

ESTUDO DAS ESCÓRIAS EMPREGADAS NA ALUMINOTERMIA DO Fe-Nb*

Lívia Silvestre Andrade¹

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva²

Resumo

Uma das rotas mais importantes de produção do Fe-Nb para aplicações siderúrgicas é a aluminotermia. Para que o processo seja eficiente, é necessário projetar adequadamente a escória, para garantir a mínima retenção de metal na escória e reduzir as perdas, assim como determinar a carga da aluminotermia considerando os balanços de massa e de energia. Neste trabalho, os efeitos das adições de CaO e CaF₂ sobre as características das escórias do processo são determinados através da termodinâmica computacional. Um balanço de massa e um balanço de entalpia são formulados, de modo a verificar se as quantidades dos diversos materiais adicionados são adequadas e se as temperaturas de fim de processo são razoáveis. Verifica-se que, a partir de uma carga hipotética formulada, há espaço para melhorias importantes balanceando-se corretamente as adições de CaO e CaF₂. Além disto, verifica-se a influência do teor de Mg contido como impureza no Al empregado como redutor, observando-se que seu efeito é bem menos significativo do que inicialmente esperado por diversos operadores..

Palavras-chave: Ferro-Nióbio, Escória, Aluminotermia, Termodinamica Computacional.

STUDY OF SLAGS EMPLOYED IN ALUMINOTHERMIA OF Fe-Nb

Abstract

One of the most important production routes for Fe-Nb, for steelmaking applications, is aluminothermy. In order to have a high efficiency process it is necessary to properly design the slag, thus ensuring the minimal retention of metal in the slag and reducing the process losses: it is also essential to determine the charge for the aluminothermic process considering mass and energy balance. In this paper, the effect of additions of CaO and CaF₂ on the characteristics of the slags are determined using computational thermodynamic. Mass and Enthalpy balances are formulated, making it possible to confirm if the quantities of the materials added and the final temperature of the process are adequate. Using a formulated hypothetical charge it is verified that there is room for important improvements especially if the additions of CaO and CaF₂ are correctly balanced. Furthermore, it is confirmed that the influence of the Mg content as impurity in the Al powder used as the reducer is quite smaller than expected by many operators.

Keywords: Iron - Niobium, Slag, Aluminothermy, Computational Thermodynamic.

¹ Bacharel em engenharia metalúrgica, EEIMVR-UFF, Volta Redonda –RJ, Brasil.

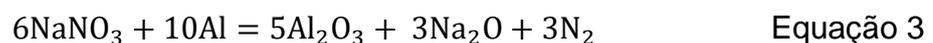
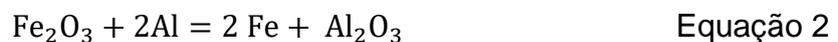
² Engenheiro Metalúrgico, PhD, Professor Titular, EEIMVR-UFF, Volta Redonda –RJ, Brasi.

1 INTRODUÇÃO

O nióbio é usado como elemento de liga em uma ampla gama de aços. Em função do elevado ponto de fusão do nióbio, a melhor forma de adicioná-lo de forma eficiente ao aço é através de ligas ferro-nióbio com composição controlada para garantir o ponto de fusão abaixo da temperatura de processamento do aço líquido e garantir sua rápida dissolução. O ferro-nióbio pode ser produzido por diferentes rotas. No trabalho em questão, a rota escolhida para estudo é a redução do piroclore e da hematita através de reação aluminotérmica.

Neste processo a fonte de nióbio a ser reduzida é o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e o redutor é o pó de alumínio. A aluminotermia envolve, necessariamente o controle rigoroso da carga para garantir um balanço de massa e balanço térmicos apropriados para (a) atingir temperaturas suficientemente altas para produzir a liga no estado líquido (b) formar uma escória líquida com viscosidade e tensão superficial suficientemente baixas para que não retenham gotas de metal, reduzindo o rendimento do processo e (c) formar uma escória com baixa solubilidade para compostos de nióbio, de modo a garantir elevada recuperação do nióbio. Por outro lado, a produção excessiva de escória ou a operação a temperaturas excessivamente altas significa aumentos de custos de produção. Em uma das rotas comuns de produção de Fe-Nb por aluminotermia emprega-se, portanto, pentóxido de nióbio concentrado, alumínio em pó, hematita (Fe₂O₃), nitrato de potássio (salitre do Chile – NaNO₃) um forte oxidante que reduz a temperatura de ignição da reação aluminotérmica, cal (CaO) e se necessário fluorita (CaF₂) como fluxantes/formadores de escória. Gupta e Suri [1] relatam que o acréscimo de fluorita melhora a fluidez da escória e a eficácia na separação da escória da liga fundida.

As principais reações no processo são:



A adição de Fe₂O₃ (Eq.2) tem, portanto, duas funções: aumentar a quantidade de calor gerado por aluminotermia [2] e produzir uma liga Fe-Nb de baixo ponto de fusão, adequada a dissolução no aço líquido, como mostra o diagrama Fe-Nb da Figura 1.

Para o processo aluminotérmico ter início há necessidade de um ignitor, uma “energia de ativação”. No processo estudado é utilizado como ignitor uma mistura de peróxido de bário e alumínio em pó ou uma fita de magnésio. Nos dois casos a ignição ocorre de forma rápida e no sentido de cima para baixo na carga.

Ao fim da reação ocorre o vazamento da escória que está na parte superior do reator, sendo está dividida em duas partes, a escória vazada no qual o teor de nióbio retido é mínimo e uma escória rica que ainda passa por um tratamento de recuperação do Nb retido.

A escória formada no processo aluminotérmico, tem grande importância na recuperação de nióbio, na proteção da liga contra a exposição a atmosfera e isolamento térmico e no refino da liga. As principais propriedades importantes da escória são suas temperaturas liquidus e solidus, viscosidade, comportamento químico (especialmente solubilidade dos óxidos envolvidos).

Neste trabalho, os efeitos das adições de CaO e CaF₂ sobre as características das escórias do processo são determinados através da termodinâmica computacional. Formula-se ainda um balanço térmico e de entalpia para determinar o balanço de massa ideal e avaliar o eventual efeito de teores residuais de Mg no alumínio em pó empregado sobre o balanço térmico e, conseqüentemente, temperatura final do processo.

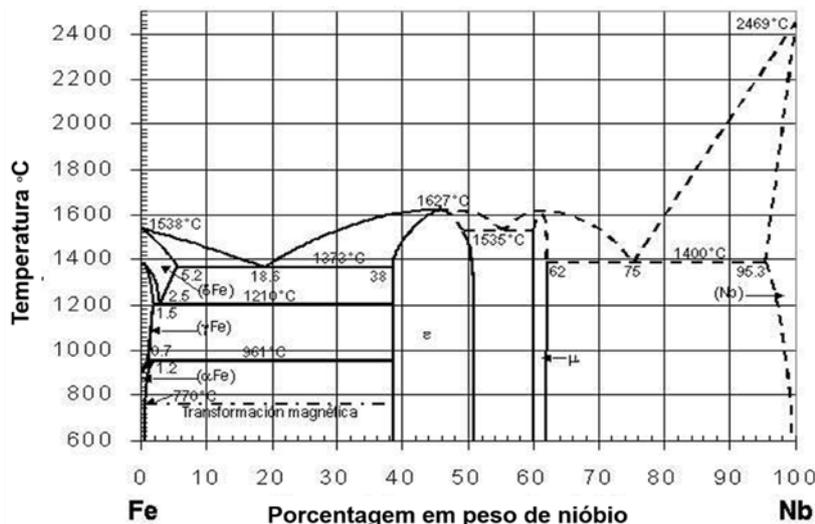


Figura 1 – Diagrama de fase do sistema Fe-Nb [3].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os cálculos de equilíbrio termodinâmico na escória foram realizados com o programa Thermo-Calc v.3 e 2016b e o banco de dados SLAG3 [4]. Para a realização do balanço térmico foi considerado que o processo se passa a pressão constante e que, idealmente, não há perdas térmicas. Esta premissa é razoável, pois o processo se passa em curto tempo, mas não é essencial, desde que se meça ou estime as perdas térmicas.

Se a pressão é constante e não há troca de calor entre o sistema (onde ocorre a reação aluminotérmica) e o ambiente, pode-se afirmar, pela primeira lei da termodinâmica que

$$\sum_i \text{reagentes} M_i H_i(T_0) = \sum_j \text{produtos} M_j H_j(T_f) \quad \text{Equação 4}$$

Onde M_k é a massa de um reagente ou produto e $H_k(T)$ é a entalpia por unidade de massa de um reagente ou produto a temperatura T. O único cuidado na aplicação desta formulação é que todas as entalpias usem o mesmo estado de referência. Para os cálculos em questão, empregou-se o “standard element reference” SER, isto é:

$$H_{\text{elemento puro}}^{\text{SER}} = H_{\text{elemento puro na fase estável}}^{298.15\text{K}, 1\text{atm}} = 0 \quad \text{Equação 5}$$

Assim, para todos os elementos puros em sua fase mais estável a 298.15K e 1 atm a entalpia é definida como zero [5]. Desta forma, decorre que a entalpia dos compostos a 298.15K e 1 atm pode ser obtida da relação aqui particularizada para a formação da alumina:



$$\Delta H_{Al_2O_3}^{f,298.15K,1atm} = H_{Al_2O_3}^{298.15K,1atm} - \frac{3}{2}H_{O_2,gas}^{298.15K,1atm} - 2H_{Al,CFC}^{298.15K,1atm} \quad \text{Equação 7}$$

$$\Delta H_{Al_2O_3}^{f,298.15K,1atm} = H_{Al_2O_3}^{298.15K,1atm} - 0 - 0 \quad \text{Equação 8}$$

$$H_{Al_2O_3}^{298.15K,1atm} = \Delta H_{Al_2O_3}^{f,298.15K,1atm} \quad \text{Equação 9}$$

Para obter os valores de entalpia em função da temperatura foram tabeladas as entalpias por kg de todas as substâncias de interesse no balanço, usando a referência SER e empregando o software Thermo-Calc e o banco de dados SSUB4 [4]. Foi realizada uma regressão linear de $H_i(T) - H_i(298.15) = A + BT$, para cada estado físico de interesse de cada substância. Em todos os casos os coeficientes de correlação (r) foram superiores a 0,99.

A carga básica empregada para o balanço de massa e o balanço de entalpia de referência são apresentados na Tabela 1. Na mesma tabela são apresentados os produtos calculados pelo balanço de massa formulado pela conservação dos elementos, em uma planilha de cálculo EXCEL.

Tabela 1 - Balanço de massa.

Entrada			
	Compostos	Massa (kg)	
Salitre	NaNO ₃	200	
Pó de Al	Al	1261	
	Mg	39	
Hematita	Fe ₂ O ₃	700	
Fluorita	CaF ₂	160	
Cal	CaO	60	
	Nb ₂ O ₅	2109	
	CaO	856,1	
	TiO ₂	285,4	
	Pirocloro	SiO ₂	214,0
	BaO	35,7	
	P ₂ O ₅	21,4	
	Fe ₂ O ₃	178,4	
Saída			
	Compostos	Massa (kg)	
	CaO	916,1	
	CaF ₂	160	
	Na ₂ O	72,9	
	Al ₂ O ₃	2381,9	
	BaO	35,7	
	TiO ₂	285,4	
	MgO	50,3	
	Fe	614,9	
	Nb	1474,7	
	P	9,3	
	Si	99,9	
	N ₂	32,9	

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados discutidos abordam três pontos importantes, para o entendimento do processo aluminotérmico da obtenção da liga ferronióbio: (a) Influência da quantidade de cal adicionada na carga; (b) Influência da quantidade de fluorita adicionada na carga e (c) influência da quantidade de magnésio (Mg) contido no pó de alumínio no calor gerado na reação.

3.1 Temperatura Liquidus da Escória (Cálculo Termodinâmico)

A Figura 2 apresenta a superposição de diagramas de equilíbrio de fases calculado (isopletras) da escória do processo em que o efeito da variação da massa de CaO e de CaF₂ no sistema é avaliado.

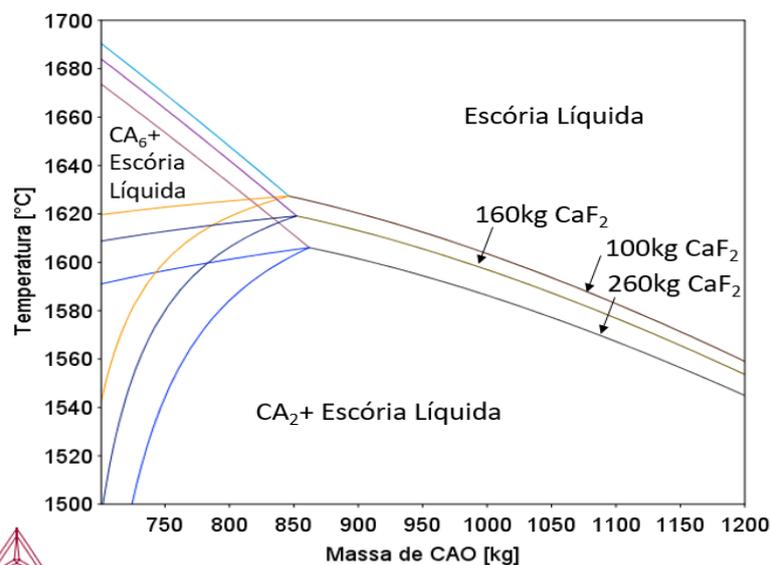


Figura 1 - Isopletras da fase escória avaliando o efeito das massas de CaO e CaF₂

No diagrama da Figura 2 observa-se quatro campos para cada quantidade de fluorita; o campo da fase formado pelo aluminato CaO.6Al₂O₃ (CA₆) mais escória líquida, o campo formado pela aluminato CaO-2Al₂O₃ (CA₂) mais escória líquida, o campo trifásico (não marcado, onde existe CA₆, CA₂ e escória líquida) e o quarto campo onde só há escória líquida.

Nota-se que o aumento de CaO causa decréscimo no ponto de fusão. O abaixamento do ponto de fusão da escória pode beneficiar o processo. Primeiramente, por tornar a escória mais fluida. Quanto menor o ponto de fusão da escória for em relação a temperatura da reação, mais fluida será a escória, em princípio. De acordo com Gupta [1], a fluidez da escória aumenta o rendimento metálico do processo, pois a escória não irá reter gotas de ferronióbio. A baixa viscosidade pode favorecer a cinética de redução do NbO da escória, também liberando Nb para a liga. O abaixamento da temperatura fusão torna desnecessário o aumento das adições que produzem reações exotérmicas. Dessa forma diminui o risco de contaminação pelo alumínio, provocado por temperaturas de reação muito altas.

Outro ponto mostrado no gráfico é a influência da fluorita (CaF_2) na temperatura de fusão da escória. Com o aumento do peso de CaF_2 na carga há uma redução da temperatura liquidus das escórias. Essa é a característica de interesse da fluorita no processo aluminotérmico.

3.2 Efeito da Quantidade de Cal e Fluorita Sobre a Temperatura da Reação

O impacto da variação das adições de cal e fluorita sobre a temperatura da reação, calculado pelo balanço térmico, pode ser observado na Figura 23.

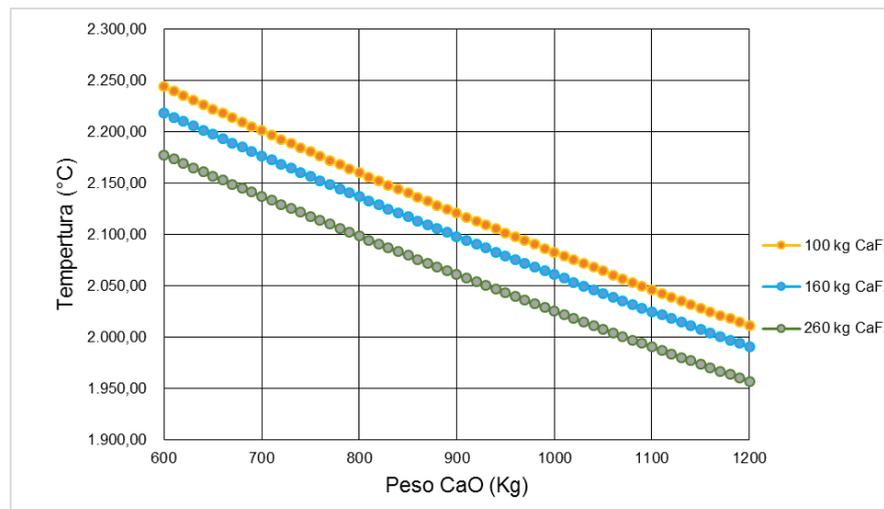


Figura 2 – Temperatura da reação em função do peso de CaO na carga para diferentes pesos de CaF_2

As duas adições, como esperado, têm efeito em reduzir a temperatura do processo, já que não contribuem para a sua exotermia. Assim, os resultados indicados na Figura 2 (efeito sobre a temperatura *liquidus* da escória) devem ser ponderados com o efeito sobre a temperatura de processo obtida pelo balanço térmico. Foi analisado a influência da CaO, na temperatura calculada para a reação aluminotérmica. Nota-se que para pesos maiores de fluorita há um abaixamento da curva para menores temperaturas. Dessa forma entende-se que a mesma abaixa a temperatura da reação. A perda de calor com o aumento da quantidade de fluorita deve-se ao calor usado para aquecer a carga.

É evidente que o balanço térmico realizado não é um modelo cinético do processo e assume, necessariamente, que toda a massa está a mesma temperatura. E, nesta versão simplificada, não considera as perdas para a atmosfera (que podem esfriar a superfície da escória) nem para as paredes do reator.

3.3 Viscosidade

O modelamento da viscosidade de escórias é bastante complexo e não disponível para vários sistemas [6]. Assim, considerou-se apenas a diferença entre a temperatura da reação e a temperatura liquidus da escória como um indicativo da viscosidade. Quanto maior este superaquecimento, tanto menor seria a viscosidade, o que é compatível com a maior parte dos modelos de viscosidade de escória [6], desde que a composição química não se altere significativamente. Evidentemente a viscosidade não varia linearmente com a temperatura da escória [1,6]. Esta

simplificação, é útil, entretanto, para uma avaliação semi-quantitativa da variação da viscosidade.

A diferença de temperatura mencionada é apresentada na Figura em função da quantidade de CaO e CaF₂ na carga.

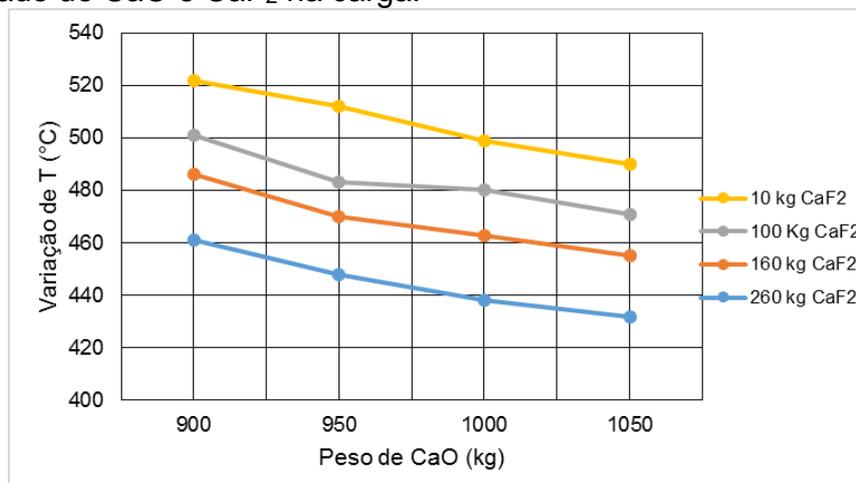


Figura 4 – Diferença entre a temperatura da reação (calculada pelo balanço térmico) e a temperatura liquidus da escória (calculada por termodinâmica computacional para diferentes pesos de CaO e CaF₂ na carga).

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de fluorita reduz o valor da diferença entre a temperatura de processo e a temperatura liquidus da escória. Assim, o aumento da adição de CaF₂ não seria favorável para a redução da viscosidade da escória, por este critério simplificado de análise.

3.4 Efeito do MG Residual do Alumínio

O efeito do magnésio residual, contido no pó de Al, foi avaliado através do balanço de massa e energia especialmente sob o ponto de vista da temperatura de reação, como mostra Figura 5.

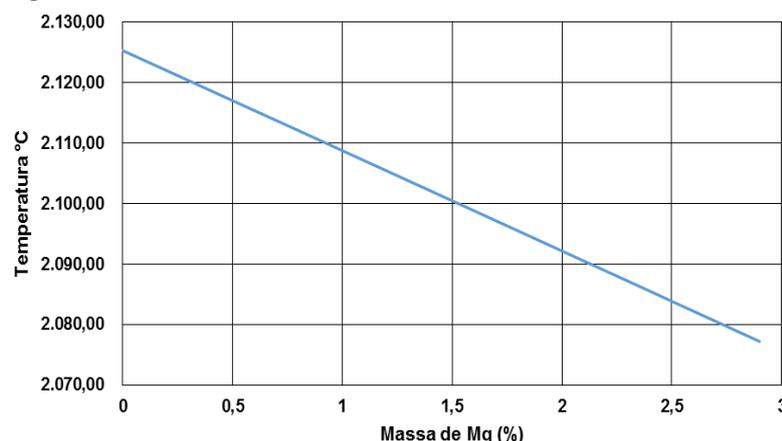


Figura 5 – Temperatura da reação calculada pelo balanço térmico em função do teor de magnésio na liga de alumínio em pó

Na formação de MgO também há liberação de calor, mas comparado com o calor gerado pela formação do Al₂O₃, percebe-se que há uma pequena queda no calor gerado. Para quantificar esta redução, usando a escória estudada, pode-se analisar os valores da

Tabela 2. Os cálculos foram feitos através do balanço de massa e energia.

Tabela 2 - Temperatura da reação em função do teor de Mg no pó de alumínio.

Composição	T reação (°C)
100% Al	2125
97% Al -3% Mg	2076

Os valores mostram que para um teor de magnésio, em torno de 3%, há uma perda de aproximadamente 50°C na temperatura da reação. Os mesmos cálculos poderiam ser repetidos para outros residuais como ferro, manganês e silício, também presentes na matéria prima usualmente empregada para a fabricação do pó de alumínio.

3.5 Análise da Escória Teste

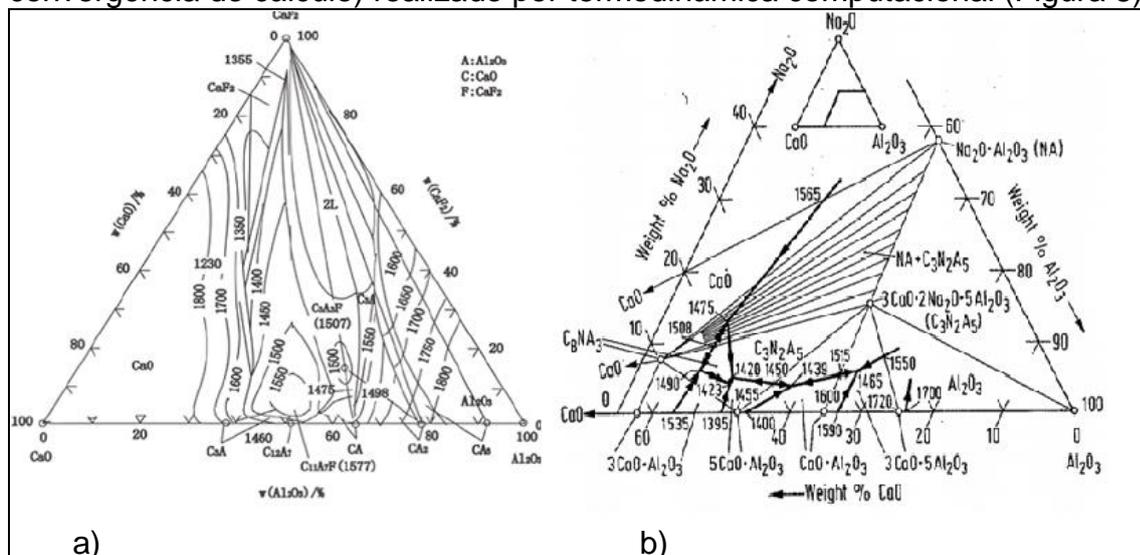
Para a conclusão do estudo, todos os cálculos e análises mencionados acima foram aplicados para a otimização da composição de carga escolhida. Observando-se a Figura 2 verifica-se que para 916 Kg de cal carregado, com 160kg de CaF_2 a temperatura liquidus da escória é de aproximadamente 1613°C.

Observando-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, verifica-se que para a carga com 916 Kg de cal e 160kg de CaF_2 a temperatura da reação é de aproximadamente 2075°C. A diferença entre a temperatura da reação e a temperatura liquidus da escória é de 462°C.

3.6 Avaliação do Efeito da Remoção da Fluorita da Carga

Em complemento aos cálculos realizados, verificou-se também o efeito da composição sobre a temperatura liquidus de escórias nos sistemas ternários Al_2O_3 - CaO - CaF_2 e Al_2O_3 - CaO - NaO na avaliação do eventual efeito da remoção da fluorita da escória.

Da análise dos dois diagramas ternários (Figuras 6 e 7) observa-se o efeito da fluorita na redução da temperatura liquidus da escória. Este efeito é comprovado no cálculo comparativo com uma adição mínima de 10kg (necessário para a convergência do cálculo) realizado por termodinâmica computacional (Figura 8).

Figura 6 Projeções liquidus dos diagramas ternários Al_2O_3 - CaO - CaF_2 e Al_2O_3 - CaO - NaO [7]

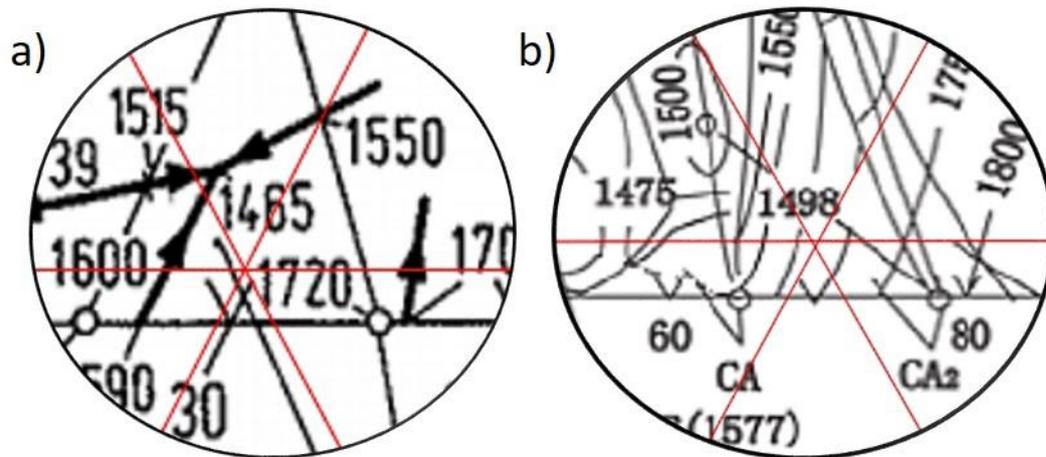


Figura 7. Detalhes das projeções liquidus dos diagramas da Figura 8 com a superposição das composições das escórias do processo convertidas em escórias ternárias nos dois sistemas.

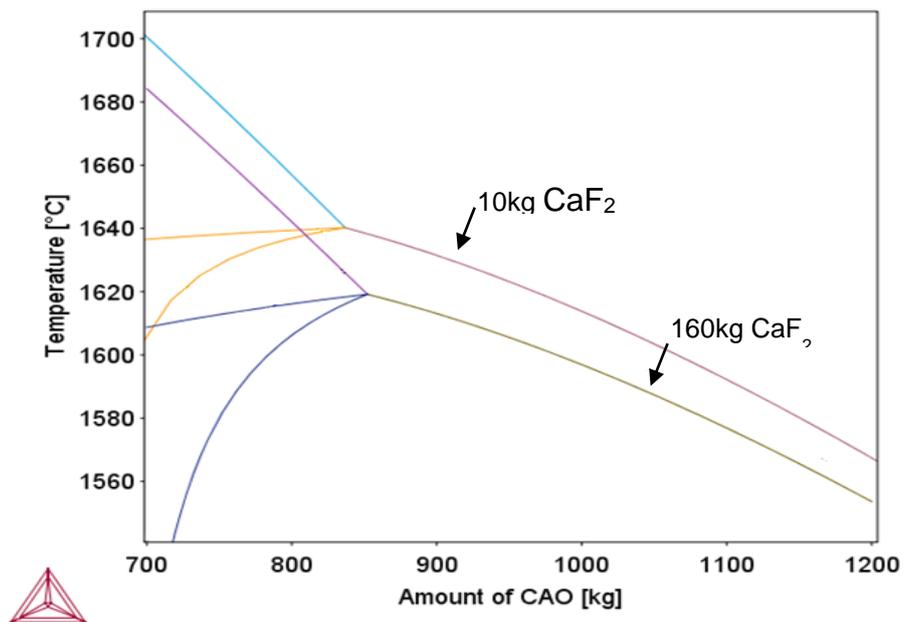


Figura 8 – Isopleta da escória indicando o efeito do peso de CaO na carga para os pesos de 10 kg e 160 kg de CaF_2 .

A Figura 9 apresenta os resultados do balanço térmico com a adição de 160kg de fluorita, prevista na carga inicial e com sua redução para 10kg.

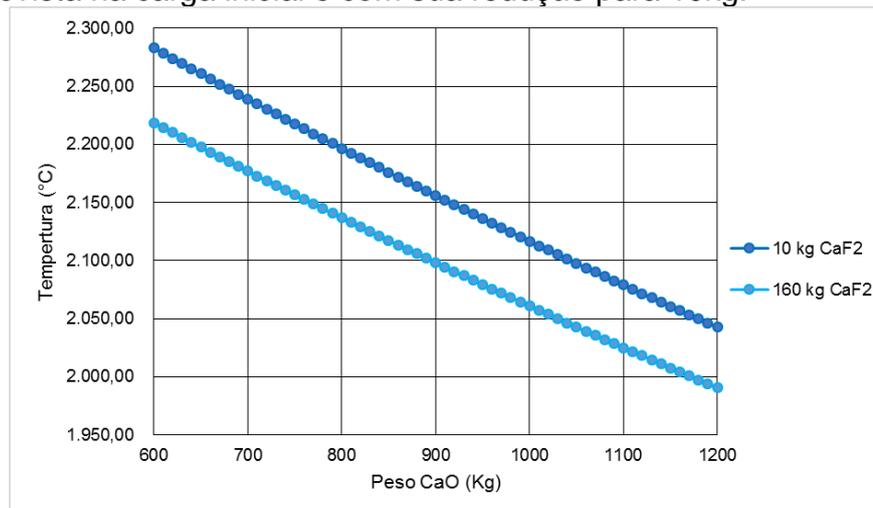


Figura 9 – Efeito do peso de CaO na carga sobre a temperatura de processo para cargas com 10 kg e 160 kg de CaF₂.

Comparando-se os resultados dos cálculos apresentados nas Figuras 8 e 9 e resumidos na Tabela 3 observa-se que o aumento da adição de fluorita de 10kg para 160kg, produz uma redução (desejada) de 19°C na temperatura liquidus da escória. Entretanto esta redução é acompanhada por uma queda bastante significativa na temperatura de reação 57°C. Estes resultados sugerem que é importante discutir melhor a vantagem aparente do uso de fluorita na carga do processo.

Tabela 31 - Temperatura liquidus da escória e temperatura de reação para diferentes pesos de CaF₂.

Fluorita (Kg)	T liquidus da escória (°C)	T da Reação (°C)
10	1630	2147
160	1611	2090

4. CONCLUSÕES

A análise do efeito do teor de magnésio da liga mostrou que, mesmo considerando a entalpia de mistura da liga Al-Mg no balanço energético e o efeito exotérmico da oxidação do Mg, o calor gerado na reação é menor que o calor gerado usando um pó de alumínio puro. No entanto é necessário considerar que a quantidade desse elemento na liga, usualmente utilizada para a obtenção do pó, é pequena e o caso ilustrado no trabalho é para um caso extremo.

Fica claro a influência da fluorita no processo aluminotérmico: a fluorita atua abaixando a temperatura liquidus da escória porém causa um efeito maior na redução da temperatura de reação. Isto recomenda a reanálise da conveniência do uso da fluorita nestas cargas.

Assim, pode ser conveniente, em função dos resultados, conduzir o processo de aluminotermia da liga ferronióbio usando menores adições de fluorita e pó de alumínio mais puro. Estas mudanças podem elevar a fluidez da escória e aumentar o rendimento metálico do processo, além de diminuir a geração resíduos prejudiciais à saúde humana.

É importante considerar a necessidade do estudo da influência de outros elementos de liga contidos no pó de alumínio e um estudo mais profundo da viscosidade da escória.

REFERÊNCIAS

- 1 GUPTA, C. K.; SURI, A. K. Extractive Metallurgy of Niobium. Florida: CRC, Press, 1994.
- 2 SILVESTRE, G. T. et al. Recuperação de alumínio a partir de escórias a produção de ferro nióbio. XXIV ENTMME - Salvador, p. 1020-1027, 2011.
- 3 INFOMET. Diagrama de Fases. Infomet, [acesso em: 19 nov. 2016]. Disponível em: <http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=131>
4. Andersson JO, Helander T, Höglund L, Shi P, Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. Calphad. 2002;26(2):273–312.
5. ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. Físico-Química: uma aplicação aos materiais. Rio de Janeiro: COPPE, v. 1, 2002. ISBN ISBN 85 285 0057 8.
6. A. Costa e Silva. Estimating viscosity of Iron and Steelmaking slags with basis on a Thermodynamic model- Extension to systems based on CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂. XLI CALPHAD - Computer calculation of Phase Diagrams, 2012; 2012; Berkeley CA.
- 7.VDEh. Slag Atlas. Verlag Stahleisen, Dusseldorf; 1995.