



Felipe Sombra dos Santos

**Caracterização e Processamento Químico por Meio de
Reagentes Cloretantes de um Resíduo Industrial**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Agosto de 2008



Felipe Sombra dos Santos

**Caracterização e Processamento Químico Por Meio de
Reagentes Cloretantes de um Resíduo Industrial**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-
Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

Lino Rodrigues de Freitas

Companhia Vale do Rio Doce

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico
Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro

Agosto de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Felipe Sombra dos Santos

Graduou-se em Engenharia Química pela PUC-Rio (2006) e é Técnico em Químico Industrial pela CEFETEQ-RJ (2002).

Ficha Catalográfica

SANTOS, Felipe Sombra dos

Caracterização e processamento químico por meio de reagentes cloretantes de um resíduo industrial / Felipe Sombra dos Santos; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi - 2008

84 f., il. 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Resíduo siderúrgico. 3. Franklinita. 4. Ustulação cloretante. 5. Ustulação alcalina. 6. Cloração. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

*Aos meus pais, que sempre acreditaram e, assim, lutaram até o fim para que
isso acontecesse.*

Agradecimentos

Aos meus queridos pais e a minha irmã pelo carinho, incentivo e apoio a todo o momento.

Ao professor e amigo Eduardo Brocchi pelos ensinamentos adquiridos, pelos prêmios e pela parceria durante esse tempo convívio.

Ao Carlos Augusto Ribeiro Queiroz (Carlão) pelo apoio no laboratório e pela amizade, pois sem sua ajuda este trabalho não teria sido realizado.

À Viviane Escaleira, a Rojane Chapeta Santos e ao Daniel Vidal Telez, da Embrapa Solos, pela colaboração e parceria durante os ensaios finais.

Ao professor José Brant de Campos, do CBPF, pela colaboração durante os ensaios de difração de raios-X.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis.

Ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido durante o curso de mestrado.

Resumo

Santos, Felipe Sombra dos; Brocchi, Eduardo de Albuquerque. **Caracterização e Processamento Químico por Meio de Reagentes Cloretantes de um Resíduo Industrial.** PUC-Rio, 2008. 84p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho aborda um estudo alternativo voltado para o tratamento de um resíduo industrial gerado durante a fabricação de aço nos fornos elétricos, através do uso reagentes cloretantes. O resíduo analisado quantitativamente apresenta os seguintes resultados em relação aos seus principais constituintes: 29% de Fe e 16% Zn. Tem-se como principal objetivo uma recuperação do zinco contido e o simultâneo enriquecimento do resíduo em Fe_2O_3 , que permitiria, então, o reaproveitamento do resíduo pela indústria e a conseqüente diminuição do impacto ambiental. Foram utilizados diversos métodos de análise de caracterização, tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, difração e fluorescência de raios-X e espectroscopia de massa (ICP-MS). Observou-se que o zinco encontra-se presente na amostra na forma de ferrita de zinco (franklinita). As análises prévias dos clássicos diagramas ΔG° versus T em variadas opções de tratamentos químicos indicaram que algumas ustulações, tais como aquelas com Cl_2 e CaCl_2 , seriam capazes de viabilizar a remoção seletiva do zinco, enriquecendo assim o resíduo em ferro, a fim de que possa ser usado novamente na alimentação do forno. Os resultados experimentais da ustulação com cloreto de cálcio confirmaram tal possibilidade ao mostrar que quando a reação é conduzida a 1100°C durante 30 minutos com um excesso de 40% de reagentes, o teor de ferro no resíduo aumenta ligeiramente (com remoção de 21%), enquanto o teor de zinco decresce de 16% para 1% (remoção de 94%), sugerindo estudos complementares onde a seletividade fosse otimizada.

Palavras-chave

Resíduo siderúrgico; Frankilinita; Ustulação cloretante; Ustulação alcalina, Cloração.

Abstract

Santos, Felipe Sombra dos; Brocchi, Eduardo de Albuquerque. **Characterization and chemical processing, using chlorine agents, of Electric Arc Furnace dust**, Rio de Janeiro, 2008. 84p. Master Dissertation – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work is related to an alternative chemical treatment of an electric furnace dust. The residue containing 29% of Fe and 16% of Zn, most of it in a zinc ferrite ($ZnFeO_4$) structure, was submitted to chlorine containing reagents. The main idea was to separate the zinc from the iron through a selective chloride formation of the former followed by its volatilization. In this case, the residue, without the zinc presence, could be reused in the industrial plant, minimizing the environmental impact. Some characterization analyze methods was used as X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, diffraction and X-ray fluorescence and mass spectroscopy (ICP-MS). The zinc observed in the sample was present as zinc ferrite (franklinite). Preliminary thermodynamics studies have shown that chlorine and calcium chloride roasting could act selectively on the residue, then producing the volatile zinc chloride and leaving behind the iron oxide. Experimental work has proved that possibility showing that when the reaction happened at 1100°C, with 40% the reagents excess, for 30 minutes, the iron content increase slowly (with 21% removed) while that the zinc conten decrease the 16 to 1% (94% removed), proposing complementarities studies to optimize the selectivity.

Keywords

Steel making residue; Electric furnace dust; Chlorination; Calcium chloride roasting.

Sumário

1 . Introdução	14
2 . Objetivos do trabalho	16
3. Revisão bibliográfica	17
3.1. Metodologia da pesquisa bibliográfica	18
3.2. Apresentação dos trabalhos	18
3.2.1. Processos de ustulação com diferentes agentes	18
3.2.2. Processos de lixiviação com diferentes reagentes	20
3.2.3. Demais processos	22
3.2.4. Estudo comportamental da poeira	23
4. Fundamentação teórica	26
4.1. Sistema de cloração com HCl(g)	27
4.2. Ação direta do cloro	28
4.3. Cloração redutora (carbocloração)	30
4.4. Lixiviação com ácido clorídrico	31
4.5. Sistema cloreto de cálcio	33
4.6. Sistema cloreto de sódio	37
5. Metodologia Experimental	40
5.1. Métodos de caracterização e análise do resíduo original e dos resíduos reacionais	40
5.1.1. Granulometria	41
5.1.2. Difração de raios-X	41
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
5.1.4. Espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS)	41
5.1.5. Espectroscopia de massa (ICP-MS)	42
5.2. Processos conduzidos experimentalmente	42
5.2.1. Ustulação com HCl _(g)	42
5.2.2 Cloração	42
5.2.3. Cloração redutora	44
5.2.4. Lixiviação com HCl	44

5.2.5. Ustulação com cloreto de cálcio	44
5.2.6. Ustulação com cloreto de sódio	47
6. Apresentação de resultados	48
6.1. Caracterização e análises	48
6.1.1. Granulometria	48
6.1.2. Difração de raios-X	49
6.1.3. Microscopia eletrônica de varredura	50
6.1.4. Espectroscopia de dispersão de raios-X	51
6.1.5. Espectroscopia de massa	51
6.2. Processamento químico do resíduo utilizando reagentes cloretantes	52
6.2.1. Ustulação com $\text{HCl}_{(g)}$	52
6.2.2. Ação direta do cloro	53
6.2.3. Cloração redutora	54
6.2.4. Lixiviação com ácido clorídrico	55
6.2.5. Ustulação com cloreto de cálcio	56
6.3. Comparação dos resultados com as diferentes técnicas	60
6.4. Processamento químico do resíduo utilizando cloreto de sódio e cloreto de cálcio	61
6.4.1. Ação do cloreto de sódio	61
6.4.1.1. Efeito da temperatura	61
6.4.1.2. Efeito do excesso de reagentes (NaCl e grafite)	64
6.4.2. Ustulação em presença do cloreto de cálcio	68
6.4.2.1. Efeito da temperatura	68
6.4.2.2. Efeito do excesso de cloreto de cálcio e grafite	72
7. Conclusões	80
8. Referências bibliográficas	82

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores das constantes de equilíbrio das reações para a ação direta do cloro em diferentes faixas de temperaturas	28
Tabela 2 – Valores das constantes de equilíbrio das reações do sistema cloreto de cálcio com ou sem a presença de grafite	35
Tabela 3 – Valores das constantes de equilíbrio das reações do sistema cloreto de sódio com ou sem a presença de grafite	39
Tabela 4 – Resultados do ICP-MS da Embrapa Solos	52
Tabela 5 – Resultados obtidos durante os experimentos da ação direta do cloro	53
Tabela 6 – Resultados obtidos durante os experimentos da cloração redutora	54
Tabela 7 – Resultados da lixiviação com HCl	55
Tabela 8 – Remoção de ferro e zinco (10 min)	63
Tabela 9 – Resultado quantitativo da dispersão de raios-X para a amostra processada durante 10 minutos a 1100°C	67
Tabela 10 – Resultado quantitativo da dispersão de raios-X para a amostra processada durante 30 minutos a 1100°C	67
Tabela 11 – Temperaturas de ebulicao e fusão dos produtos voláteis	69
Tabela 12 – Resultado quantitativo da dispersão de raios-X para a amostra processada a 1000°C durante 20 minutos	75
Tabela 13 – Resultado quantitativo da dispersão de raios-X para a amostra processada a 1100C durante 20 minutos com 40% de excesso de reagentes	78

Lista de figuras

Figura 1 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para o sistema HCl(g)	27
Figura 2 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para ação direta do cloro	28
Figura 3 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em diferentes temperaturas para cloração redutora	30
Figura 4 – Diagrama Eh x pH do sistema Fe-H ₂ O	31
Figura 5 – Diagrama Eh x pH do sistema Zn-H ₂ O	32
Figura 6 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em diferentes temperaturas para o sistema cloreto de cálcio com ou sem presença de grafite	33
Figura 7 – Distribuição das espécies para Fe ₂ O ₃ em função da temperatura	35
Figura 8 – Distribuição das espécies para ZnO em função da temperatura	36
Figura 9 – Variação da energia livre de Gibbs padrão em uma faixa de temperatura para o sistema cloreto de sódio na presença de grafite	37
Figura 10 – Modelo simplificado da geração do resíduo	40
Figura 11 – Unidade experimental da cloração: Fotos 1 e 2	43
Figura 12 – Representação esquemática da aparelhagem experimental da cloração	43
Figura 13 – Unidade experimental de ustulação: Fotos 1 e 2	45
Figura 14 – Unidade experimental de ustulação – Vista interna do forno: Fotos 3 e 4	46
Figura 15 – Procedimentos experimentais da ustulação: Fotos 1 a 4	46
Figura 16 – Distribuição granulométrica da amostra obtida via laser	48
Figura 17 – Difratoograma do resíduo	49
Figura 18 – Fotomicrografia da poeira. Fotos 1 e 2	50
Figura 19 – Análise do EDS da poeira	50

Figura 20 – Resultados quantitativos da espectroscopia de dispersão de raios-X	51
Figura 21 – Percentagem reagida da poeira (%RR) em função da percentagem removida de ferro e zinco	53
Figura 22 – Comparação entre as correntes de gases do sistema reacional	56
Figura 23 – Perda de peso total ao longo do tempo	57
Figura 24 – Percentagem de resíduo analisado após processamento em função do tempo em uma temperatura de 800°C	58
Figura 25 – Percentagem de perda de massa ao longo do tempo em 800°C	58
Figura 26 – Percentagem de resíduo analisado após processamento em função do tempo em uma temperatura de 1000°C	59
Figura 27 – Percentagem de perda de massa ao longo do tempo em 1000°C	59
Figura 28 – Comparação dos resultados com as diferentes técnicas utilizadas	61
Figura 29 – Percentual de poeira reagida ao longo do tempo em diferentes faixas de temperaturas	62
Figura 30 – Resíduo analisado após processamento ao longo do tempo na temperatura de 1100°C	63
Figura 31 – Percentuais de poeira reagida ao longo do tempo com diferentes concentrações de reagentes na temperatura de 1100°C	64
Figura 32 – Fotomicrografia da amostra processada durante 10 minutos a 1100°C com 40% de excesso de reagentes	65
Figura 33 – Análise do EDS do resíduo processado com 40% de excesso de reagentes durante 10 minutos a 1100°C	65
Figura 34 – Fotomicrografia da amostra processada durante 30 minutos a 1100°C com 40% de excesso de reagentes	66
Figura 35 – Análise do EDS do resíduo processado com 40% de excesso de reagentes durante 30 minutos a 1100°C	66
Figura 36 – Percentual de poeira reagida ao longo do tempo em diferentes faixas de temperatura	68

Figura 37 – Resíduo analisado após processamento em função do tempo na temperatura de 1000°C	69
Figura 38 – Percentual de perda de massa ao longo do tempo na temperatura de 1000°C	70
Figura 39 – Resíduo analisado após processamento em função do tempo na temperatura de 1100°C	71
Figura 40 – Percentagem de perda de massa em função do tempo na temperatura de 1100°C	71
Figura 41 – Percentagem removida de finco ao longo do tempo para as temperaturas de 1000 e 1100°C	72
Figura 42 – Percentagem removida de zinco ao longo do tempo para diferentes concentrações de reagentes na temperatura de 1000°C	73
Figura 43 – Percentagem removida de ferro ao longo do tempo para diferentes concentrações de reagentes na temperatura de 1000°C	74
Figura 44 – Fotomicrografia da amostra processada durante 20 minutos a 1100°C com 40% de excesso de reagentes	75
Figura 45 – Análise do EDS do resíduo processado com 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos a 1000°C	76
Figura 46 – Fotomicrografia da amostra processada a 1100°C com 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos	77
Figura 47 – Análise do EDS do resíduo processado durante 20 minutos com 40% de excesso de reagentes em uma temperatura de 1100°C	77
Figura 48 – Comparação entre difratogramas	78
Figura 49 – Difratograma da amostra processada a 1100°C com 40% de excesso de reagentes durante 20 minutos	79