

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ESCÓRIAS DE ACIARIA*

Blênio Márcio Cunha Silva¹
Anderson Alves Cunha²
Jefferson Januario Mendes³
Ruben Antonio Llobell Solé⁴
Fernando Leopoldo Von Kruguer⁵
Fernando Gabriel da Silva Araújo⁶

Resumo

A indústria siderúrgica global está buscando cada vez mais tecnologias para tornar o seu processo produtivo mais sustentável e competitivo. Uma das grandes oportunidades, já conhecida nesse setor, é a transformação dos seus resíduos em coprodutos para revenda no mercado. Por esse motivo, este trabalho tem como objetivo avaliar as características físicas e químicas de duas escórias de aciaria por meio de uma caracterização tecnológica. Uma das amostras é proveniente do forno elétrico a arco (FEA), e a outra do conversor a oxigênio (*Basic Oxygen Furnace - BOF* ou *Linz Donawitz - LD*). Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas: uma etapa de cominuição, análises de classificação granulométrica, composição química e microscopia determinativa pelo sistema TIMA-MIRA. Os resultados da caracterização permitiram identificar e quantificar os elementos químicos e fases presentes nas escórias, as quais apresentaram teores de ferro acima de 20%, teores de CaO acima de 25%, ausência de P e Na e predominância das fases CaSi, CaFe e ferrosos.

Palavras-chave: Escória; Aciaria; Caracterização tecnológica.

TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF STEEL SLAG

Abstract

The global steel industry is seeking, increasingly, technology to make your business more sustainable and competitive production process. One of the great opportunities, already known in this industry is the processing of their waste in co-products for resale in the market. Therefore, this study aims to evaluate the physical and chemical characteristics of two steel slag through a technological characterization. One of the samples is from the electric arc furnace (FEA), and other oxygen converter (*Basic Oxygen Furnace - BOF* or *Linz Donawitz - LD*). For the development of the research were used a jaw crusher, a series of Tyler sieves, fluorescence technique of X-ray, microscopy by TIMA-MIRA system. The characterization results helped to identify and quantify the chemical elements and phases present in the slag, which had iron content above 20%, CaO content above 25%, the absence of P and Na and predominance of CaSi, CaFe and ferrous phases

Keywords: Slag; Steelmaking; Technological characterization.

¹ Graduando em Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, MSc, Professor, Faculdade Santa Rita, Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenheiro de Produção, MSc, Professor Associado, Instituto Federal de Minas Gerais, Congonhas, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Engenheiro Químico, Dr, DEPEC, Fundação Gorceix, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalurgista, Dr, DEPEC, Fundação Gorceix, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

⁶ Físico, Dr, Professor associado, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o Instituto Aço Brasil [1], o Brasil produziu em 2013 trinta e quatro milhões de toneladas de aço, apresentando um aumento de 28% em relação a 2001. O aumento da produção de aço vem acompanhado do incremento na geração de subprodutos, dentro os quais a escória de aciaria e a escória de alto forno, que vem sendo objetos de diversas pesquisas para seu aproveitamento em aplicações na construção civil e em outras atividades. No Brasil, a média da geração de escória de aciaria por tonelada de aço é de aproximadamente 150 kg/t. Grande parte dessa escória está armazenada em pátios, sua aplicação restrita está relacionada com a variabilidade das suas características físicas, químicas e mineralógicas. Essa variabilidade é influenciada pela qualidade e tipo de matéria prima, tipo de processo e principalmente pelo tipo de aço produzido.

O presente trabalho tem como objetivo realizar a caracterização tecnológica de duas amostras de escórias de aciaria, uma proveniente do forno elétrico a arco (FEA), e a outra proveniente do conversor a oxigênio (*Basic Oxygen Furnace* - BOF). Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas uma etapa de cominuição e análises de classificação granulométrica, composição química e determinação das fases presentes.

1.1 Aciaria

A aciaria é a unidade de uma usina siderúrgica com a função de produzir aço em forma de produtos semi acabados. O aço é toda liga ferro-carbono com teor de carbono variando de 0,008 a 2,0%, maleável e que apresenta em sua composição química elementos em pequenas quantidades como o silício, manganês, fósforo e enxofre. A composição química de um aço é determinante para suas propriedades e comercialização.

No processo de fabricação de aço em um conversor a oxigênio (*Basic Oxygen Furnace* - BOF), a sucata e o gusa líquido são adicionadas e, em seguida, é introduzida uma lança injetando oxigênio gasoso a alta velocidade [2]. Após a fusão do metal, adiciona-se a cal virgem e a cal dolomítica. O oxigênio e a cal virgem são utilizados para a eliminação de elementos indesejados no aço, como carbono, silício e fósforo. A cal dolomítica é usada na proteção do revestimento refratário. Por fim, é gerado o aço e a escória que ficam separados devido à diferença de densidade [3].

No processo de fornos elétricos a arco usam-se arcos elétricos de alta potência ao invés de combustíveis gasosos, para produzir o calor necessário para fundir a sucata de aço e convertê-la em aço com qualidade química na faixa de especificação. O processo da produção de aço no forno elétrico a arco não é dependente da produção de um alto-forno, uma vez que sua principal carga metálica é a sucata de aço.

1.2 Escória de Aciaria

De acordo com Leite [4] a escória proveniente da aciaria é resultante do processo de transformação do ferro gusa líquido e/ou sucata em aço. Em essência, trata-se de uma oxidação seletiva de várias impurezas. Essa transformação é obtida através da adição de fundentes, principalmente óxido de cálcio e fluorita, à carga metálica (gusa líquido e/ou sucata) para a formação da escória. A fusão e o refino da carga se

processam por meio das reações de oxidação das impurezas do aço, tais como silício, fósforo, enxofre e redução do teor de carbono.

A escória de aciaria tem as seguintes funções: servir como um receptor para os constituintes indesejáveis do banho metálico; agir como um reservatório oxidante, dissolvendo uma quantidade considerável do composto portador, sem se combinar com o mesmo, o que a tornaria inerte; controlar o suprimento de oxigênio da atmosfera para o metal; e, agir como uma barreira física dificultando a transferência para o metal de gases como o oxigênio e hidrogênio [5-6].

As escórias de aciaria são geradas a partir de dois processos:

- (a) Escória de forno com conversores a oxigênio (BOF ou LD)
- (b) Escória de forno elétrico a arco (FEA)

As escórias de aciaria de conversores são resultados das reações entre óxidos de silício, fósforo, manganês e ferro, gerados durante o sopro, e os óxidos básicos, adicionados para promover as reações de refino (CaO) e evitar o desgaste do refratário de MgO [7].

A escória de aciaria elétrica pode ser conceituada como sendo o resíduo da fusão da carga metálica (sucata) e posteriormente, do refino secundário do banho metálico, sendo formados por uma solução de mistura de óxidos, silicatos e, eventualmente, aluminatos, fosfatos e boratos, de menor densidade que o aço e imiscíveis.

Segundo Fernandes [8], a utilização de escórias de aciaria em materiais de construção civil é ainda bastante restrita. A aplicação destes resíduos acontece, atualmente, de maneira não sistêmica, usualmente partindo de iniciativas isoladas de alguns órgãos e setores da construção civil e de algumas indústrias siderúrgicas. Percebe-se então, a importância de se fazer uma caracterização tecnológica para avaliar outras aplicações em diferentes áreas ou até mesmo, desenvolver uma rota de processo que permita o aproveitamento de certo elementos de interesse.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas duas amostras de escórias de aciaria de siderúrgicas integradas localizadas no Brasil, 60kg de cada, uma proveniente do forno elétrico à arco (FEA) e outra do forno conversor (LD ou BOF). Os materiais foram encaminhados para estrutura de preparação de matérias primas e processamento da Fundação Gorceix - Ouro Preto, MG.

A metodologia empregada nesse trabalho consistiu de quatro etapas básicas: britagem de todo material com objetivo de 100% passante na malha de 3,35mm, análise granulométrica após britagem em uma série tyler de peneiras (2,38mm, 1,7mm, 1,19mm, 0,84mm, 0,594mm, 0,42mm, 0,297mm, 0,21mm, 0,149mm, 0,105mm, 0,074mm, 0,053mm e 0,044mm) , homogeneização e quarteamento, e por último, caracterização física, química e mineralógica. O fluxograma básico de tratamento e caracterização das amostras pode ser visualizado na figura 1.

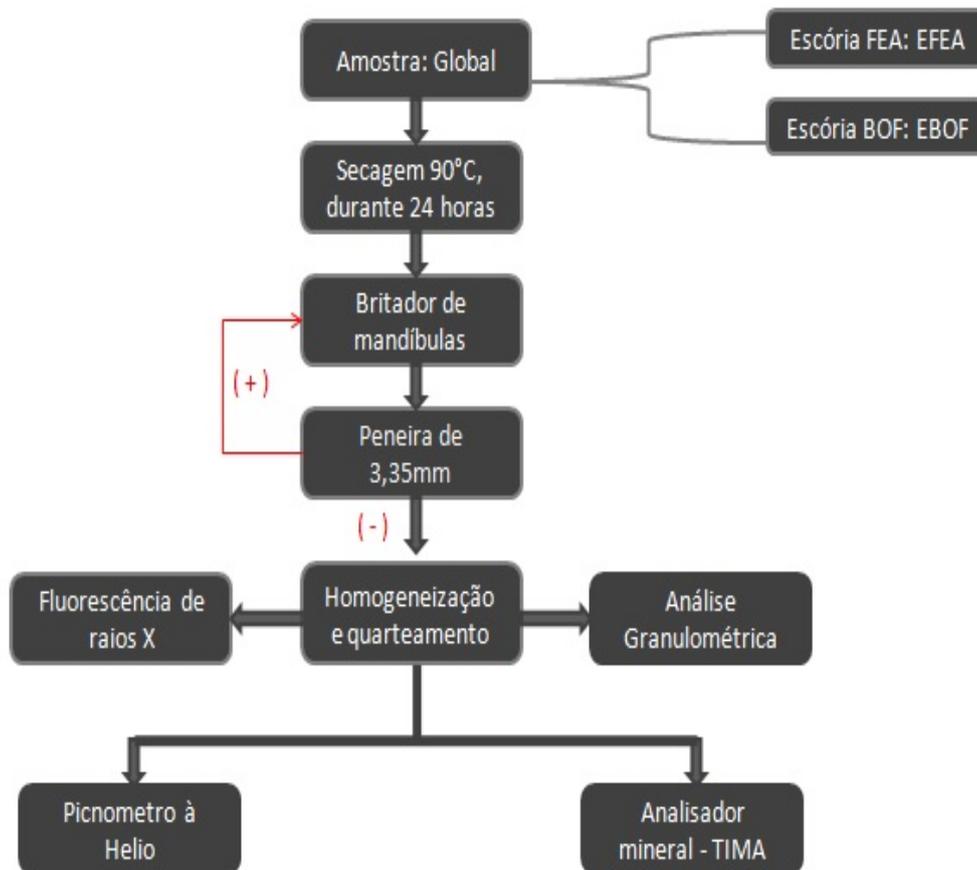


Figura 1. Fluxograma de tratamento e caracterização das amostras de escórias de aciaria

O picnômetro à hélio é uma técnica especificamente projetada para medir o volume real de várias quantidades de materiais sólidos. Consiste na medida do volume pelo deslocamento de um fluido pelo princípio de Arquimedes [9].

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica não destrutiva a qual baseia-se na excitação dos elétrons, das camadas internas, dos átomos presentes na amostra por meio de raios X. Os elementos constituintes ao serem excitados, pelos raios X primários emitidos por tubos de raios X, emitem uma radiação característica de cada elemento (espectros característicos). Essa radiação é utilizada para identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) dos elementos presentes na amostra [9].

O sistema denominado de TIMA-MIRA é composto de um programa de controle de varredura e análise de dados minerais (TIMA - *Tescan Integrated Mineral Analyzer*) e um microscópio eletrônico de varredura, com canhão de elétrons de emissão de campo, associado a dois detectores de dispersão de energia de raios X característicos (MIRA - nome comercial). Esse sistema permite uma ampla caracterização dos materiais, porém o intuito do presente trabalho foi identificar e quantificar as fases presentes nas amostras de escórias de aciaria. A metodologia para identificação das fases foi definida segundo critério próprio. A regra foi considerar um limite arbitrário de no mínimo 10% do(s) elemento(s) majoritário(s) para denominação da fase e menos de 10% para os outros elementos, com exceção do oxigênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise granulométrica após britagem

A figura 2 apresenta o comparativo da distribuição granulométrica após britagem das amostras de escória BOF e FEA. Os valores de d_{80}^1 e o percentual de partículas abaixo de $44\mu\text{m}$ foram respectivamente: $830\mu\text{m}$ e 10% para escória BOF, $830\mu\text{m}$ e 9,8% para escória FEA. Os resultados mostram que a granulometria das duas amostras são semelhantes. Esse resultado está coerente com a prática de britagem, uma vez que as duas amostras foram britadas no mesmo equipamento e com a mesma posição de saída. Essas partículas abaixo de $44\mu\text{m}$ são uma mistura de finos e ultrafinos, as quais possuem pequenas massas e altas superfícies específicas.

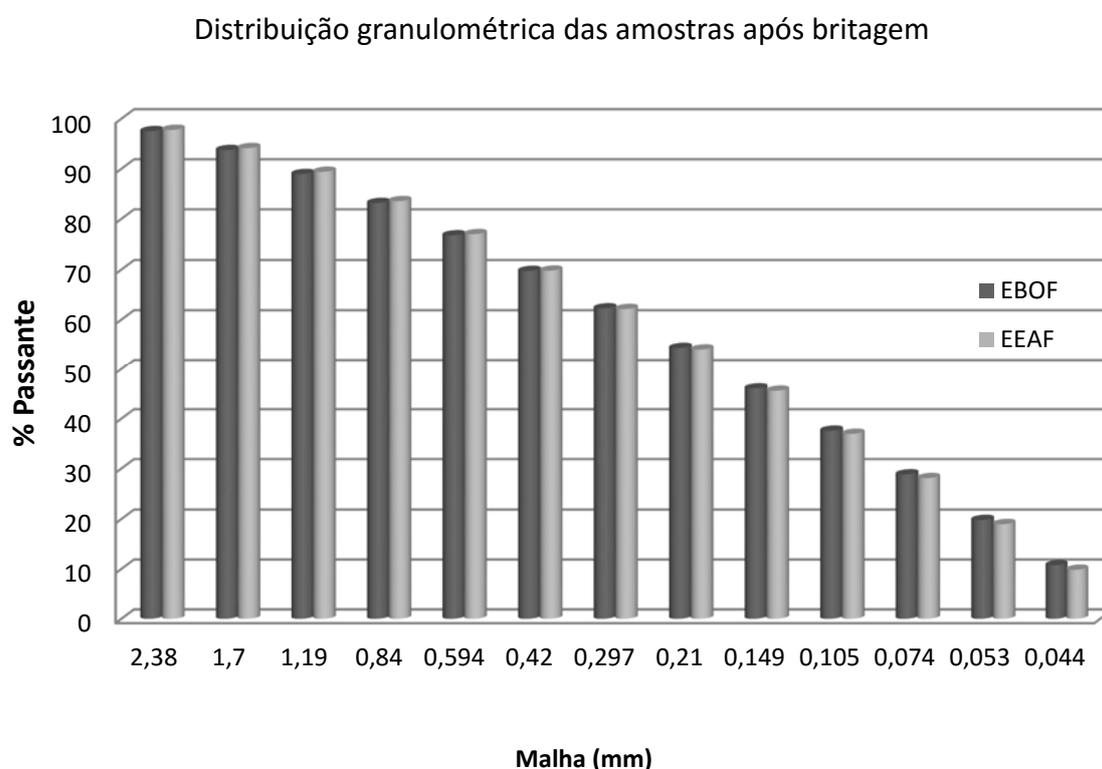


Figura 2. Distribuição granulométrica das amostras de escória BOF e EAF

3.2 Densidade real

A análise da densidade real foi realizada em triplicata de acordo com a metodologia normalizada. Na tabela 1 é possível visualizar o resultado de cada teste e a média final. A escória do FEA apresentou uma densidade de $3,848\text{ g/cm}^3$, valor superior o da escória BOF $3,455\text{ g/cm}^3$. Essa diferença pode ser atribuída à quantidade de ferro presente nas amostras, a qual é mostrada na tabela 1. A escória do FEA tem 26,5 % de ferro total, enquanto que na escória do BOF 22,7 %.

¹ diâmetro de partícula com 80% passante do material.

Tabela 1: Medidas de densidades das amostras EBOF e EEAF

Escória BOF			
Testes	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	11,804	3,399	3,473
2	11,806	3,422	3,450
3	11,803	3,429	3,442
Desvio padrão.	0,016	Média	3,455
Escória FEA			
Testes	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	22,869	5,940	3,850
2	22,870	5,948	3,845
3	22,872	5,944	3,848
Desvio padrão.	0,003	Média	3,848

3.3 Análise Química

As tabelas 2 e 3 apresentam a composição química das amostras, a primeira quantifica os elementos majoritários e a segunda os elementos minoritários. Foram analisados também os teores de P e Na, porém o limite de detecção do equipamento não permitiu sua análise. Sendo assim, os dois materiais não podem ser aplicados como fertilizantes devido à falta de P e Na. Tratando apenas dos elementos majoritários, a maior diferença de composição entre as escórias são as quantidades de ferro total e CaO. Já nos elementos minoritários a grande diferença é a quantidade de enxofre.

Tabela 2: Análise química dos elementos majoritários

Origem	Ferro total %	CaO %	SiO ₂ %	MgO %	MnO %	Al ₂ O ₃ %
FEA	26,5	29,7	12,5	3,4	4,9	4,3
BOF	22,7	37,6	10,0	9,5	5,0	5,0

O problema do comportamento expansivo da escória é causado, principalmente, pela presença de óxido de cálcio livre e óxido de magnésio reativo. Em presença de umidade, os óxidos de cálcio e magnésio não hidratados, poderão hidratar-se e este fenômeno está associado a um aumento de volume, resultando na expansão das escórias.

Tabela 3: Análise química dos elementos minoritários

Origem	TiO ₂ %	Cr ppm	K ₂ O %	Na ₂ O %	Zn ppm	S %
FEA	0,5	13942	0,019	0,103	92	0,236
BOF	0,25	551	0,009	0,035	46	0,123

3.4 Microscopia Determinativa - Sistema TIMA-MIRA

A tabela 4 mostra a identificação e quantificação das fases presentes em ambas às escórias. As fases predominantes são Ca Si; Ca Fe; Ferrosas; Calcicos e Ca Al. A diferença do teor de ferro entre a escória FEA e a BOF, mostrado na tabela 2, pode

ser comprovado pela diferença da quantidade das fases Ferrosos e CaFe na tabela 4.

Tabela 4: Distribuição de fases na escória

Fases	Escórias	
	BOF (%)	FEA (%)
Ca.Si	27,6	31,8
Ca.Fe	17,2	29
Metálicos	0,5	1,3
Ferrosos	19,4	31,4
Calcicos	13,1	3
Fe.Mg	4,6	-
Ca.Al	15	0,8
Ca.Fe.Si	-	2,1
Restantes	2,7	0,6

A fase CaSi é a mais abundante em todas as escórias.

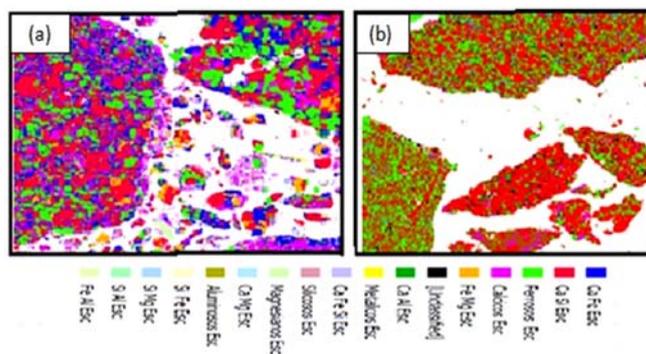


Figura 3. Imagens do sistema TIMA-MIRA (a) escória do BOF (b) escória do FEA

A partir da figura 3 é possível analisar qualitativamente o grau de liberação das partículas, nota-se uma grande quantidade de partículas mistas formando conglomerados de fases nas duas amostras.

4 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do trabalho permitiu extrair as seguintes conclusões:

- 1 As técnicas experimentais de análise de materiais aplicados nas escórias identificaram como elementos e/ou compostos majoritários o ferro, CaO, MgO, MnO e SiO₂. A presença desses compostos é indesejada para algumas aplicações, portanto, em alguns casos é necessário um tratamento para adequar as características físicas e químicas de acordo com cada aplicação.
- 2 A composição química predominante é o ferro, óxido de cálcio e a sílica, totalizando aproximadamente 70,3 % da massa total da escória BOF e 68,7 % de massa na escória FEA. A presença dos compostos CaO e MgO atribuem as escórias características de expansão e contração, indesejadas quando aplicadas

como agregado para a indústria da construção civil. Dessa forma, é necessário um processo de moagem e hidratação com o objetivo de diminuir ou neutralizar esse fenômeno.

- 3 A identificação das fases pelo sistema TIMA-MIRA determinaram associação dos elementos cálcio e magnésio com os demais elementos majoritários presentes. De modo que, foi possível concluir que o óxido de cálcio está presente nas fases: Ca.Fe, Ca.Si, Ca.Al e Ca.Fe.Si. E o óxido de magnésio presente na fase Mg.Fe. Contudo, a escória BOF não apresenta a fase Ca.Fe.Si e a escória FEA não apresenta a fase Mg.Fe.
- 4 Após a etapa de britagem, ainda existe grande quantidade de partículas mistas em ambas as amostras. Portanto, para que se obtenha um alto grau de liberação das fases é necessária uma etapa de moagem.

Agradecimentos

O presente trabalho teve o apoio da Fundação Gorceix - Departamento de Pesquisa em Engenharia e Educação Continuada (DEPEC).

REFERÊNCIAS

- 1 INSTITUTO AÇO BRASIL – IABR. Dados de Mercado. Acesso em 15 de junho de 2014. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>>.
- 2 ARAUJO, L. A., Siderurgia. São Paulo: Ed. FTD - 1997, 483p.
- 3 POLESE, M. O; RODRIGUES, G. L. C., SILVA, M. R., Caracterização microestrutural as Escória de Aciaria. In: Revista Matéria, Rio de Janeiro, v.11, n.4, p. 444-454, 2006..
- 4 LEITE, P.P.N., BUZATO, A., COSTA, L.R.T. Uma contribuição para pesquisa e desenvolvimento da escória de aciaria da Companhia Siderúrgica deTubarão. 1997, Vitória, ES. p.12-70)
- 5 BALTAZAR, R.P. CARACTERIZAÇÃO DO FATOR EXPANSÃO DE UMA ESCÓRIA DE ACIARIA
- 6 EM DIFERENTES PROCESSOS DE CURA PARA USO EM PAVIMENTAÇÃO. 2001, Viçosa, MG. 93p
- 7 GEYER, R. M. T.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A.C.. Caracterização e aplicações das escórias siderúrgicas na industria da construção civil. In: V ENCONTRO REGIONAL SOBRE MEIO AMBIENTE NA SIDERÚRGICA e SEMINÁRIO SOBRE GESTÃO AMBIENTAL NA SIDERÚRGIA. 1995, Vitória, ES. p.44-79.
- 8 CRUZ, E. B. et.al. Tratamento pirometalúrgico de escórias de aciaria a oxigênio destinadoá construção civil e fluxos de refino. Trabalho apresentado ao 31º Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 527-540 p. Vitória, Espírito Santo. 2000.
- 9 FERNANDES, D. P. Estudo de estabilização química, geomecânica e ambiental das escórias de aciaria LD para fins de aplicação comomaterial de lastro ferroviário em vias sinalizadas NUGEO, Área de concentração: Geotecnia de pavimentos. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010. (Dissertação de Mestrado).
- 10 CUNHA, A. A. Caracterização tecnológica e estudo termomagnético de rejeitos de minério de ferro. REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015. (Dissertação de mestrado)