

## PRODUÇÃO DE REFRAATÓRIOS SILICOALUMINOSOS A PARTIR DA RECICLAGEM DE PLACAS REFRAATÁRIAS DE VÁLVULA GAVETA

*R. T. da Cruz; A. R. Cunha; S.R. Bragança*  
*Universidade Federal do Rio Grande Sul – DEMAT/UFRGS*  
*Av. Osvaldo Aranha 99/705 Porto Alegre-RS 90035-190*  
*thomedacruz@yahoo.com.br*

### RESUMO

*Desenvolvimento tecnológico de refratários silicoaluminosos a partir de placas refratárias aluminosas (post mortem) utilizadas no sistema de válvula gaveta de panela de produção de aço. As placas refratárias foram previamente moídas em moinhos de mandíbulas e a rolos (em seqüência) obtendo-se um resíduo particulado. Com base em composições químicas e mineralógicas o resíduo oriundo das placas foi utilizado como chamota em formulações de massas refratárias, as quais foram queimadas em temperaturas similares às utilizadas para queima de refratários silicoaluminosos comerciais. De acordo com as análises das propriedades tecnológicas as formulações “E” e “F” que continham 40% do resíduo apresentaram propriedades semelhantes às de um material refratário convencional, com ótimo desempenho no controle da retração, além do ganho econômico e ambiental.*

**Palavras-chave:** *refratários, reciclagem, refratários silicoaluminosos.*

### INTRODUÇÃO

O controle de fluxo de aço líquido da panela para o distribuidor em indústrias siderúrgicas é realizado através de um mecanismo, denominado sistema de válvula gaveta. O conjunto da válvula gaveta compreende uma placa superior fixa e uma placa inferior móvel, dessa forma, através de um cilindro hidráulico a passagem de aço é controlada<sup>(1)</sup>. Devido ao desgaste mecânico, térmico e químico (formação de compostos de baixo ponto de fusão, principalmente aluminatos de cálcio, que

aceleram a erosão das placas) este conjunto de placas possui uma vida útil muito limitada. Por conseguinte, a substituição e posterior descarte gera uma quantidade significativa de resíduo. Estas placas contêm basicamente alumina e carbono em sua composição e são facilmente desagregadas com o auxílio de moinhos de mandíbula e de rolos, gerando, dessa forma, um material particulado com potencial para reutilização em materiais refratários.

Face ao explicado acima, o presente trabalho buscou analisar a possibilidade de desenvolver um material refratário, empregando-se como matéria-prima argila caolinítica, caulim e o resíduo de placas de válvula gaveta. A influência na microestrutura, propriedades mecânicas e físicas do material refratário desenvolvido foi avaliada em função da adição do resíduo particulado oriundo de placas de válvula gaveta, que teve a função de atuar como chamota no material refratário, auxiliando na secagem e controle da retração.

O objetivo principal do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia para o aproveitamento de placas de válvula gaveta post mortem, em substituição a materiais tradicionais de fontes normalmente não renováveis. Almejou-se a redução do impacto ambiental da exploração das matérias-primas tradicionais e se possível, reduzir os custos monetários dos produtos manufaturados.

## **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Primeiramente, a caracterização das matérias-primas foi realizada através das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X e análise granulométrica. Esta caracterização inicial mostrou que o resíduo das placas apresenta elevados teores de alumina (coríndon), traços de carbono e de zircônia (badeleita), estando por isto, dentro da faixa de interesse de matérias-primas para a manufatura de refratários da série sílica-alumina.

Inicialmente foram manufaturados corpos-de-prova com caulim, argila plástica e teores crescentes do resíduo particulado (10, 20, 30 e 40% em peso) buscando, desta forma, verificar a influência da temperatura de sinterização e da adição do resíduo sobre as propriedades dos refratários obtidos. Após este estudo preliminar, foram testadas novas formulações mantendo-se a quantidade do resíduo particulado

em 40%, pois nesta concentração os corpos-de-prova apresentaram propriedades semelhantes às de um material refratário convencional.

As diferentes formulações de refratários produzidos foram sinterizadas em diferentes temperaturas (1200, 1300, 1400 e 1500°C) e caracterizadas através de ensaios de porosidade aparente, absorção de água, retração linear, resistência mecânica e análise microestrutural permitindo, portanto, comparar e relacionar as diferentes formulações propostas.

A resistência mecânica à flexão e a absorção de água foram ensaiadas de acordo com as normas NBR 6113 e 6220<sup>(2,3)</sup>, respectivamente.

Os corpos de prova obtidos foram classificados de acordo com a NBR 10237<sup>(4)</sup>.

### Caracterização das matérias-primas

Os resultados obtidos por fluorescência de raios X, das composições químicas das matérias-primas utilizadas na manufatura dos corpos-de-prova, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das matérias-primas utilizadas na manufatura dos corpos-de-prova.

%	*Resíduo Placa Válvula Gaveta	Caulim	Argila Plástica
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84 - 88	38,19	25,87
SiO <sub>2</sub>	----	46,35	57,00
CaO	----	0,06	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	0,70	0,97
ZrO <sub>2</sub>	1,5 - 3,5	----	----
K <sub>2</sub> O	----	0,28	0,78
MgO	----	0,08	----
TiO <sub>2</sub>	----	0,14	1,08
Perda ao Fogo	2,10	14,16	13,97

\* Esta composição apresenta aproximadamente 9 % de carbono grafite.

(Dados fornecidos pelo fornecedor).

As fases presentes no resíduo particulado das placas de válvula gaveta (Fig.1) são: carbono (grafite), coríndon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e badeleita (ZrO<sub>2</sub>) sendo que o coríndon é a fase majoritária. As fases detectadas no caulim e na argila plástica foram a caolinita, o quartzo e a illita.

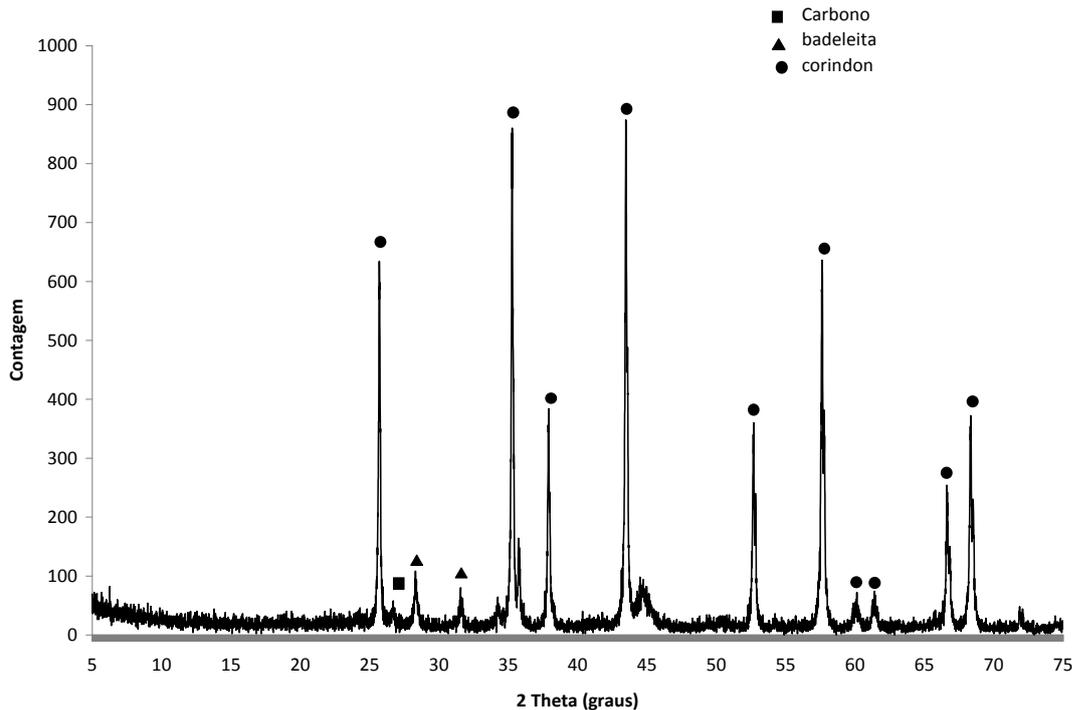


Figura 1. Análise mineralógica da placa refratária post mortem por DRX.

A Tabela 2 apresenta a distribuição granulométrica realizada por difração a laser. Nota-se que o diâmetro médio da argila (5,8  $\mu\text{m}$ ) é significativamente inferior ao do caulim (34,9  $\mu\text{m}$ ). A presença de partículas pequenas na argila, principalmente menores que 1  $\mu\text{m}$  (coloidais) garantem a alta plasticidade da argila e justificam a papel de plastificante, ou seja, de aumentar a resistência a verde do material conformado.

Tabela 2. Distribuição granulométrica do caulim e argila plástica.

Amostras	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	Dmédio ( $\mu\text{m}$ )
Caulim	8,60	34,20	61,20	34,90
Argila Plástica	0,80	3,40	14,60	5,80

O resíduo da placa refratária apresenta partículas de diferentes tamanhos e com uma distribuição mais grosseira quando comparado ao caulim e a argila, por isto, a análise granulométrica deste material foi realizada através de um conjunto de peneiras. O resultado desta análise está representado graficamente na Figura 2.

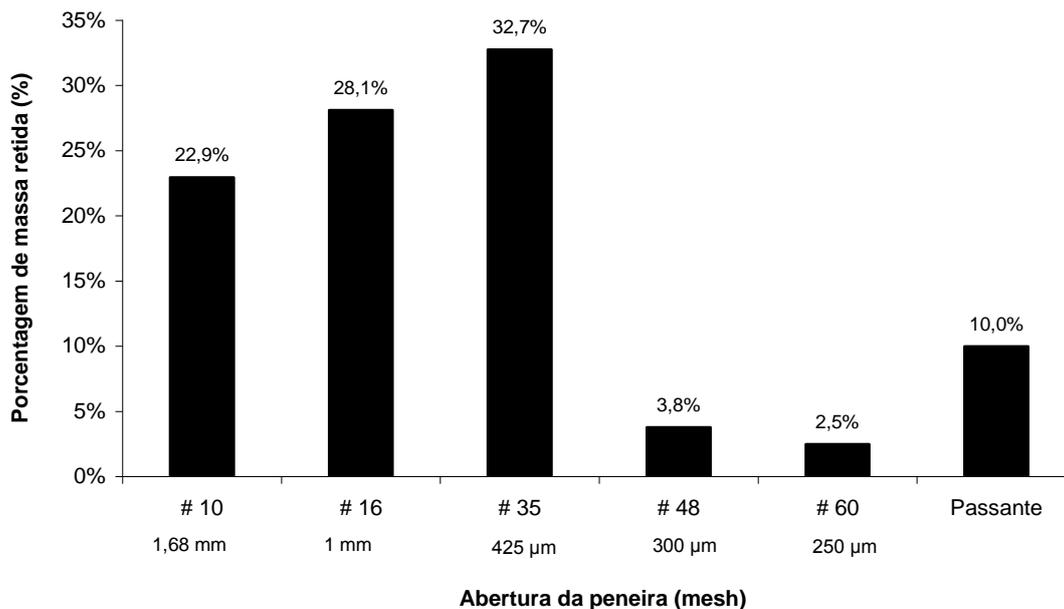


Figura 2. Distribuição granulométrica do resíduo da placa refratária, após moagem em moinho de mandíbulas e de rolos.

De acordo com a Figura 2, aproximadamente 51% em peso do resíduo apresenta tamanho de partícula maior que 1mm e 84% em peso do resíduo possui tamanho de partícula superior a 425 µm e apenas 10% em peso possui tamanho de partícula menor que 250 µm. Essa distribuição granulométrica é adequada para o uso do resíduo como chamota.

#### Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos de prova foram manufacturados com caulim, resíduo particulado das placas válvula gaveta e argila plástica refratária. Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, na formulação G (Tabela 3), utilizou-se somente a fração de resíduo das placas passante no mesh16 ABNT (partículas menores que 1mm) de acordo com distribuição granulométrica apresentada na Figura 2.

Para a conformação dos corpos-de-prova, foi utilizado o método de prensagem uniaxial. Os corpos-de-prova de cada formulação foram conformados na forma de paralelepípedo de dimensões aproximadas de 60 mm x 20 mm x 7 mm em uma prensa hidráulica. Posteriormente, eles foram secos ao ar durante 24 h e em estufa a 110 °C por mais 24 h.

Após a secagem os corpos de prova foram pesados e medidos para obter-se a densidade a seco e posterior influência das temperaturas de queima. Os valores

das densidades a seco das formulações A, B, C, D, E, F e G são respectivamente: 1,82; 1,87; 1,92; 1,95; 2,02; 2,03 e 1,88 g/cm<sup>3</sup>

Os corpos-de-prova foram queimados num forno elétrico nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C e 1500°C, com uma taxa de aquecimento de 150 °C/h e um tempo de patamar de 30 min. Posteriormente, realizou-se os testes de caracterização de acordo com as normas técnicas <sup>(2, 3)</sup>.

Tabela 3. Composição das formulações.

Matéria-prima	A	B	C	D	E	F	G
Resíduo Placa	-	10	20	30	40	40	40
Caulim	90	80	70	60	50	54	60
Argila Plástica	10	10	10	10	10	6	-

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os corpos cerâmicos manufaturados de acordo com as composições da Tabela 3 foram submetidos a diferentes temperaturas de queima. Os resultados dos ensaios tecnológicos nas diferentes temperaturas de queima podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização tecnológica dos corpos de prova contendo o resíduo da placa refratária em diferentes temperaturas (1200, 1300, 1400 e 1500°C).

1200°C	dens. (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	AA (%)	PA (%)	RM (MPa)
A	1,8 ± 0,12	7,49 ± 0,31	12,69 ± 0,06	25,15 ± 0,28	16,53 ± 2,02
B	1,93 ± 0,02	6,97 ± 0,33	13,15 ± 0,11	26,47 ± 0,11	15,4 ± 1,08
C	1,98 ± 0,01	6,21 ± 0,23	12,46 ± 0,33	25,81 ± 0,42	14,16 ± 1,05
D	2,04 ± 0,05	5,05 ± 0,36	11,74 ± 0,29	25,22 ± 0,65	9,75 ± 0,6
E	1,97 ± 0,03	4,94 ± 0,41	11,86 ± 0,27	25,77 ± 0,38	6,12 ± 0,3
1300°C	dens. (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	AA (%)	PA (%)	RM (MPa)
A	1,98 ± 0,07	8,23 ± 0,11	7,78 ± 0,66	14,4 ± 1,98	20,98 ± 1,52
B	2,09 ± 0,04	7,56 ± 0,15	6,95 ± 0,66	14,24 ± 1,52	21,82 ± 2,30
C	2,08 ± 0,05	6,37 ± 0,09	6,93 ± 0,87	15,18 ± 1,98	15,52 ± 1,13
D	2,05 ± 0,09	5,63 ± 0,19	8 ± 0,72	23,58 ± 2,02	13,60 ± 2,33
E	1,97 ± 0,04	5,01 ± 0,25	8,38 ± 0,53	19,59 ± 1,08	10,51 ± 0,72

1400°C	dens. (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	AA (%)	PA (%)	RM (MPa)
A	2,14 ± 0,02	11,9 ± 0,08	2,72 ± 0,19	6,37 ± 0,42	19,08 ± 3,26
B	2,25 ± 0,04	9,35 ± 0,08	2,32 ± 0,09	5,56 ± 0,15	23,88 ± 1,43
C	2,18 ± 0,05	7,84 ± 0,13	3,46 ± 0,21	8,28 ± 0,52	18,31 ± 1,71
D	2,08 ± 0,17	6,36 ± 0,11	4,37 ± 0,17	10,54 ± 0,42	17,27 ± 2,04
E	2,02 ± 0,11	5,52 ± 0,2	5,93 ± 0,15	13,8 ± 0,51	13,94 ± 3,89
F	2,04 ± 0,9	5,65 ± 0,16	5,21 ± 0,42	13,42 ± 1,07	11,66 ± 0,31
G	2,26 ± 0,12	7,89 ± 0,14	4,07 ± 0,18	9,99 ± 0,39	17,15 ± 1,32

1500°C	dens. (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	AA (%)	PA (%)	RM (Mpa)
G	2,23 ± 0,15	8 ± 0,12	2,46 ± 0,1	6,04 ± 0,19	19,17 ± 2,74

De acordo com a Fig. 3, que apresenta as curvas de gresificação das amostras A, B, C, D e E, nota-se que o aumento da temperatura proporciona uma redução da absorção de água e um correspondente aumento na retração linear de queima indicando, deste modo, uma provável formação de fase vítrea. Considerando uma temperatura de queima constante, o resultado dos aumentos sucessivos do resíduo nas formulações contendo caulim e argila plástica proporciona um aumento progressivo da absorção de água e uma redução da retração, ou seja, o resíduo tem um papel importante no controle da retração dos corpos-de-prova.

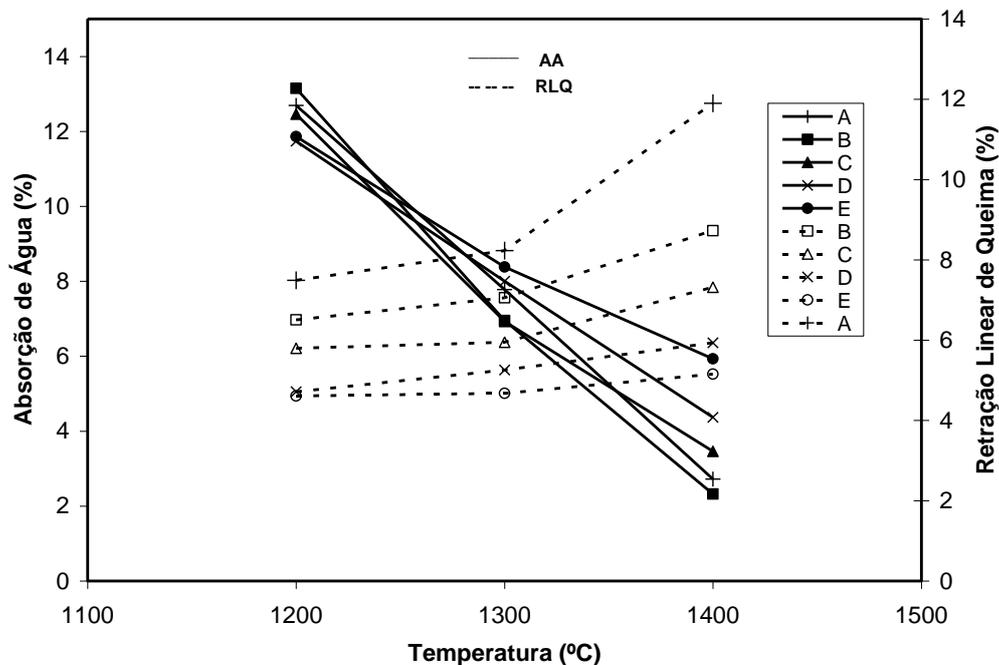


Figura 3. Curvas de gresificação das formulações A, B, C, D e E.

Como esperado em 1400°C a formulação E (40% em peso de resíduo) apresentou a maior absorção de água e a menor retração linear, mostrando novamente que o resíduo atuou no controle da retração de queima do material, mas diminui a quantidade de fase vítrea e conseqüentemente a sinterização por fluxo viscoso. Conseqüentemente, a formulação E apresenta a maior porosidade (Tabela 3), refletindo, por este motivo, numa densidade menor e conseqüentemente numa menor resistência mecânica (Fig. 4).

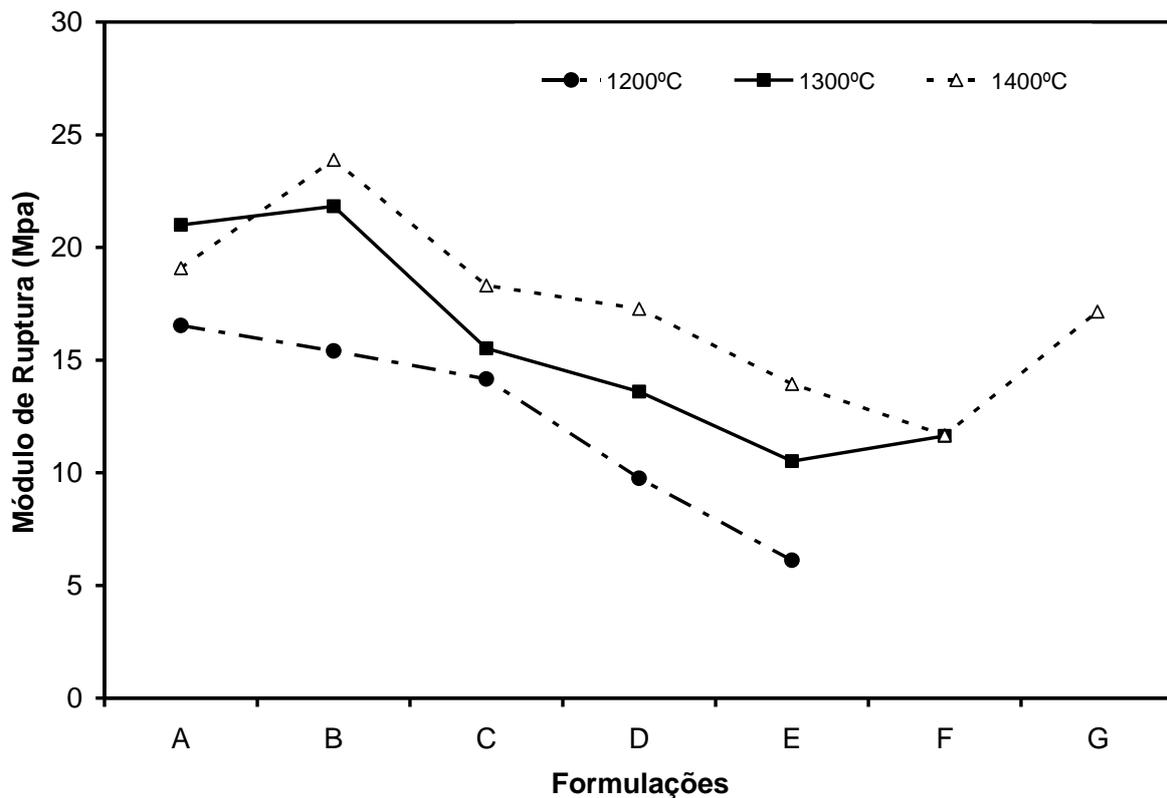


Figura 4. Módulo de ruptura em diferentes temperaturas em função da porcentagem de resíduo na formulação.

Levando-se em consideração o fato da formulação E apresentar boas propriedades técnicas na queima em 1400°C (propriedades semelhantes às de um material refratário convencional) foram testadas outras duas formulações (F e G) ambas com 40% em peso de resíduo.

As formulações F e E que possuem composições muito próximas (F possui um teor de caulim levemente superior a formulação E) e apresentaram resultados de caracterização tecnológica muito similar. É possível se reduzir a quantidade de argila

plástica, mas nessas proporções, pouco alterou a refratariedade dos corpos-de-prova.

A formulação G, conformada com um resíduo de menor tamanho de partículas e sem argila, apresentou uma resistência mecânica superior as formulações E e F. Assim, a distribuição granulométrica do resíduo na formulação G favoreceu o aumento da retração, diminuição da absorção de água e conseqüentemente o aumento da resistência mecânica quando comparado com as formulações E e F.

### Análise Microestrutural

A Figura 5 apresenta a distribuição do resíduo (chamota) na matriz (argila e caulim) para a formulação F queimada a 1400°C. É possível observar pequenas trincas em volta das partículas do resíduo, indicando tensões térmicas que tiveram origem na diferença de retração entre a matriz e o material particulado (resíduo). Essas trincas explicam a diminuição de resistência mecânica em relação à formulação A, com maior intensidade de perda de resistência, com o incremento da quantidade de resíduo (formulações B, C, D, E e F). Entretanto, é possível se diminuir a perda de resistência, utilizando-se chamota (resíduo) de menor granulometria, como mostram os resultados para a formulação G (Fig.4 e Tabela 4).



Figura 5. Imagem da superfície do refratário F sinterizado a 1400°C.

### **CONCLUSÃO**

O resíduo das placas apresenta teores de alumina e de sílica dentro da faixa de interesse de matérias-primas para a manufatura de refratários, sendo viável a produção de refratários silicoaluminosos com esse material.

Potencialmente, é possível até se desenvolver refratários aluminosos com esse resíduo.

Com formulações de B a G desenvolvidas com 10 a 40% em peso do resíduo, respectivamente, resultaram em refratários silicoaluminosos com propriedades semelhantes de diversas classes, alcançando-se até refratários SA-1 <sup>(4)</sup>, com teores de alumina superiores a 40%.

A presença do resíduo possibilitou a diminuição da retração linear de queima, portanto, o mesmo atua como uma chamota. No entanto, a presença de trincas na matriz na interface entre matriz-chamota, mostra que as mesmas limitam a resistência mecânica das peças. Entretanto, essas trincas podem ser minimizadas, alcançando-se maior resistência à flexão, com a diminuição de tamanho da chamota.

## REFERÊNCIAS

- [1] HINTZEN, U. "Behavior of Slide Gate Refractories Subjected to CaSi-Treated Steel. Journal of the European Ceramic Society, p. 337-344, 2001.
- [2] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6113: Materiais refratários densos conformados - Determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente (1997).
- [3] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6220: Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida (1997).
- [4] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10237: Materiais refratários - Classificação (2001).
- [5] A. M. Segadães, Refratários, Universidade de Aveiro, Portugal (1997).

## **PRODUCTION OF ALUMINA-SILICA REFRACTORY USING ALUMINA PLATES RECYCLED**

### **ABSTRACT**

Technological development of alumina-silica refractory using refractory plates (post mortem) that are used to control the steel flow in steel production. The refractory plates were previously grounded in rollers jaws and mills (in sequence) to obtain a particulate residue. Based on chemical, mineral and physical analyses the residue from refractory plates was used as chamote in alumina-silica refractory formulations. After conformation, the refractory bodies were burned at temperatures comparable with those used in commercial alumina-silica refractory. The technological properties analysis showed that the formulation containing 40% in weight of the residue presented a good performance in shrinkage controlling, as well as economic and environmental gain.

**Key-words:** refractory, recycling, alumina-silica refractory.