

EFEITO DA TEMPERATURA E DA QUANTIDADE DE REDUTOR NA EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE CROMO PROVENIENTES DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS¹

Marcelo Carboneri Carboni²

Pedro José Nolasco Sobrinho³

Rafael de Mello Pieslak⁴

Denise Croce Romano Espinosa⁵

Jorge Alberto Soares Tenório⁶

Resumo

O objetivo deste trabalho é fazer uma análise termodinâmica do processo de recuperação de poeiras de aciaria provenientes da fabricação de aços inoxidáveis. Os ensaios foram realizados em um aparato experimental em escala de laboratório onde se fundiu o aço 1020 e foram feitas adições de resíduos provenientes da fabricação de aços inoxidáveis. Para a adição na superfície do banho líquido os resíduos foram briquetados. Variou-se a quantidade de redutor, que foi o carbono e as temperaturas foram de 1570, 1600 e 1635°C. Os resultados mostraram que tanto a quantidade de carbono quanto a temperatura influenciam na recuperação de cromo para o banho líquido.

Palavras-chave: Poeiras; Resíduos; Recuperação; Reciclagem.

EFFECT OF TEMPERATURE AND REDUCING AGENT IN THE RECOVERY OF CHROMIUM FROM DUSTS GENERATED DURING STAINLESS STEEL PRODUCTION

Abstract

The aim of this work is to perform a thermodynamic analysis of the process to recover dusts from stainless steel production. All tests were carried out in a laboratory-scale piece of equipment, where ASTM1020 steel was melt and stainless steel production dusts were added to the bath. The dusts were briquetted in order to add then on the surface of the liquid bath. Testes were made varying the temperature (1570, 1600 and 1635°C) and the amount of carbon, used as redactor. The results shown that the two variables, temperature and amount of reductor, affect Cr recovery.

Key words: Dusts; Wastes; Recovery; Recycling.

¹ *Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Supervisor técnico de Processos. Aços Villares Usina Mogi das Cruzes.*

³ *Pos-Doutor (PMT-Poli USP), Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento da VAMTEC SA*

⁴ *Engenheiro Metalurgista. Aluno do Programa de Mestrado da Escola Politécnica da USP.*

⁵ *Doutora em Engenharia. Pós-Doutoranda do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP; Professor Cooperador do Programa de Materiais da REDEMAT-UFOP.*

⁶ *Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.*

INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de um grupo de estudos sobre recuperação de cromo e níquel a partir de poeiras provenientes da produção de aços inoxidáveis⁽¹⁻³⁾. Um dos maiores problemas associados a este tipo de estudo é o grande número de elementos envolvidos, o que torna o sistema muito complexo para o seu equacionamento termodinâmico. Assim, mesmo para temperatura de 1600°C não existem dados termodinâmicos para se avaliar, por exemplos, todas as atividades dos componentes da escória.

Nos últimos anos a termodinâmica computacional tem sido bastante desenvolvida e usada não apenas para o desenvolvimento de diagramas de equilíbrio multicomponentes, mas também para investigar sistemas multicomponentes em processos metalúrgicos como os de refino de aços⁽⁴⁾.

Este trabalho compara resultados de estudos de redução de resíduos pelos elementos contidos no banho metálico, em escala de laboratório, com resultados de simulação por termodinâmica computacional, usando o Thermo-Calc como ferramenta.

Objetivos

Este trabalho visa comparar os resultados de ensaios de incorporação de resíduos provenientes da produção de aços inoxidáveis com os resultados obtidos por termodinâmica computacional.

METODOLOGIA

Os ensaios realizados visaram a recuperação do Cr contido em poeiras resultantes dos processos de produção de aço inoxidável. Assim, amostras denominadas PM, LA e LV foram coletadas de usinas siderúrgicas e preparadas para os ensaios⁽⁵⁾.

A Tabela 1 mostra a composição química dos resíduos empregados.

Tabela 1 – Composição química dos resíduos provenientes da produção de aço inoxidável usados.

Elemento	Composição química (% em massa)		
	PM	LA	LV
Ca	1,20	0,83	0,38
C	0,00	1,30	1,20
Cl	1,10	0,80	0,95
Cr	7,00	7,50	13,40
F	0,01	0,02	0,01
Fe	53,50	53,50	51,30
Mg	0,04	0,09	0,05
K	3,20	1,40	2,66
Mn	0,24	0,30	9,38
Na	1,90	1,19	2,05
Ni	2,56	2,62	2,93
P	0,82	0,12	0,03
Pb	0,03	0,03	0,15

Os resíduos foram briquetados para permitir sua melhor adição ao banho líquido. Foram confeccionados três composições de briquetes com cada tipo de resíduo. Assim, os briquetes foram produzidos usando um resíduo, FeSi75 como agente redutor e CaO, inicialmente adicionado para corrigir a composição da escória final.

Utilizou-se um forno elétrico, marca Lindberg Blue, mod. STF54434C, com temperatura de trabalho até 1700 °C. Um tubo de alumina com 99,7% de alumina, 80,8cm de comprimento, 6,9cm de diâmetro externo foi introduzido no forno vertical e funcionou como retorta. Dois flanges de aço inoxidável vedavam as extremidades do tubo de alumina. Os flanges possuíam aberturas para diversas funções. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático do forno.

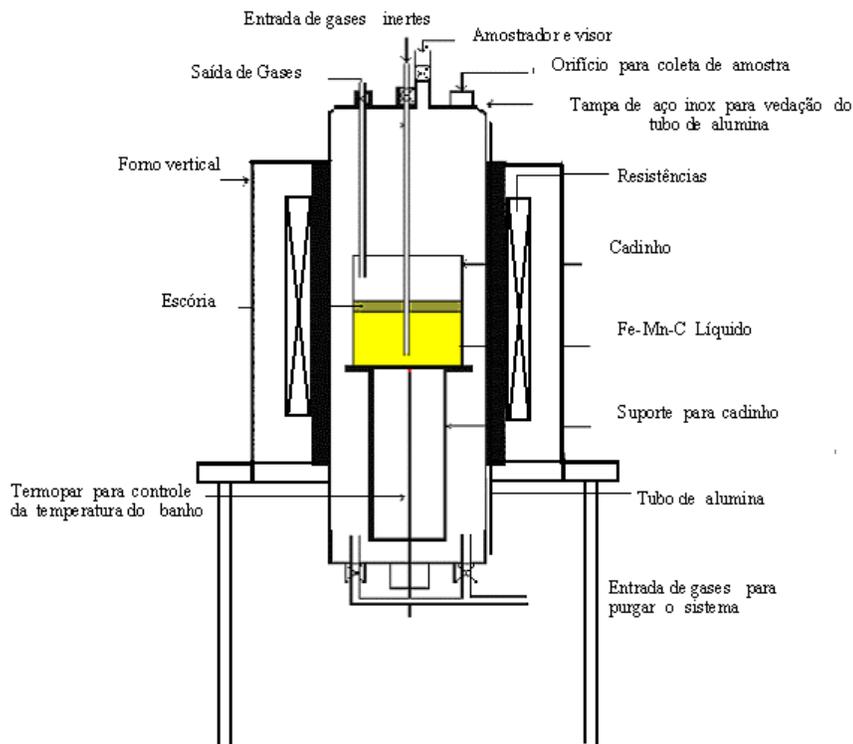


Figura 1- Esquema do equipamento usado para os ensaios.

Foram realizados nove experimentos com os três tipos de resíduos (PM, LA e LV). As temperaturas dos experimentos foram de 1570, 1600 e 1635°C. O aço utilizado nos experimentos foi o aço carbono ASTM1020. As amostras foram retiradas do banho em intervalos de três minutos. Todos os ensaios foram feitos com purga de argônio pelo flange inferior a uma vazão de 5L/min.

Foram utilizados cadinhos de alumina (99,7%). A temperatura do ensaio foi controlada através de um termopar tipo B colocado na base do cadinho. Durante os experimentos, não se notou nenhuma alteração brusca da temperatura.

Amostras de aço foram coletadas através de amostradores de quartzo a vácuo.

A Tabela 2 mostra as condições dos ensaios realizados no aparato experimental.

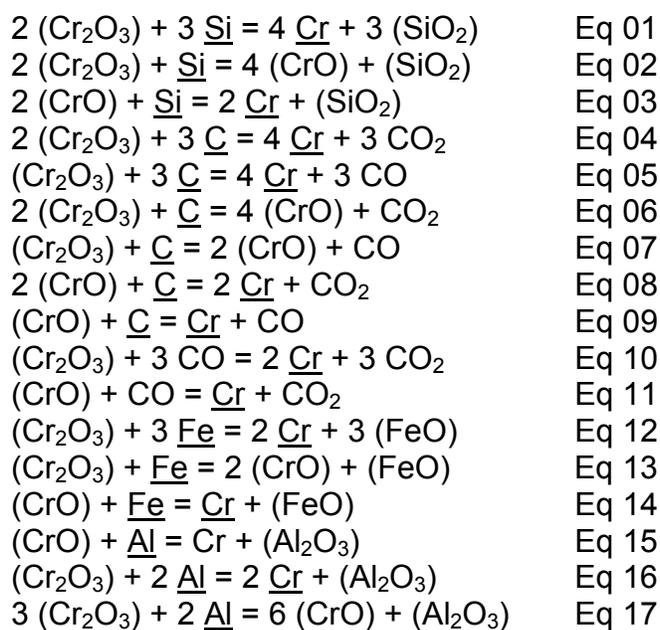
Tabela 2 – Resumo das condições de cada ensaio de recuperação de poeiras de produção de aço inoxidável.

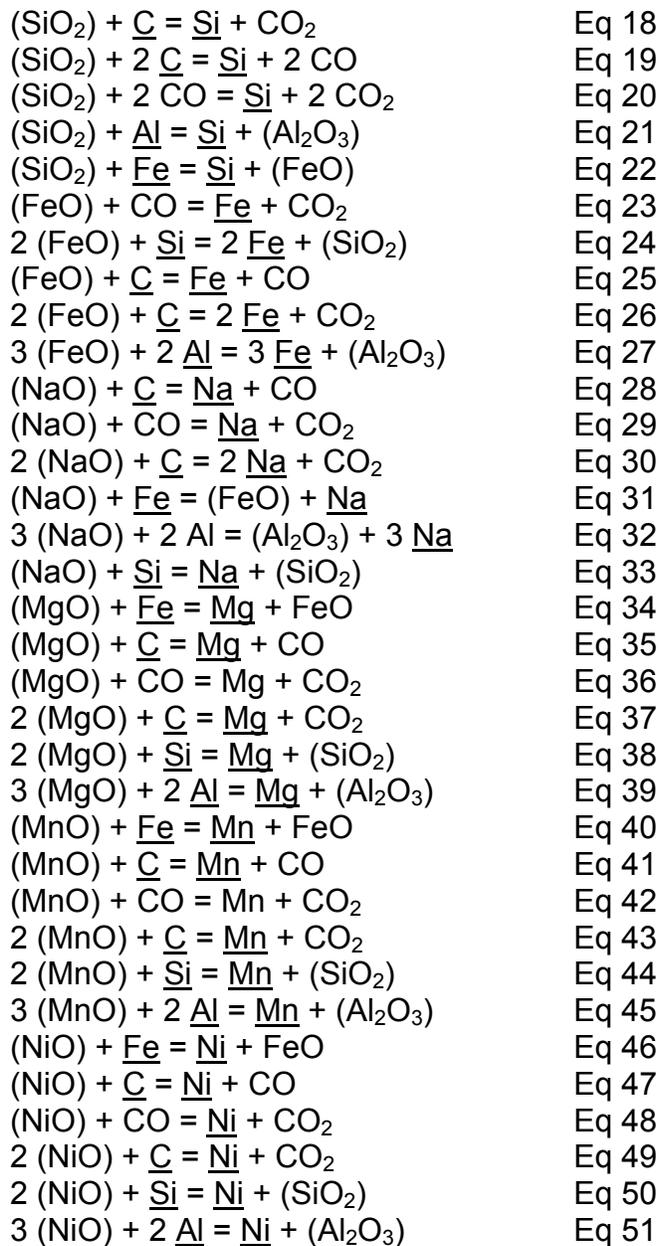
Experimento	Composição do briquete (% em massa)			Massa de aço (g)	Massa do briquete (g)
	Resíduo	FeSi75	Cal adicionad a		
PM1570	74,6	24,1	1,3	391,70	47,96
PM1600				401,68	47,76
PM1635				401,30	48,00
LA1570	75,6	23,8	0,6	394,03	46,08
LA1600				396,50	46,65
LA1635				392,19	38,54
LV1570	77,5	21,3	1,2	394,50	49,65
LV1600				401,33	53,55
LV1635				394,81	52,44

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando o sistema envolvendo Fe, C, Si, Mg, Mn, Na, Ni, Al, Ca, Cr e O, têm-se as seguintes equações para a redução dos óxidos de cromo, sódio, ferro, silício, níquel, magnésio e manganês pelo ferro, alumínio, carbono e silício dissolvidos no banho metálico, onde a notação em parênteses significa espécie dissolvida na escória e sublinhada espécie dissolvida no banho metálico.

Equações para redução dos óxidos do resíduo.





Para o cálculo dos equilíbrios das reações de redução decorrentes do processo de adição das poeiras de aciaria foi utilizado o Thermo-Calc.

Confrontaram-se os resultados obtidos nos ensaios pirometalúrgicos em escala de laboratório e os resultados de equilíbrio dos cálculos termodinâmicos. Os valores das concentrações finais de cromo foram obtidos experimentalmente após a estabilização da concentração de cromo no metal, que aconteceu sempre após 15 minutos de contato entre os briquetes e o metal.

Os dados de equilíbrio termodinâmico e os obtidos experimentalmente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do cromo de equilíbrio obtido através de Thermo-Calc e experimentalmente.

Frações de Cromo Obtidas e Calculadas

Ensaio	Cr Calculado	Cr Experimental
PM1570	0,95	0,90
PM1600	0,97	0,95
PM1635	0,97	0,98
LA1570	0,97	0,75
LA1600	0,97	0,90
LA1635	0,97	0,94
LV1570	0,98	0,80
LV1600	0,99	0,95
LV1635	0,99	0,98

Como pode ser visto na Tabela 3, a maior parte dos resultados obtidos através dos cálculos termodinâmicos se aproxima bastante dos dados obtidos experimentalmente. Os resultados que apresentaram maior discrepância estão destacados com um sombreamento cinza.

As Figuras 2, 3 e 4 mostram os resultados alcançados, comparando os dados experimentais com os dados calculados usando termodinâmica computacional. Nessas figuras foram colocadas linhas auxiliares que indicam um desvio de 10 por cento com relação ao experimental, assim os pontos que estão dentro das linhas paralelas tem uma boa aproximação entre o resultado experimental e o calculado.

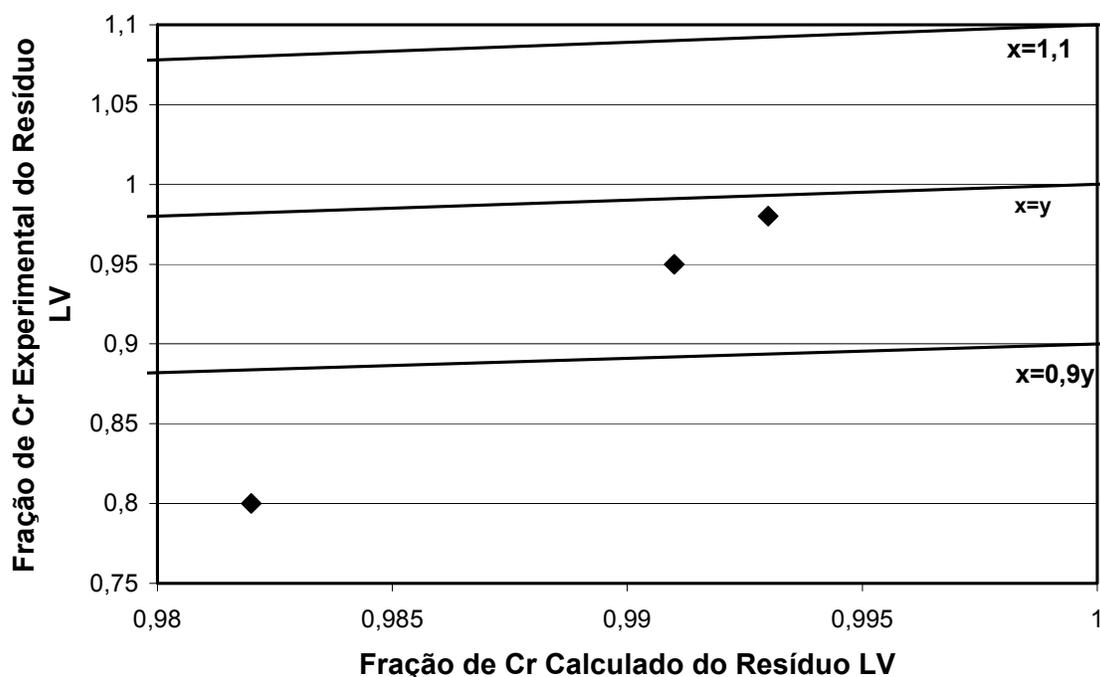


Figura 2 – Relação entre os valores calculados e obtidos para o resíduo LV.

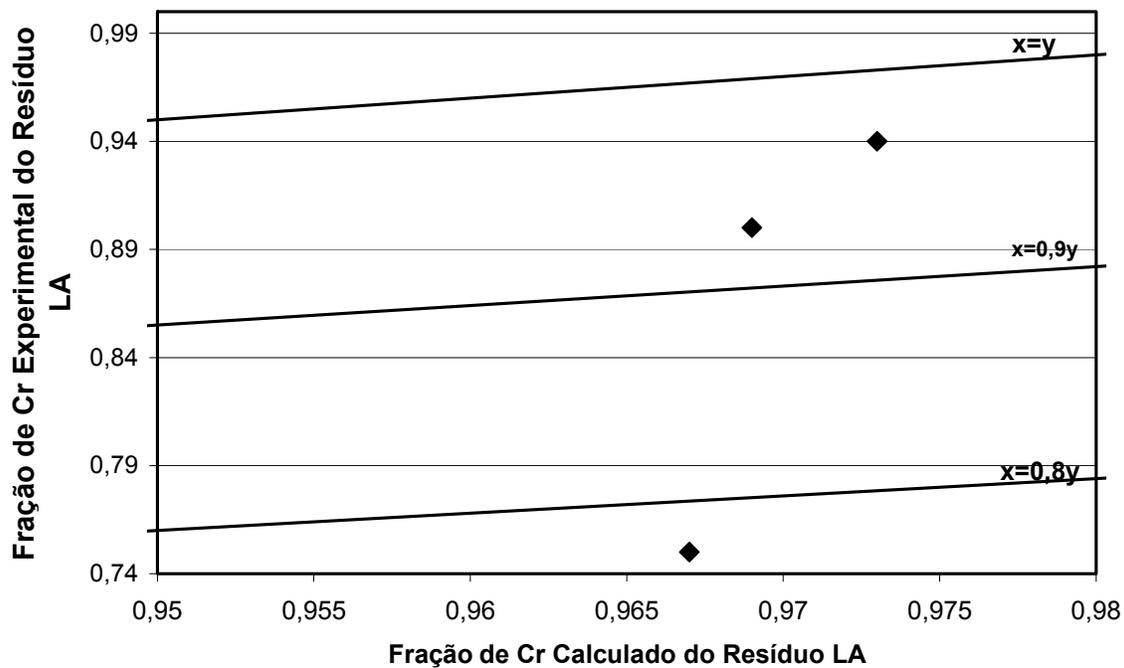


Figura 3– Relação entre os valores calculados e obtidos para o resíduo LA.

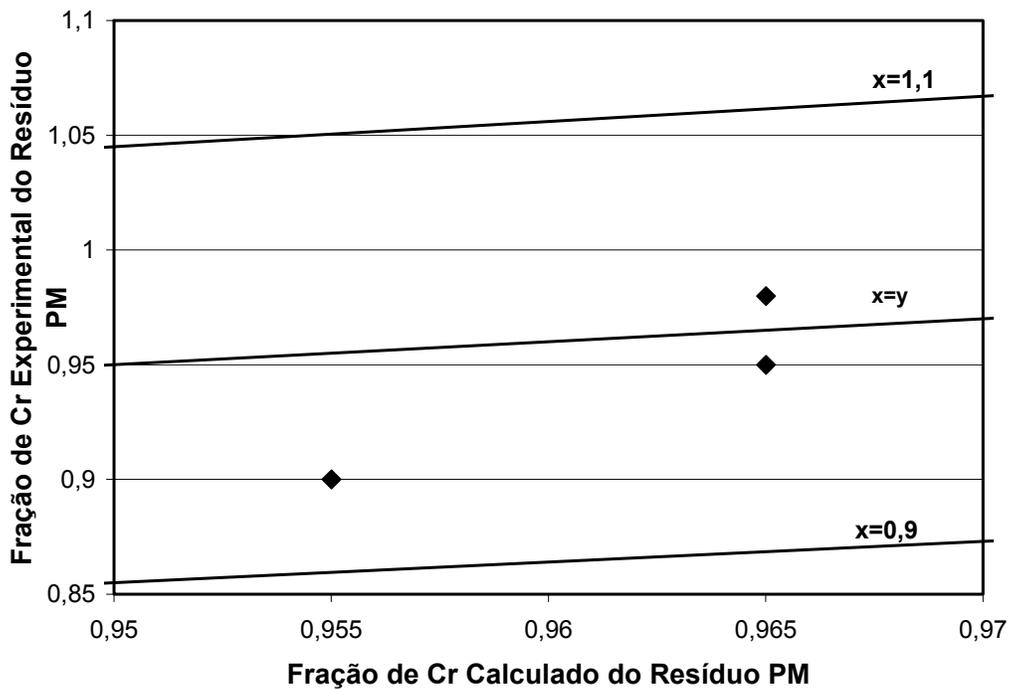


Figura 4– Relação entre os valores calculados e obtidos para o resíduo PM

Verifica-se que para as temperaturas estudadas, segundo os resultados termodinâmicos, a incorporação de cromo é praticamente igual. Todavia os dados mostram alguma discrepância com relação aos resultados obtidos na menor temperatura.

A diferença na menor temperatura pode ter sido causada pela cinética do processo, ou seja, mesmo estando aparentemente estável a composição de cromo no metal, o que indicaria que o processo de redução se findou ou que o equilíbrio foi praticamente atingido, de alguma forma o processo se tornaria muito mais lento a 1570°C após os estágios iniciais de redução. Assim, nesta temperatura o que pode estar acontecendo é que a redução seria mais rápida nos instantes iniciais, a partir daí o teor de cromo na escória fica muito baixo e ao mesmo tempo a concentração de cromo no metal aumenta, diminuindo assim a velocidade de redução do cromo.

Todavia para a temperatura de 1600°C, que é apenas 30°C superior, esse processo não estaria acontecendo, o que pode sugerir também que a base de dados termodinâmicos não seja tão sensível para esta pequena flutuação de temperaturas.

Novamente usando cálculos termodinâmicos, verificou-se que para o resíduo LA a escória começa a ter fase sólida em temperaturas ligeiramente abaixo de 1580°C. Como pode ser verificado na Figura 5. A precipitação de fase sólida deve causar uma diminuição na viscosidade da mesma e, portanto uma diminuição na cinética do processo, isso pode explicar o por quê em alguns ensaios acontece uma diferença entre os resultados experimentais e os de equilíbrio. Para os demais resíduos a base de dados do Thermo-Calc não apresentou resultados coerentes para a solidificação da escória, todavia acredita-se que o mesmo fenômeno deva estar ocorrendo.

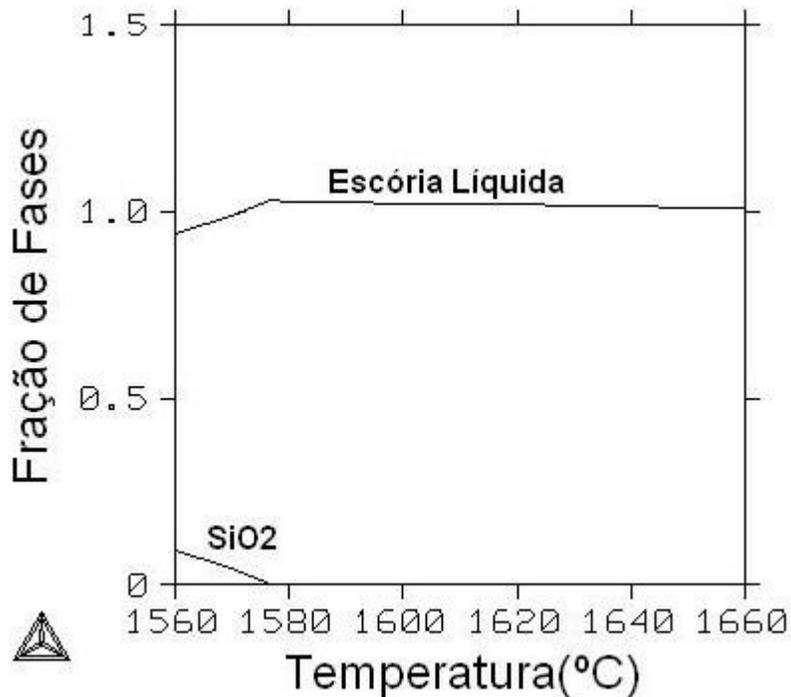


Figura 5 – Variação da quantidade de escória líquida e fase sólida na escória em função da temperatura.

CONCLUSÕES

1. Os cálculos termodinâmicos mostraram um bom ajuste para as temperaturas a partir de 1600°C comparando-se com os resultados experimentais de incorporação de poeiras contendo cromo.

2. Para a temperatura de 1570°C os resultados dos cálculos termodinâmicos apresentaram um desvio superior a 10%, podendo este desvio ser atribuído a fatores cinéticos.

REFERÊNCIAS

- 1 NOLASCO SOBRINHO, P. J. ; TENÓRIO, J. A. S. . Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, v. 57, n. 2, p. 121-127, 2004.
- 2 NOLASCO SOBRINHO, P. J. ; TENÓRIO, J. A. S. . Utilização de um aparato em escala de laboratório para o estudo da recuperação do cromo contido em resíduos geradas na produção de aço inoxidável.. Revista da Escola de Minas, v. 57, n. 3, p. 177-182, 2004.
- 3 NOLASCO SOBRINHO, P. J. ; TENÓRIO, J. A. S. . Influência da basicidade da escória na redução do óxido de cromo presente em poeiras geradas na produção de aço inoxidável. In: XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, 2004, Vitória. XXXVI Seminário de Fusão REfino e Solidificação dos Metais, 2005. p. 574-583
- 4 CARBONI, M. C. ; TENÓRIO, J. A. S. . Thermodynamic modelling of slags from the system CaO-SiO₂- Al₂O₃-X. In: 15th IAS Steelmaking Conference, 2005, San Nicolas. 15th IAS Steelmaking Conference 2005, 2005. p. 197-206.
- 5 NOLASCO SOBRINHO, P. J. ; ESPINOSA, D. C. R. ; TENÓRIO, J. A. S. . Characterization of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. Ironmaking & steelmaking, MANEY PUBLISHING, LEEDS, v. 30, n. 1, p. 11-17, 2003.