

Utilização de um aparato em escala de laboratório para o estudo da recuperação do cromo contido em resíduos gerados na produção de aço inoxidável

Pedro José Nolasco Sobrinho

Doutor em Engenharia pela Escola Politécnica da USP
Mestre em Engenharia de Materiais pela REDEMAT: UFOP-CETEC-UEMG
Engenheiro Metalurgista pela Escola de Minas da UFOP. E-mail: nolasco@usp.br

Jorge Alberto Soares Tenório

Prof. Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP
E-mail: jtenorio@usp.br

Resumo

Os resíduos gerados no processo de fabricação de aço inoxidável representam um problema para as siderúrgicas devido ao teor de metais pesados e à forma hexavalente do cromo. Visando a contribuir para o desenvolvimento de um processo que possa tratar esses tipos de resíduos, foi realizado o presente estudo. Quatro diferentes tipos de resíduos, sendo uma poeira e três lamas, foram caracterizados utilizando várias técnicas. Depois, os resíduos foram aglomerados na forma de briquetes juntamente com a liga FeSi75, utilizada como redutor. Além da liga FeSi75, a cal ou a sílica (dependendo da composição química do resíduo) foi adicionada à composição do briquete para o ajuste da basicidade binária da escória que seria formada no experimento. Foram fabricados três briquetes com cada tipo de resíduo para a realização dos experimentos de fusão - introdução de briquetes em aço líquido a 1570, 1600 e 1635°C e retirada periódica de amostras de aço do banho. Para a fusão do aço e do briquete, foi utilizado um aparato experimental em escala de laboratório. Verificou-se que o cromo que se encontrava no resíduo foi completamente incorporado ao aço para determinadas condições experimentais. O tempo necessário para se atingir esse percentual de incorporação foi de cerca de 15 minutos na temperatura de 1635°C.

Palavras-chave: Cromo, aço inoxidável, poeira, lama e briquete.

Abstract

Currently the Brazilian stainless steel production is around 350.000t per year. The stainless steel industries generate more than 7,000t of dusts with high amount of chromium, nickel, and iron. These wastes represent a problem to the stainless steel industries due to their high content of chromium, nickel, led and iron. The solution to this problem can be in the recycling of these wastes. The first step in this research was the characterization of these wastes. Twelve briquettes were prepared using the wastes (dust/sludge), Fe-Si, CaO and SiO₂. The briquettes were introduced in molten steel at three different temperatures (1570, 1600 and 1635°C). A bench-scale piece of equipment was used to melt the steel. A high recovery of chromium (100%) was found. The time required to recover chromium was about 15 minutes at 1635°C.

Keywords: Chromium, stainless steel, dust, sludge, and briquette.

1. Introdução

Atualmente a capacidade de produção de aço inoxidável é de 350.000 toneladas por ano⁽¹⁾ e, ao mesmo tempo, são geradas toneladas de resíduos contendo ferro, cromo, níquel e chumbo. Os resíduos podem se apresentar na forma de escórias, poeiras e lamas, entre outras. A quantidade gerada de resíduos depende do processo de fabricação, mas pode-se admitir que as poeiras representam de 1 a 2% da produção⁽²⁾. Alguns resíduos podem ser perigosos, devido ao teor e à forma de alguns elementos presentes. Isto representa um problema para as siderúrgicas, porque a disposição dos resíduos perigosos exige monitoramento para que não causem problemas ao meio ambiente. Atualmente, no Brasil, ainda há o depósito de parte dos resíduos contendo cromo, níquel e ferro em aterros ou áreas.

A solução para os problemas relacionados aos resíduos gerados na produção de aço inoxidável está na utilização de um processo ou tecnologia que vise ao reaproveitamento dos metais contidos nesses resíduos no próprio processo de fabricação do aço inoxidável e utilizando, preferencialmente, os equipamentos disponíveis na empresa para a produção do aço inoxidável. Essa atitude proporcionará às siderúrgicas uma redução no passivo ambiental das mesmas, porque os resíduos que já se encontram em aterros e áreas poderão ser reaproveitados, revertendo para o processo toneladas de ferro, cromo e níquel. Pode-se prever, também, uma diminuição nos custos relacionados à disposição e ao transporte de resíduos e uma diminuição no consumo de ligas Fe-Cr e de níquel durante a elaboração do aço.

Objetivou-se, com esse estudo, verificar o grau de redução de óxidos de cromo de resíduos, quando adicionados em aço líquido, nas temperaturas de 1570, 1600 e 1635°C e utilizando como redutor a liga FeSi75.

2. Materiais e métodos

2.1 Caracterização dos resíduos

Amostras representativas de quatro tipos de resíduos gerados no processo de fabricação de aço por indústrias brasileiras denominados PM, LA, LE e LV foram preparadas para os procedimentos experimentais. Nenhum dos resíduos sofreu qualquer tipo de tratamento físico, químico ou mecânico, com exceção da retirada da umidade e, então, foram caracterizados. Com esse procedimento, foram obtidas quatro diferentes poeiras. As seguintes técnicas foram utilizadas na caracterização dos resíduos:

- Análise química.
- Análise granulométrica.
- Difração de raios X.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Análise por dispersão de energia (EDS).

2.2 Fabricação dos briquetes de resíduos

Optou-se por aglomerar os resíduos na forma de briquetes, porque os mesmos se encontravam na forma de poeiras.

Foram fabricados três briquetes com cada tipo de resíduo em briquetadora manual, totalizando doze briquetes.

Os componentes que faziam parte do briquete tiveram inicialmente suas massas apuradas separadamente (resíduo, redutor, cal ou sílica). Depois, os componentes foram homogeneizados em um misturador e introduzidos em um molde de aço com 2,54cm de diâmetro útil e altura de 8cm. Esse conjunto foi levado à prensa hidráulica manual, onde se aplicou uma pressão de 14,5MPa.,

durante três minutos. Após esse tempo, o sistema era aliviado e o briquete era retirado do molde para avaliação de sua massa final. A perda de massa máxima observada foi de 1%.

O cálculo da massa de redutor (liga FeSi75) foi baseado na composição química dos resíduos, na forma como os óxidos se encontravam nos resíduos e considerando a redução completa dos óxidos Fe.Cr₂O₄, FeO, NiO e P₂O₅ presentes nos resíduos, que, teoricamente, seriam reduzidos pelo redutor. A granulometria do redutor utilizado estava abaixo de 0,074 mm.

Todos os briquetes tiveram a basicidade binária da escória, Ca/SiO₂, acertada para a unidade. Para isso, foram feitas adições de cal ou de sílica à massa do briquete, considerando a escória que seria formada na introdução do briquete no aço líquido. A Tabela 1 mostra a composição química do redutor FeSi75.

A cal e a sílica utilizadas na composição dos briquetes eram laboratoriais e com teores acima de 99,5% (cal) e 99,9% (sílica). A Tabela 2 apresenta as condições experimentais desse estudo.

Com relação à primeira coluna da Tabela 2, as duas primeiras letras identificam o tipo de resíduo utilizado e os quatro números seguintes representam a temperatura do experimento.

2.3 Aparato experimental em escala de laboratório utilizado nos experimentos de fusão

Utilizou-se um forno elétrico, marca *Lindberg Blue*, mod. STF54434C, com temperatura de trabalho até 1700 °C e elementos de aquecimento de dissiliceto de molibdênio.

Tabela 1 - Composição química da liga FeSi75.

Elemento	Si	Ca	Al	P	C	S	Ti
Teor % em massa	70,560	0,930	0,420	0,032	0,048	0,007	0,033

O forno vertical foi conectado a um controlador de temperatura *Lindberg Blue*, mod. CC59256PCOMC, que podia trabalhar com até 16 programas. A tensão, frequência e potência utilizadas pelo forno foram 208/240V, 50/60Hz e 5000W, respectivamente.

As dimensões externas do forno eram de 40,6cm x 48,3cm x 55,9cm, largura, comprimento e altura, respectivamente. O diâmetro do tubo do forno era de 7,62cm. O comprimento da zona mais aquecida do forno e de temperatura constante era de 13cm, sendo a sua massa total de 43kg.

Um tubo de alumina com 99,7% de alumina, 80,8cm de comprimento, 6,9cm de diâmetro externo e 0,9cm de espessura foi introduzido no forno vertical e funcionou como retorta, permitindo o controle da atmosfera interna do forno. No interior do tubo de alumina, havia um suporte para o cadinho. Dois flanges de aço inoxidável vedavam as extremidades do tubo de alumina. Os flanges possuíam aberturas para diversas funções. O flange superior possui 20cm de diâmetro e 05 orifícios, sendo que dois orifícios possuem 2,5cm de diâmetro e três orifícios possuem 1,5cm de diâmetro cada um. As principais funções dos orifícios dos flanges eram: entrada para gases inertes para o interior do aparato e/ou termopares; entrada para coleta de amostra; entrada para o amostrador; saída para gases gerados e injetados na retorta e visor.

A Figura 1 mostra o aparato experimental e a Figura 2 mostra um diagrama esquemático do forno, destacando as suas principais partes.

2.4 Experimentos de introdução dos briquetes no aço líquido

Foram realizados doze experimentos com os quatro tipos de resíduos (PM, LA, LE 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 eram retiradas do banho em intervalos de três em três minu-

Tabela 2 - Condições experimentais desse estudo.

Briquete	Massa de aço (g)	Massa de briquete (g)	Composição do briquete (% em massa)			
			Resíduo	FeSi75	Cal adicionada	SiO ₂ adicionada
PM1570	391,70	47,96	74,6	24,1	1,3	-
PM1600	401,68	47,76				
PM1635	401,30	48,00				
LA1570	394,03	46,08	75,6	23,8	0,6	-
LA1600	396,50	46,65				
LA1635	392,19	38,54				
LE1570	394,62	53,76	72,6	20,4	-	7,0
LE1600	395,29	51,16				
LE1635	395,80	38,78				
LV1570	394,50	49,65	77,5	21,3	1,2	-
LV1600	401,33	53,55				
LV1635	394,81	52,44				



Figura 1 - Aparato experimental utilizado nos experimentos de fusão dos briquetes de resíduos.

tos. Cada experimento envolveu:

- Fusão de aço carbono (ASTM1020) em cadinho de alumina e manutenção do aço líquido na temperatura do experimento.
- Retirada de uma amostra de aço.
- Adição do briquete no aço líquido.
- Retirada periódica de amostras do banho.

Durante cada experimento, gás argônio era introduzido pela parte inferior do aparato experimental a uma vazão de 5l/minuto para inertizar a sua câmara interna, onde o aço era fundido.

Foram utilizados cadinhos cilíndricos de alumina pura (99,7%) para a fusão do aço. As dimensões médias dos cadinhos eram: altura de 107 ± 2 mm e diâmetro interno igual a 54 ± 1 mm. Um termopar tipo B monitorava a temperatura do experimento. Durante os experimentos, não se notou nenhuma alteração brusca da temperatura.

As amostras de aço eram coletadas introduzindo-se um amostrador de quartzo à vácuo, cerca de 25mm de profundidade em relação à superfície do banho retirado após o preenchimento do mesmo com a amostra do banho. O amostrador era cilíndrico e possuía, em média, 132mm de comprimento e 4mm de diâmetro. A massa do amostrador era de 6,07g, em média.

As amostras retiradas do banho possuíam comprimento de 118 mm e diâmetro de 3mm, sendo que algumas eram ocas. Foram feitos dois cortes transversais na parte central em cada amostra retirada do banho para separação de uma amostra de 3cm que era enviada à análise química para a determinação do teor de cromo incorporado ao aço 1020.

2.5 Cálculo da fração de reação do óxido de cromo

A fração de reação do óxido de cromo, Cr_2O_3 , foi calculada com base nos resultados da análise química realizada nas amostras retiradas do banho e na composição química dos componentes, através da seguinte relação:

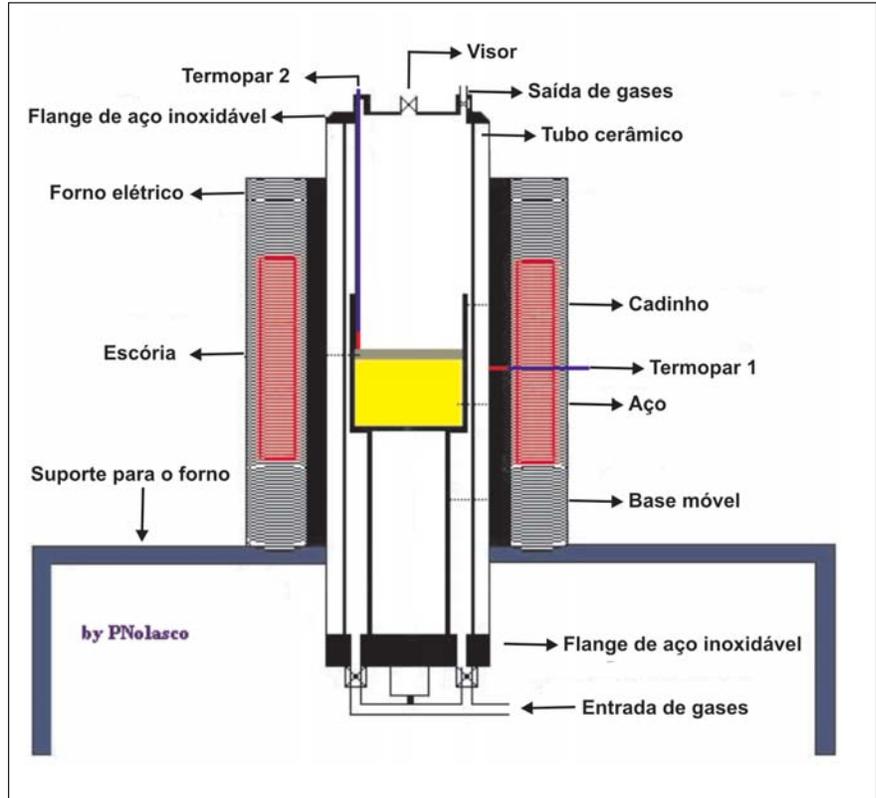


Figura 2 - Diagrama esquemático do aparato experimental.

$$f_r = \frac{M_i - M_t}{M_i}$$

onde:

M_i - representa a massa inicial do óxido do metal no briquete.

M_t - representa a massa do óxido do metal no briquete em um instante t após o início do experimento.

Verifica-se facilmente que se f_r for nulo significa que não ocorreu redução do óxido do metal do briquete. Caso f_r for igual à unidade significa que houve a redução completa do óxido do metal contido no briquete. Valores de f_r entre 0 e 1 significam que houve a redução parcial do óxido do metal contido no briquete.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos resíduos

O resultado completo da caracterização dos resíduos foi publicado recentemente^(3,4). A Tabela 3 mostra o resulta-

do da composição química dos resíduos estudados.

Pela Tabela 3, vê-se que os teores dos elementos cromo, ferro, níquel e chumbo dos resíduos são altos. Comparando-se os valores obtidos nesse estudo com os valores obtidos por Nyrenda⁽⁵⁾, nota-se que os teores de cromo, ferro e níquel dos resíduos gerados pelas aciarias brasileiras são superiores aos valores desses mesmos elementos nos resíduos de aciarias norte-americanas. Segundo a normalização brasileira de resíduos NBR 10004⁽²⁾, a concentração máxima de chumbo da massa bruta de resíduos sólidos deve ser inferior a 0,01% em massa, ou 100 ppm. No presente trabalho, verificou-se que os resíduos estudados contêm em média 11,63% em massa de cromo total, 41,77% de ferro total, 2,5% de níquel total e 0,1429% de chumbo total. Conforme a norma NBR 10004⁽⁶⁾, listagem nº 9 e Anexo I, os altos teores de chumbo dos resíduos indicam que são perigosos e devem ser dispostos em instalações apropriadas a esse tipo de resíduo.

A Tabela 4 mostra os tamanhos médios das partículas dos resíduos es-

Tabela 3 - Composição química dos resíduos estudados.

Elemento	Composição química dos resíduos (% em massa)			
	PM	LA	LE	LV
Ca	1,20	0,83	6,59	0,38
C	0,00	1,30	1,30	1,20
Cl	1,10	0,80	1,00	0,95
Cr	7,00	7,50	13,50	13,40
F	0,01	0,02	0,02	0,01
Fe	53,50	53,50	46,20	51,30
Mg	0,04	0,09	0,04	0,05
K	3,20	1,40	2,99	2,66
Mn	0,24	0,30	0,64	9,38
Na	1,90	1,19	1,48	2,05
Ni	2,56	2,62	3,58	2,93
P	0,82	0,12	0,43	0,03
Pb	0,03	0,03	0,03	0,15

tudados, obtidos na análise granulométrica utilizando o equipamento Malvern 2600LC.

Verifica-se que os resíduos PM e LV possuem menores diâmetros médios, 1,69 μm e 3,99 μm , respectivamente. O resíduo LA possui diâmetro de 7,48 μm , o que corresponde a mais de quatro vezes o valor do diâmetro do resíduo PM e quase o dobro do diâmetro de partícula do resíduo LV. O resíduo LE possui o maior diâmetro médio de partícula, 30,43 μm , cerca de 18 vezes maior que o diâmetro médio das partículas do resíduo PM.

3.2 Experimentos de introdução dos briquetes de resíduos no aço líquido

As Figuras 3, 4 e 5 mostram os resultados obtidos das frações de reação de cromo dos briquetes nos experimentos realizados a 1570, 1600 e 1635°C.

Na literatura, não se encontrou nenhum estudo que envolvesse a redução

de óxidos de cromo presentes em resíduo siderúrgicos através de liga FeSi75 ou silício.

Verificou-se que, com o aumento da temperatura, a fração de reação do óxido de cromo aumentou para todos os doze experimentos realizados. No estudo de Tsomondo e colaboradores⁽⁷⁾, onde a redução do óxido de cromo foi realizada pelo carbono, a influência da temperatura na redução do Cr_2O_3 também foi avaliada e mostrou comportamento semelhante ao encontrado nesse estudo. Tsomondo e colaboradores⁽⁴⁾ verificaram que, quando a temperatura era de 1600 °C ou 1640 °C, a redução do óxido de cromo ocorria mais rapidamente e em um tempo inferior a 10 minutos. Na temperatura de 1580 °C, o tempo necessário para observar uma redução de óxido de cromo similar às temperaturas de 1600 e 1640°C foi de 20 minutos.

Tomando como referência a temperatura de 1600°C, verifica-se que três minutos após a adição do briquete de

Tabela 4 - Diâmetro médio das partículas dos resíduos estudados.

Tipo de resíduo	Diâmetro médio (μm)
PM	1,69
LA	7,48
LE	30,43
LV	3,99

resíduos no aço (início dos experimento) a fração de reação do óxido de cromo havia atingido 0,5, significando que metade do óxido de cromo presente no resíduo havia sido reduzida. Uma fração de reação de óxido de cromo igual à unidade significa que todo o óxido de cromo presente no resíduo foi reduzido.

Observando o tempo de experimento de 18 minutos (final dos experimentos), verifica-se que a fração de reação do óxido de cromo atingiu 0,98 para os resíduos PM e LV, 0,8, para o resíduo LA, e 0,7 para o resíduo LE a 1600°C. A 1635°C, os valores atingidos da fração de reação do óxido de cromo chegaram à unidade para os resíduos PM e LV, mostrando que ocorreu a redução completa do óxido de cromo presente nesses dois resíduos. Os resíduos PM e LV possuíam tamanhos de partícula menores que os resíduos LA e LE. Esse fato mostra que a redução do óxido de cromo é dependente do tamanho de partícula, influenciando a incorporação de cromo no aço.

4. Conclusões

- 1) Através do procedimento experimental adotado, atingiu-se a redução completa do óxido de cromo presente nos resíduos PM e LV na temperatura de 1635°C e no tempo de 15 minutos.
- 2) O aumento na temperatura do experimento de 1570 para 1600°C e de 1600 para 1635°C favoreceu a redução dos óxidos de cromo.

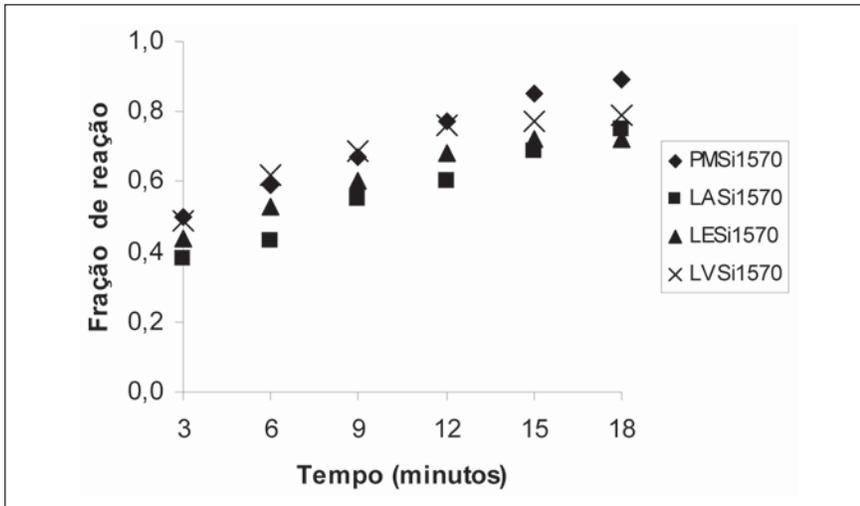


Figura 3 - Fração de reação do óxido de cromo dos briquetes nos experimentos realizados a 1570°C.

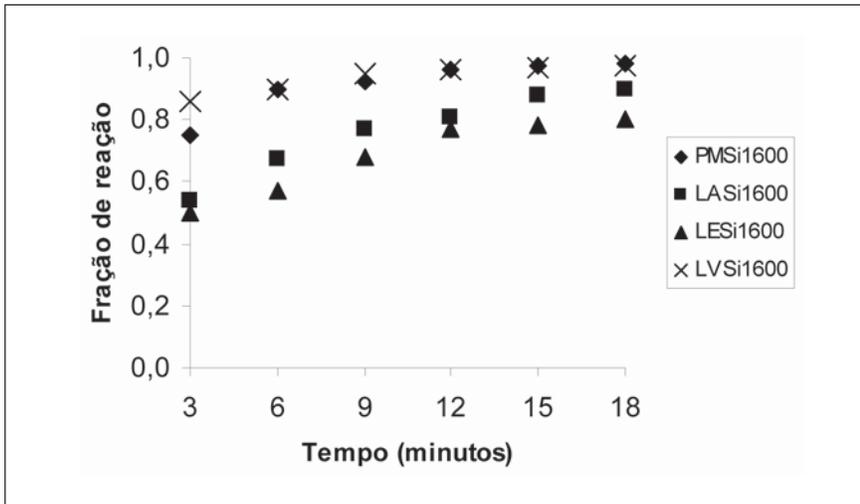


Figura 4 - Fração de reação do óxido de cromo dos briquetes nos experimentos realizados a 1600°C.

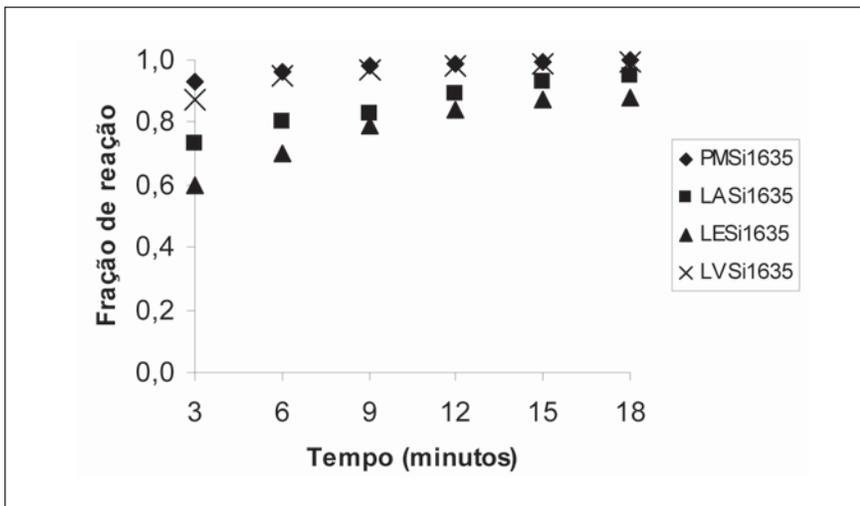


Figura 5 - Fração de reação do óxido de cromo dos briquetes nos experimentos realizados a 1635°C.

- 3) O tamanho das partículas dos resíduos influenciou a redução do óxido de cromo.

5. Agradecimentos

- À FAPESP pelo apoio ao projeto, através dos processos 99/10777-3 e 00/10358-2.
- Às empresas Acesita S.A. e Villares S.A. pela doação dos resíduos siderúrgicos.
- À empresa Formiligas Ltda. pela doação do redutor utilizado na pesquisa (liga FeSi75).

6. Referências bibliográficas

- (1) GUIA BRASILEIRO DO AÇO INOX 2003. Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável (Núcleo Inox).
- (2) SZEKELY, J. A research program for the minimization and effective utilization of steel plant wastes. *Iron and Steelmaker*, v. 22, n. 1, p. 25-29, 1995.
- (3) NOLASCO-SOBRINHO, P.J. *Reciclagem de poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 2004. 144p. (Tese de Doutorado).
- (4) NOLASCO-SOBRINHO, P.J., ESPINOSA, D.C.R., TENÓRIO, J.A.S. Characterisation of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. *Ironmaking and Steelmaking*, v.30, n.1, p.11-17, 2003.
- (5) NYRENDA, R.L. The processing of steelmaking flue-dust: a review. *Minerals Engineering*, v.4, n. 7-11, p. 1003-1025, 1991.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS(ABNT). NBR 10004: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro. 1987.
- (7) TSOMONDO, M.B.C., SIMBI, D.J. Kinetics of chromite ore reduction from MgO-CaO-SiO₂-FeO-Cr₂O₃-Al₂O₃ slag system by carbon dissolved in high carbon ferrochromium alloy bath. *Ironmaking and Steelmaking*. v.29, n.1, p. 22-28. 2002.

Artigo recebido em 09/06/2004 e
aprovado em 21/09/2004.