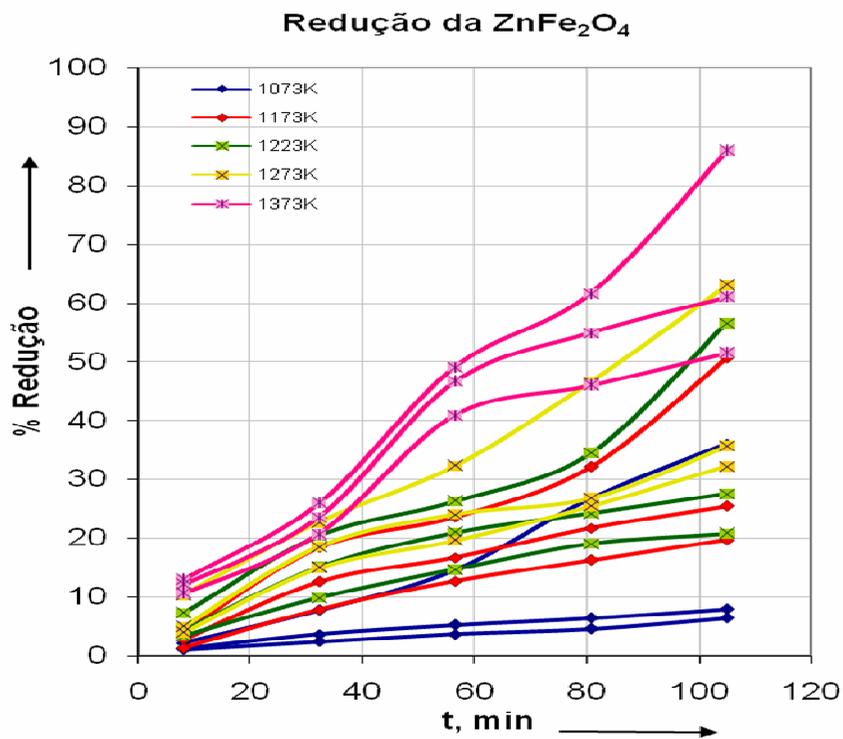


Figura 3 – Curvas de redução pela mistura gasosa CO – CO₂ de amostras de ferrita de zinco a diferentes temperaturas e composições gasosas

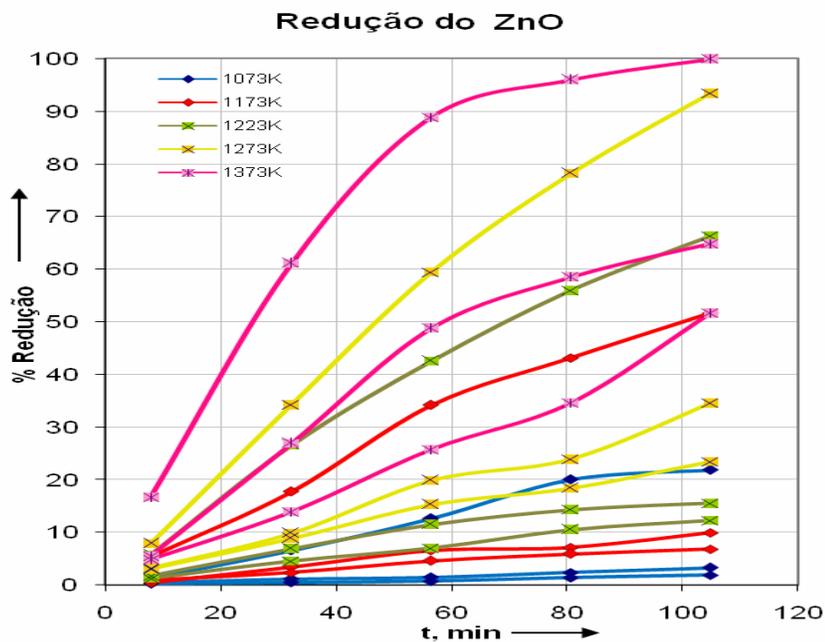


Figura 4 – Curvas de redução pela mistura gasosa CO – CO₂ de amostras de óxido de zinco a diferentes temperaturas e composições gasosas

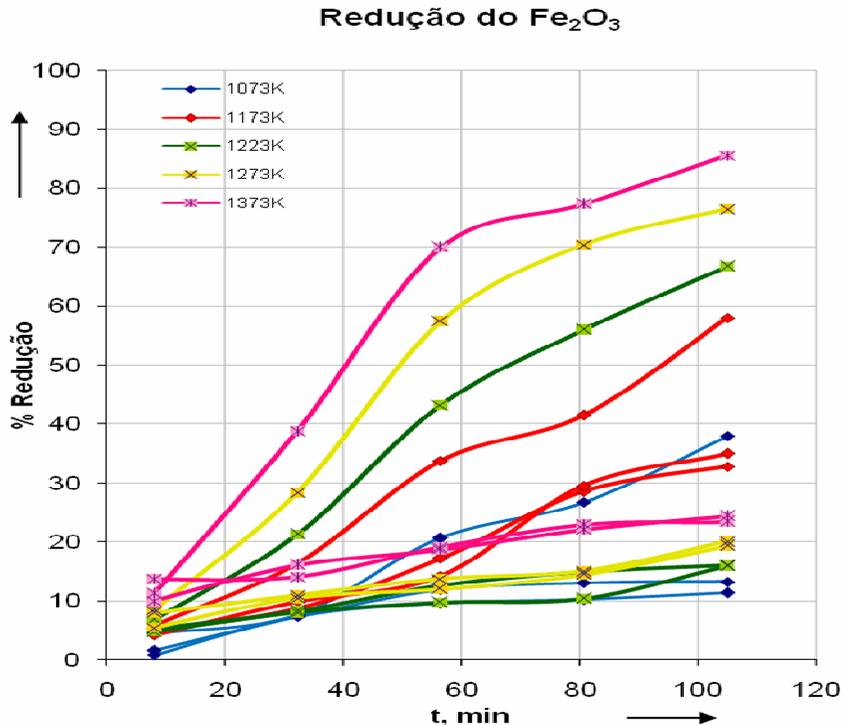


Figura 5 - Curvas de redução pela mistura gasosa CO – CO₂ de amostras de óxido de ferro (III) procedente de minérios de ferro a diferentes temperaturas e composições gasosas

Inicialmente foi feita uma avaliação cinética dos principais compostos presentes nas amostras de ferrita de zinco e poeiras de aciaria (ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III)), que envolveu o cálculo das constantes de taxa ou velocidades específicas de reação, k para, tempo de reação e velocidades médias para cada condição isotérmica.

Determinou-se então a seqüência cinética de redução por comparação de velocidades de redução (proporcionais às velocidades específicas de reação, k) corrigidas pelo ajuste segundo o modelo de reação química de interface – simetria esférica: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$.

Este estudo contribuirá para determinar a predominância da redução de um ou mais dos compostos envolvidos na redução da ferrita de zinco pelo CO puro e misturas CO-CO₂, num intervalo de tempo entre 8 e 105 min e temperaturas entre 1.073 K e 1.373 K.

Nas Figuras 6 e 7, mostram-se os gráficos de velocidades específicas médias de redução dos três principais compostos presentes nos pós de aciaria elétrica, em função das temperaturas de redução, para cada composição gasosa estudada, 100%, e misturas constituídas por 75%CO-25%CO₂ e 50CO-50%CO₂, respectivamente.

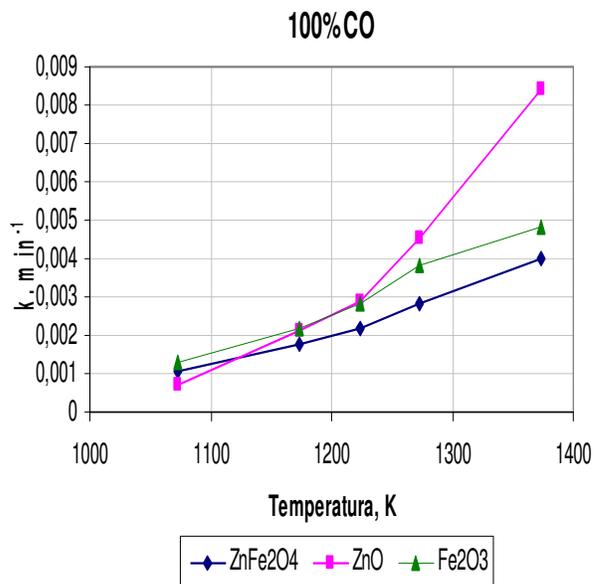


Figura 6 - Seqüência de redução com 100%CO

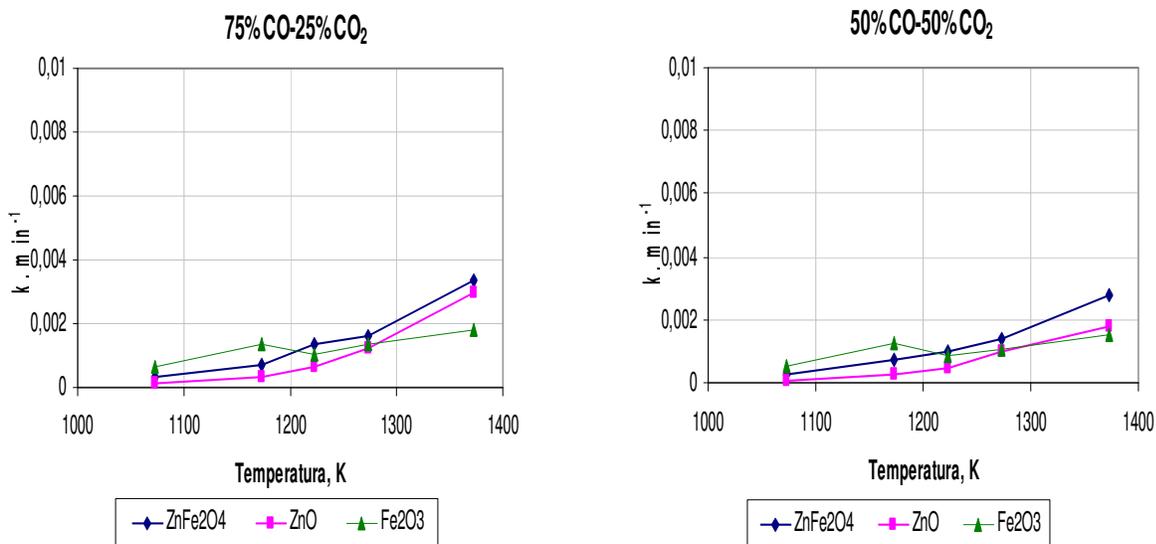


Figura 7 - Seqüência de redução com misturas: (a) 75%CO-25%CO₂ e (b) 50%CO-50%CO₂

A redução com 100% CO mostrada na Figura 6 evidencia a predominância da redução do óxido de zinco sobre os outros compostos, determinando, entre 1.273 K e 1.373 K,⁽⁸⁾ a seqüência: ZnO → Fe₂O₃ → ZnFe₂O₄.

Propõem-se ainda que a ZnFe₂O₄ reage abaixo de 1.173 K⁽⁹⁾ logo se decompondo em ZnO e Fe₂O₃ (entre 1173 e 1273K) e após isso, entre 1.180 K e 1.373 K, a redução simultânea destes óxidos é iniciada.

Sabendo que a redução da ZnFe₂O₄ é similar à da Fe₂O₃, conclui-se que a seqüência cinética de redução com 100% CO entre 1.180 K e 1.373 K é: ZnO → {óxidos de ferro}.

No caso das misturas gasosas (Figura 7), nota-se um comportamento é similar na seqüência de redução dos compostos estudados.

Por exemplo, na redução com 75%CO-25%CO₂ (7a) evidencia a seqüência de redução: ZnFe₂O₄ → ZnO → Fe₂O₃, entre 1.273 K e 1.373K, sendo que ZnFe₂O₄ se decompõe em ZnO e Fe₂O₃ abaixo de 1000°C (1273K). Após isso se iniciou a redução simultânea destes óxidos entre 1.273 K e 1.373 K. Portanto, visto que a redução da ZnFe₂O₄ é similar à da Fe₂O₃ conclui-se que a seqüência cinética de redução com 75%CO-25%CO₂ entre 1.273 K e 1.373 K também pode ser expressa de forma geral assim: ZnO → {óxidos de ferro}.

De maneira análoga ao caso anterior, a redução com 50%CO-50%CO₂ (7b) evidencia a seqüência: ZnFe₂O₄ → ZnO → Fe₂O₃, entre 1.273 K e 1.373 K, observou-se que ZnFe₂O₄ se decompõe em ZnO e Fe₂O₃ entorno de 1.000°C (1.273 K) e após isso começa a redução simultânea destes óxidos entre 1.273 K e 1.373 K. Portanto, conclui-se que a seqüência cinética de redução com 50%CO-50%CO₂ entre 1.273 K e 1.373 K não indica uma predominância significativa do ZnO, mas numa faixa ainda mais estreita de temperatura (1.300 K – 1.373 K) que pode ser expressa, assim: ZnO → {óxidos de ferro}.

4 CONCLUSÕES

- A caracterização térmica (ATD – ATG) da mistura equimolar Fe₂O₃/ZnO:1/1, permitiu estabelecer que a decomposição da ferrita de zinco se passa numa faixa de temperatura entre 1.033 K e 1.388 K.
- A caracterização estrutural via ajuste dos espectros de difração de raios X (método de Rietveld) foi uma técnica efetiva para quantificar as fases de interesse (ferrita de zinco, óxido de ferro (III) e óxido de zinco), das amostras de ferrita de zinco produzidas em laboratório e as presentes nos Pós de Aciaria Elétrica-PAE.
- Das curvas de redução pelas misturas gasosas CO-CO₂ da ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III) procedente de minérios de ferro, pode se concluir que:
 - os aumentos da temperatura e do tempo de reação acarretam um incremento na percentagem de redução destes compostos; e
 - o aumento da percentagem de CO na mistura gasosa promove uma maior conversão dos materiais estudados.
- A determinação da seqüência de redução dos principais compostos dos Pós de Aciaria Elétrica - PAE (ferrita de zinco, óxido de zinco e óxido de ferro (III)) com 100%CO e pela mistura gasosa CO-CO₂, mostrou a mesma fenomenologia observada no estudo morfológico dos produtos de redução da ferrita de zinco⁽⁵⁾ ou seja, sua decomposição inicial e redução posterior simultânea dos óxidos produzidos. Entretanto o processo sob 100% CO evidenciou uma rápida redução do óxido de zinco em relação às outras misturas estudadas.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C., 2007. "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 (ECI2007v) "Alberto Cazorla Talleri". Lima - Perú, 2-5 enero, 2007.
- 2 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. "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 62º Congresso Anual da ABM Internacional, Vitória - ES, 23 a 27 de Julho de 2007.
- 3 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. "Redução de ferrita de zinco pela mistura CO - CO₂". Trabalho apresentado no Tema "Reciclagem na Área de Redução" do XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas. Salvador - BA, 18 a 21 de Setembro 2007.
- 4 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. "Reducción de ferrita de cinc por la mezcla de gases CO - CO₂". Trabajo presentado al Seminario de Reducción. Instituto Argentino de Siderurgia-IAS. Buenos Aires - Argentina, 6 a 9 de Noviembre 2007.
- 5 MARROQUÍN MERY CECILIA GÓMEZ, 2008. "Caracterização e Cinética de Redução de Ferrita de Zinco presente em Poeiras de Aciaria pela Mistura Gasosa CO-CO₂". Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- 6 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2008. "Reduction of zinc ferrite contained in steelmaking dusts by CO - CO₂ gás mixtures". 7th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries and 1st International Seminar on Self-Reducing and Cold Bonded Agglomeration". São Paulo -SP, September 8th-10th, 2008.
- 7 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2008. "Reduction of zinc ferrite contained in steelmaking dusts by CO - CO₂ gás mixtures". 3rd International Meeting on Ironmaking and 2nd International Symposium on Iron Ore, São Luis - MA, September 22th-26th, 2008.
- 8 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2008. "Caracterização microestrutural dos produtos de redução da ferrita de zinco pelo CO". Trabalho apresentado no Seminário de Processos - Recuperação e Tratamento de Rejeitos do 63º Congresso Anual da ABM, Santos-SP, 28 de Julho ao 01 de agosto de 2008.
- 9 ROSENQVIST TERKEL, 1971 Metalurgia Extrativa 3ra. Edição. p.322.