

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA

DO RIO DE JANEIRO



CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO
QUÍMICO A BASE DE REAGENTE CLORETANTE
DE UM RESÍDUO INDUSTRIAL

Aluno: Bernardo de A. Rios

Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi

Agosto de 2006

1. Introdução:

A crescente preocupação com o meio ambiente nos dias atuais está levando com que as indústrias, tais como siderúrgicas e petroquímicas, procurem minimizar a geração de resíduos provenientes de seus processos e desenvolvam novas formas de tratamentos e reutilização dos mesmos, diminuindo assim o impacto ambiental causado por elas.

Neste contexto, este trabalho tem como motivação promover um estudo sobre a poeira gerada em um forno elétrico dedicado a fabricação de aço. Este material, identificado previamente, possui como principal constituinte a Franklinita, $(\text{ZnMnFe})_2\text{O}_4$, um cristal isométrico, opaco, pertencente à classe hexaoctaédrica com coloração preto, exceto em seções muito finas, onde exibe cor marrom e branco-acizentado em luz refletida e caráter levemente magnético. Os valores típicos de composição encontrados na literatura, dessas poeiras são: 18 a 40% Fe, 10,6 a 35% Zn, 1,15 a 6% Pb, 0,44 Al, 3,5% Ca e em alguns casos 0,02 a 0,9% Cd, 0,1 a 0,8% As e 0,1 a 0,8% Cr (Heck e Weber, 2000; Xia e Pickles, 2000). Este pó pertence à classe I, perigoso conforme a NBR 10004 (NBR 10004, 1987) e por trabalhos anteriores realizados (Brehm et al., 2001).

Por tratar-se de um material classe I deve atender algumas especificações, quanto à reciclagem, ao tratamento, à sua minimização na fonte e ao descarte. Sendo assim, uma alternativa atraente é a implementação de um tratamento químico seguido do reaproveitamento, já que a poeira é rica em ferro. Quanto ao tratamento em si, é conveniente uma análise termodinâmica prévia para que a favorabilidade da reação desejada possa ser apreciada. No caso deste trabalho, será utilizado o Cloro.

Esta prática de ustulação cloretante torna-se uma rota interessante, pois poderá viabilizar o reciclo da Franklinita como insumo ferroso, desde que a mesma transforme-se em um material com baixo teor de Zinco. Por sua vez, através das análises dos diagramas de ΔG° versus T, foi identificada a possibilidade de se

separar o Zinco (um dos elementos abundantes nesta poeira) na forma de um cloreto volátil, do Ferro que ao permanecer no resíduo sólido poderia ser reutilizado.

O presente projeto envolve então, um processamento químico a base de Cloro, incluindo uma avaliação termodinâmica e um estudo experimental da cinética do processo (cloração seletiva da poeira). É importante, ainda, chamar atenção para o fato que este Relatório está associado com um dos Projeto que foi, originalmente, submetido ao Pibic. Todavia os nomes dos mesmos (Projeto/Aluno) foram trocados..

2. Objetivos:

Processar quimicamente, a base de Cloro, um resíduo industrial proveniente de fornos elétricos utilizados na produção do Aço. O método de processamento químico a ser apreciado é a ação direta do Cloro. Objetiva-se analisar o comportamento reacional do resíduo tendo em vista a remoção do Zinco, na forma de um cloreto volátil, e a permanência do Ferro na forma de Óxido. Tais iniciativas serão conduzidas através de avaliações termodinâmicas e de um estudo experimental dedicado a apreciação da cinética da ustulação cloretante em questão.

3. Fundamentação Teórica:

Para realizar um estudo teórico sobre a alternativa escolhida de processamento químico da poeira, é necessário saber as características composicionais do material envolvido.

A análise termodinâmica permite que seja identificada a favorabilidade de uma reação química. É possível prever conversões assim como detectar valores operacionais para algumas variáveis do processo, tais como a temperatura. De fato, é uma abordagem essencial, principalmente quando se deseja reações seletivas. Por outro lado, sabe-se que a termodinâmica não fornece nenhuma previsão do comportamento cinético, ou seja, ela não permite prever um tempo de reação necessário para atingir as conversões desejadas. Sendo assim, é necessário realizar um estudo sobre este comportamento cinético, já que trata-se de um conhecimento essencial para a implantação de qualquer processo químico.

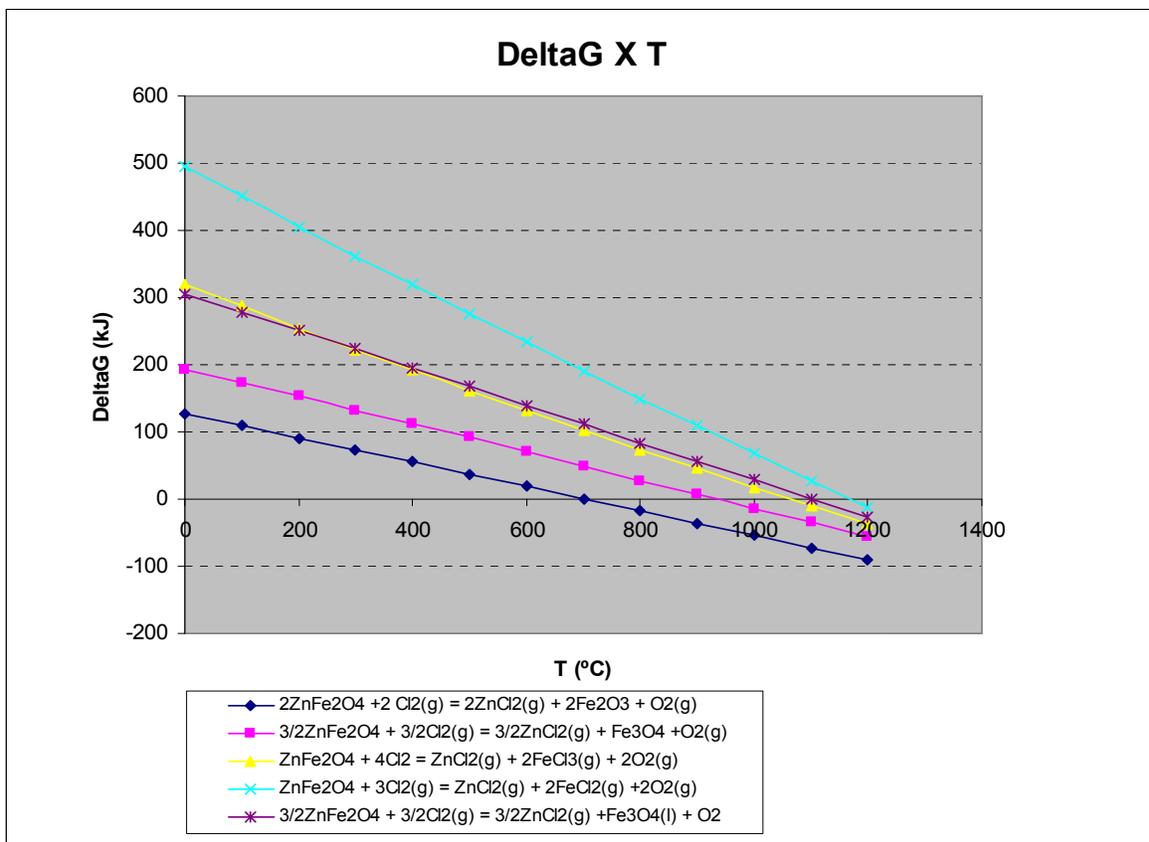
Este estudo voltou-se então, inicialmente, para a ação do cloro sobre a rede cristalina da Franklinita. Um estudo termodinâmico desta reação permitiu identificar temperaturas viáveis para que esse processamento pudesse ocorrer. Através das energias livres de Gibbs padrão (ΔG°) foi possível observar a viabilidade da formação seletiva do Cloreto de Zinco(g) e manutenção do Óxido de Ferro (III) como tal.

Para tais estudos foi utilizado o programa HSC Chemistry for Windows, versão 5.0. A análise termodinâmica foi seguida pela obtenção de dados cinéticos que estão apresentados mais à frente neste relatório.

3.1 Ação direta do cloro:

3.1.1 Estudo sobre a decomposição da Franklinita devido à ação direta do Cloro.

Na Figura 1, estão apresentados os resultados do comportamento termodinâmico da ação direta do Cloro sobre a Franklinita, considerando a geração dos produtos indicados.



(Figura 1- Ação direta do Cloro, decomposição da Franklinita, Fonte: HSC versão 5.0).

Podemos perceber que durante a uma grande faixa de temperatura nenhuma das reações apresentadas é viável, devido às suas baixas constantes de equilíbrio. Essa faixa de temperatura se prolonga quando temos como produto, a formação de Cloretos de Ferro gasosos, onde suas constantes de equilíbrio ficam ainda menores (Tabela1). Considerando ainda uma constante de equilíbrio da ordem de 10^{-3} , valor este onde uma reação química pode dar sinais de ocorrência, o sistema A permanece inviável até 500°C , o sistema B até 700°C , o sistema C até 900°C , o sistema D até 1000°C e o sistema E até 900°C .

Então, para temperaturas até 800°C, identifica-se a possibilidade da formação simultânea do óxido de ferro na fase sólida e do cloreto de zinco na fase gasosa e, conseqüentemente, da separação entre os elementos ferro e zinco presentes na poeira. .

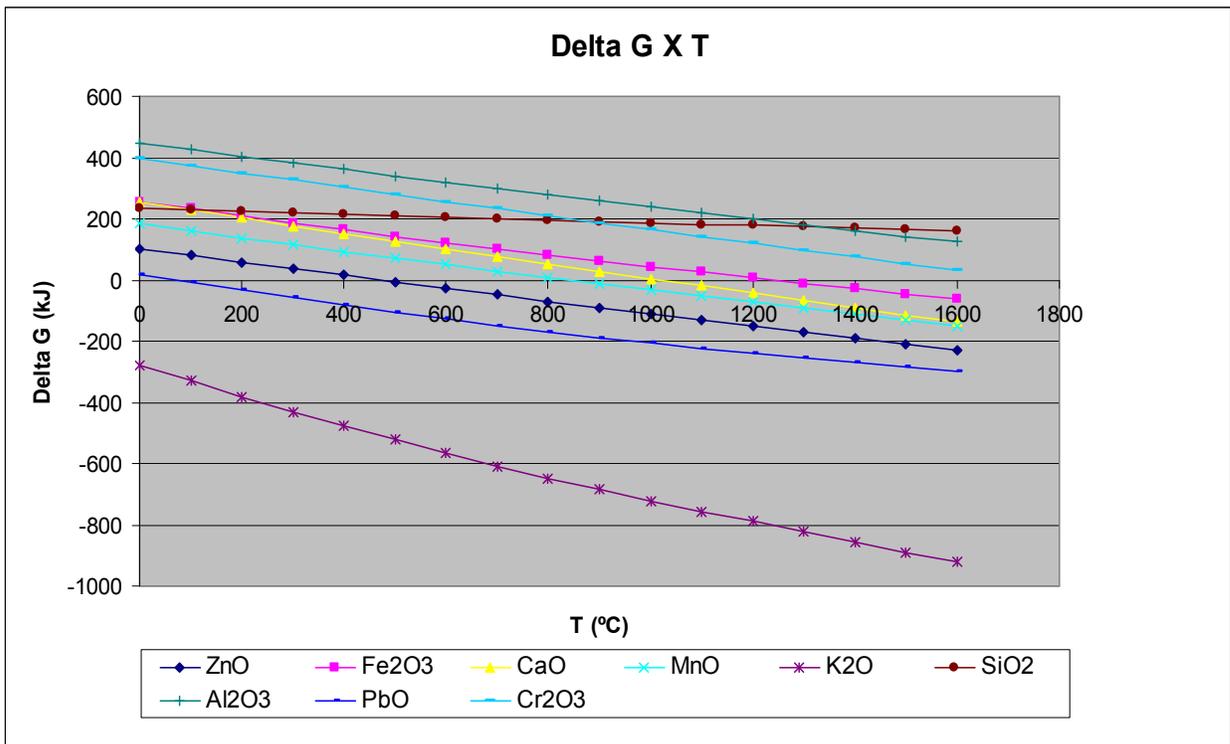
	A	B	C	D	E
T(°C)	K	K	K	K	K
0	5,71E-25	1,19E-37	7,20E-62	1,43E-95	7,92E-59
100	5,97E-16	6,26E-25	7,18E-41	7,84E-64	1,20E-39
200	9,49E-11	1,41E-17	8,20E-29	1,49E-45	1,95E-28
300	2,24E-07	8,58E-13	5,00E-21	1,05E-33	4,33E-21
400	5,20E-05	1,98E-09	1,31E-15	1,98E-25	6,57E-16
500	2,97E-03	6,42E-07	1,24E-11	2,47E-19	4,63E-12
600	6,89E-02	6,02E-05	1,33E-08	1,14E-14	4,31E-09
700	8,80E-01	2,30E-03	3,20E-06	5,48E-11	9,83E-07
800	7,13E+00	4,44E-02	2,62E-04	5,13E-08	8,12E-05
900	3,97E+01	5,10E-01	9,71E-03	1,43E-05	3,15E-03
1000	1,65E+02	3,91E+00	1,96E-01	1,59E-03	6,83E-02
1100	5,51E+02	2,19E+01	2,47E+00	8,61E-02	9,41E-01
1200	1,54E+03	9,55E+01	2,15E+01	2,64E+00	9,03E+00

A	$2\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{ZnCl}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g})$
B	$3/2\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = 3/2\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$
C	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$
D	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 2\text{FeCl}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$
E	$3/2\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = 3/2\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

(Tabela 1: Valores das constantes reacionais provenientes da ação direta do Cloro, Fonte: HSC, versão 5.0)

3.1.2 Cloração dos principais óxidos presentes na poeira

Na Figura 2, estão apresentados os resultados do comportamento termodinâmico da ação direta do Cloro sobre os principais óxidos presentes na poeira de Franklinita.



(Figura 2- Ação direta do Cloro, óxidos dos metais presentes na poeira, Fonte: HSC versão 5.0)

Foi apreciada a ação do Cloro sobre os óxidos de Fe, Zn, Ca, Mn, K, Al, Cr, Pb e Si (Tabela 2). Tal estudo permite uma avaliação da favorabilidade destas reações ocorrerem tendo como produto o cloreto do metal respectivo e seria uma contribuição para o estudo da separação desejada assim como para a avaliação sobre a evolução de outros metais na forma de cloretos nas temperaturas utilizadas durante os experimentos.

Observa-se que o Óxido de Zinco pode se transformar em Cloreto de Zinco a partir de 400°C, enquanto o Óxido de Ferro (III) só irá se transformar, teoricamente, em Cloreto de Ferro (III) a temperaturas em torno de 800°C. Quanto aos outros óxidos, o de Chumbo e o de Potássio, reage com o Cloro e vão aos seus respectivos cloretos em quaisquer das temperaturas utilizadas nos experimentos, diferentemente dos Óxidos de Silício, Alumínio, e Cromo, que não reagem na faixa de temperatura

utilizada (até 900°C). Para os Óxido de Mn e Ca, a formação dos cloretos são viáveis acima de 500°C e 800°C, respectivamente.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
T(°C)	K	K	K	K	K	K	K	K	K
0	1,79E-20	9,53E-50	1,78E-49	1,35E+53	7,77E-36	1,01E-45	2,53E-83	8,76E-01	4,20E-74
100	4,92E-12	2,94E-33	9,87E-33	1,50E+46	3,46E-23	5,69E-33	2,38E-57	1,90E+04	3,80E-50
200	3,43E-07	8,42E-24	4,24E-23	1,05E+42	6,31E-16	1,34E-25	2,35E-42	5,16E+06	2,26E-36
300	4,58E-04	1,06E-17	7,37E-17	1,59E+39	3,13E-11	8,50E-21	1,31E-32	1,76E+08	1,94E-27
400	6,88E-02	1,82E-13	1,70E-12	1,19E+37	5,91E-08	2,00E-17	8,81E-26	1,92E+09	3,48E-21
500	2,72E+00	2,28E-10	2,79E-09	2,20E+35	1,51E-05	6,26E-15	9,76E-21	1,05E+10	1,44E-16
600	4,47E+01	5,07E-08	8,14E-07	8,71E+33	1,04E-03	5,16E-13	7,31E-17	3,64E+10	5,09E-13
700	4,03E+02	3,41E-06	7,21E-05	5,90E+32	2,92E-02	1,69E-11	8,52E-14	9,29E+10	3,28E-10
800	2,36E+03	9,83E-05	2,71E-03	4,16E+31	4,27E-01	2,88E-10	2,60E-11	1,91E+11	6,22E-08
900	9,99E+03	1,54E-03	5,40E-02	3,41E+30	3,85E+00	2,97E-09	2,93E-09	3,12E+11	4,76E-06
1.000	3,31E+04	1,53E-02	6,62E-01	3,87E+29	2,40E+01	2,11E-08	1,54E-07	3,18E+11	1,82E-04
1.100	9,08E+04	1,05E-01	5,56E+00	5,68E+28	1,12E+02	1,12E-07	4,48E-06	3,11E+11	4,07E-03
1.200	2,14E+05	5,48E-01	3,46E+01	1,03E+28	4,19E+02	4,75E-07	8,12E-05	2,95E+11	5,92E-02

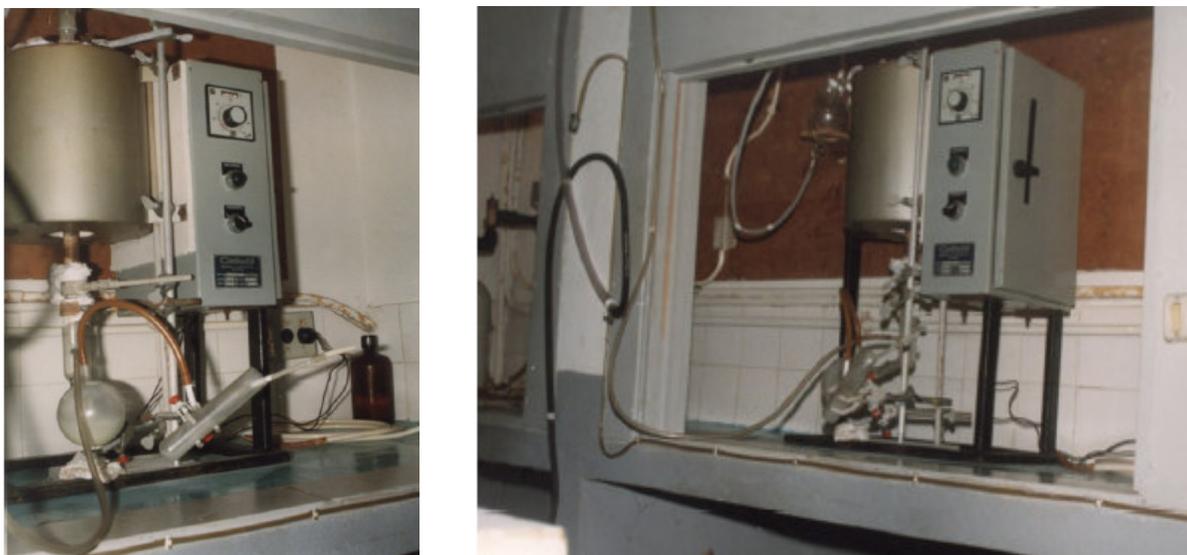
A	$2\text{ZnO} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{ZnCl}_2(\text{g}) + 1\text{O}_2(\text{g})$
B	$1\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$
C	$2\text{CaO} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CaCl}_2(\text{g}) + 1\text{O}_2(\text{g})$
D	$2\text{K}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 4\text{KCl}(\text{g}) + 1\text{O}_2(\text{g})$
E	$2\text{MnO} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{MnCl}_2(\text{g}) + 1\text{O}_2(\text{g})$
F	$1\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 1\text{SiCl}_4(\text{g}) + 1\text{O}_2(\text{g})$
G	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 1.5\text{O}_2(\text{g})$
H	$2\text{PbO} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{PbCl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
I	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CrCl}_3(\text{g}) + 1.5\text{O}_2(\text{g})$

(Tabela 2: Valores das constantes reacionais provenientes da ação direta do Cloro, Fonte: HSC, versão 5.0)

4. Metodologia experimental do processo: ação direta do Cloro:

Os ensaios de cloração foram realizados em um forno tubular vertical com alimentação gasosa pela parte superior. As amostras com cerca de 1,0 g do resíduo eram alocadas em um cadinho (d = 1,56 cm e L = 2,63 cm) com pequenos orifícios

na parte inferior, de modo a facilitar o transporte de massa do sistema reacional. Um fluxo de gás inerte (Nitrogênio) permitia que a temperatura desejada fosse alcançada para a reação, quando então, era admitido o gás Cloro (0,25 L/min) e o tempo da reação de cloração se iniciava. Ao fim de cada tempo de cloração, as amostras eram retiradas do forno, pesadas, solubilizadas com água deionizada, filtradas, calcinadas e pesadas novamente, para em seguida podermos determinar a perda de peso total. Para avaliar os níveis de conversão dos principais elementos, seriam necessárias, algumas caracterizações químicas, utilizando-se métodos analíticos: difração de raios-X, espectroscopia de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com EDS e espectroscopia de massa (ICP-MS), que não puderam ser feitos a tempo para entrega deste relatório.



(Figura 3 – Unidade experimental de cloração)

5. Apresentação e discursão de resultados:

5.2 – Ação direta do cloro

A ação direta do cloro está sendo avaliada a partir de ensaios ao longo do tempo em diversas temperaturas e serão, posteriormente, incorporados ao relatório. Um ensaio típico realizado a 800°C por 30 minutos está apresentado na Tabela 3.

Condição	Massa	%PPT	% Fe	% Zn	Fe (g)	Zn (g)	% Fe (reagida)	% Zn (reagida)
Inicial	1,004	50,7	31,50	19,51	0,315	0,196	40,32	99,73
Final	0,495		37,90	0,11	0,188	5,31x10 ⁻⁴		

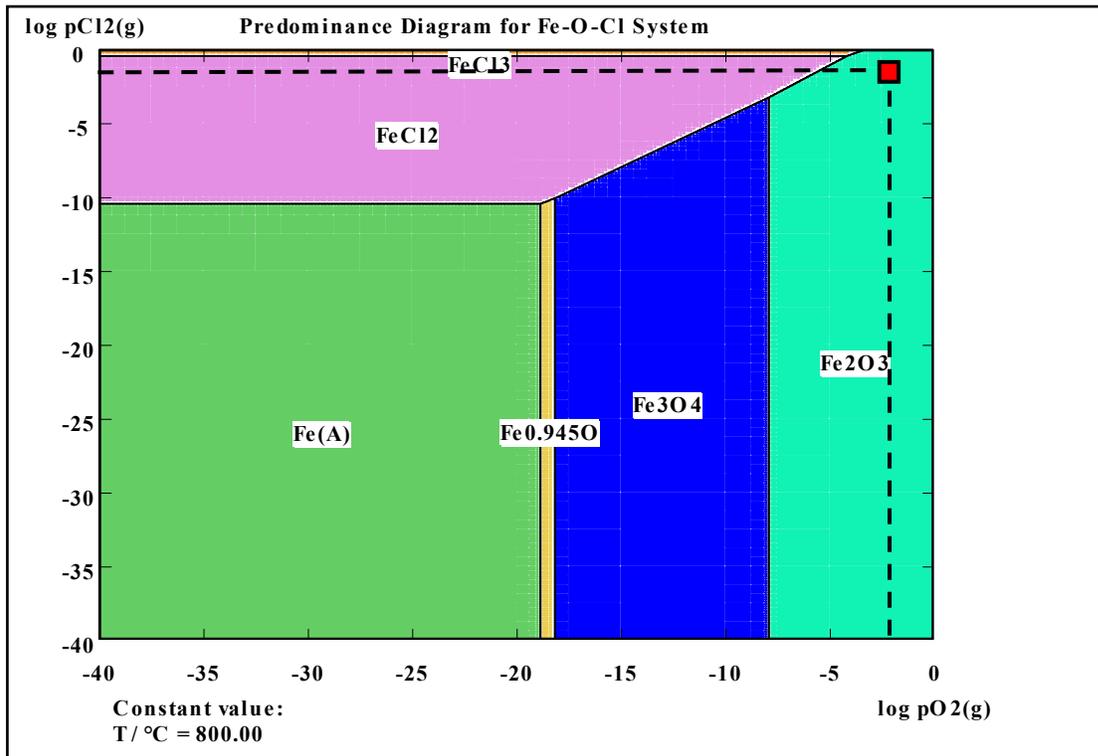
(Tabela 3 – Resultados obtidos para ação direta do cloro)

Observa-se que embora tenha se obtido uma perda de massa total de 50,7%, o ferro e zinco foram removidos do resíduo em torno de 40,32% e 99,73%, respectivamente. Percebe-se, portanto, que a velocidade de conversão destes elementos não é semelhante e que a ação direta do cloro apresenta uma certa seletividade entre eles. Tal fato motiva a condução de ensaios complementares em condições onde esta seletividade fosse ainda mais marcante, ou seja, propiciando um material com pouquíssimo zinco e, ao mesmo tempo, incorporando alta recuperação do ferro através da ocorrência da reação abaixo, cuja constante de equilíbrio em torno de 1000°C é da ordem de 10⁻³, sendo então possível a sua ocorrência a partir de uma remoção contínua dos produtos voláteis.



Nestas condições, sob o ponto de vista técnico, o resíduo poderia ser reaproveitado na própria unidade industrial. Tal fato é fundamentado quando se

aprecia os diagramas de predominância apresentados na Figuras 4 e 5 para os sistemas $\text{Fe}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ e $\text{Zn}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$, respectivamente. Isso porque observa-se que em situações operacionais plausíveis tem-se, de fato, uma possibilidade de se obter seletivamente ZnCl_2 e Fe_2O_3 (vide região indicada nos gráficos).



(Figura 4 – Diagrama de predominância do sistema $\text{Fe}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$, fonte: HSC 5.0)

6. Conclusões:

- Foi identificado um problema industrial que diz respeito à geração de um resíduo que não se apresenta em condições de ser reutilizado na empresa devido à presença de zinco.
- Foi realizado um estudo termodinâmico sobre um possível método capaz de permitir a reutilização do resíduo. Em seguida, foram realizados ensaios experimentais de modo a incorporar um estudo cinético ao método utilizado.
- O aumento da temperatura e do tempo de cloração promovem uma maior perda de peso nos ensaios.
- A ação direta do Cloro parece ser um método que apresenta seletividade na separação do Zinco do Ferro, uma vez que o zinco é retirado na forma de cloreto volátil e o ferro permanece no resíduo sólido.
- Para um estudo mais completo, é necessária a utilização de métodos analíticos para determinação das conversões de outros constituintes da poeira.
- Gráficos termodinâmicos da decomposição da Franklinita pela ação do Cloro indicam uma maior tendência à formação de cloreto de zinco volátil, em comparação com o cloreto de ferro.

7. Referencias Bibliográfica:

1. MERCK S. A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS. Tabela periódica interativa: ferro e zinco. Disponível em: <<http://www.merck.com.br/química/>>. Acessado em: 13 de maio de 2006.

2. WIKIPEDIA. Temperaturas de fusão e ebulição dos seguintes compostos: FeCl_3 e ZnCl_2 . Disponível em: < http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page>. Acessado em: 10 de agosto de 2006.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.
4. BREHM, F. et al. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. Characterization and use of EAF dust in construction. In: Third Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 2001, São Paulo. Proceeding in third Japan-Brazil symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries, São Paulo, Brazil: Polytechnical School department of metallurgical and materials engineering, p. 173-181, 2001.
5. HAGNI, A. M. et al., Mineralogical characteristics of electric arc furnace dusts, JOM, 43:4, p. 28-30, 2001.
6. HECK, N. C., WEBER, J. V. V., Comportamento da poeira de aciaria elétrica em meio aquoso com diferentes pH, Anais do 55° Congresso Anual da ABM, p. 2.685-2.694, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
7. PERRY, H. R., CHILTON, H. C, Chemical Engineers Handbook, Mc-Graw Hill, Tóquio, Section 3, p. 69, 1973.
8. XIA, D. K., PICKLES, C. A., Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust, Minerals Engineering. 13:1, p. 79-94, 2000.
9. XIA, D.K. e PICKLES, C. A, “Kinetics of Zinc Ferrite Leaching in Caustic Media in the Deceleratory Period”, Minerals Engineering, vol. 12, p. 693-700, 1999.