



IMPACTOS DA QUALIDADE DA CAL NOS PROCESSOS DA ACIARIA¹

José Márcio Garcia de Campos²
Marco Túlio Soares Ferreira Coelho³
André Maciel Pereira⁴
Marcílio Gonçalves Vieira⁵
Murilo Vinicius Viliares⁶
Nilton Luis da Cunha⁷
Felipe de Castro⁸
Valdemir Moretto Cardoso⁹
Norival Jesuino Sturion Junior¹⁰

Resumo

O objetivo do trabalho é avaliar os impactos da qualidade das cales calcítica e dolomítica destinadas a produção de aços em Forno Elétrico a Arco e Forno Panela, através de análise qualitativa e quantitativa. A cal utilizada na ArcelorMittal Piracicaba é produzida em fornos verticais e rotativos e o principal motivo de recebimento das cales fora de especificação é a calcinação inadequada, gerando perda ao fogo elevada, que aumenta o consumo de energia elétrica do Forno Elétrico e aumenta o risco de reações com projeção de aço no Forno Panela. A quantidade de finos também deve ser considerada devido às perdas de processo, que geram falta de CaO e MgO nas escórias, prejudicando a basicidade e a espumação da escória. Considerando que o teor de CO₂ tem a maior participação na perda ao fogo, foi desenvolvido um processo de análise das cales através do Determinador de Carbono e Enxofre Leco CS 230, garantindo menor tempo de análise e melhorias no controle de recebimento da cal.

Palavras-chave: Cal de aciaria; Segurança operacional; Residual de CO₂ na cal.

LIME QUALITY IMPACT IN THE STEELMAKING PROCESS

Abstract

This work has the objective to show the influence of the quality of lime and Dolomite, through to the quantitative and qualitative analysis, in the production of steel in Electric Arc Furnace and Ladle Furnace. The lime used in ArcelorMittal Piracicaba is produced in vertical kiln and rotary kiln and the main point of reception bad quality limes is the bad process to burn the limestone, generating a high Loss on Ignition, that increase the electric energy consumption, increase the lime consumption and increase the risk of a reaction with steel projection in the Ladle Furnace. The quantity of low grain size (bellow the specification) need to be consider too due to losts in the process tha generate lack of CaO and MgO in the slags, taking a bad impact in the slag basicity and foaming. Considering that the percentage of carbon dioxide is the main component of the Loss on Ignition was develop a process to analyze the limes through to an equipment called Leco CS 230, getting a lower time to analyze the limes and improving the control to receive the material.

Key words: Lime; Operational safety; Carbon dioxide.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Técnico em Metalurgia. Analista de Processos e Qualidade da Aciaria. ArcelorMittal Piracicaba.

³ Engenheiro Metalurgista. Gerente de Área de Produção de Aciaria. ArcelorMittal Piracicaba.

⁴ Engenheiro Eletricista. Gerente de Produção. ArcelorMittal Piracicaba.

⁵ Engenheiro Mecânico. Analista de Aciaria. ArcelorMittal Piracicaba.

⁶ Técnico em Metalurgia. ArcelorMittal Piracicaba.

⁷ Técnico em Metalurgia. Técnico de Laboratório Sênior. ArcelorMittal Piracicaba.

⁸ Técnico em Química. ArcelorMittal Piracicaba.

⁹ Engenheiro Químico. Engenheiro de Processos. ArcelorMittal Piracicaba.

¹⁰ Tecnólogo em Mecânica. Técnico de Processos de Compra Sênior. ArcelorMittal Piracicaba.



1 INTRODUÇÃO

A ArcelorMittal Piracicaba, pertencente a ArcelorMittal Brasil é uma usina siderúrgica semi integrada, com capacidade da Aciaria é de 1 Mt/ano de tarugos destinada a produção de vergalhões para construção civil. O processo metalúrgico é realizado em Forno Elétrico a Arco, Forno Panela e Lingotamento Contínuo.

A aplicação da cal no processo siderúrgico de usina semi integrada é de extrema importância para o bom desempenho do Forno Elétrico e do Forno Panela.

A cal destinada ao processo de refino primário no Forno Elétrico é adicionada em blend de 55% de cal dolomítica e 45% de cal calcítica, com o objetivo de formar escória com basicidade quaternária de 1,7 a 2,2. Nessa condição é possível realizar desfosforação eficiente no final da fusão e formação de escória espumante adequadas para a proteção do arco elétrico, além de proteger o revestimento na rampa e linha de escória do forno. A boa cal de aciaria atende basicamente composição química granulometria e teor de CO₂. Os demais elementos são obtidos dentro de faixa, considerando a procedência do calcário. No refino secundário, no Forno Panela, a função da cal calcítica é formar rapidamente a escória de panela, que associada com a adição de escória sintética e carbureto de cálcio forma uma escória com basicidade quaternária de 2,2 a 2,6, favorecendo ao processo de dessulfuração. No Forno Panela, no início do processo, nova adição de cal é realizada com o objetivo de formar rapidamente a escória de panela.

A boa qualidade da cal implica além das condições técnicas, de condições de segurança operacional. O efeito da decomposição do núcleo da cal mal calcinado, decompõe o carbonato em CaO, MgO e CO₂ em reação muito forte nas temperaturas do processo siderúrgico. A reação é acompanhada de rápida formação de bolsões de CO₂ que saem do aço líquido ou escória provocando fortes reações no Forno Elétrico e nas panelas com registros de fatalidades em aciarias.

O presente trabalho visa definir a prática desenvolvida na Usina de Piracicaba, que tornou o processo mais seguro.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produção da Cal

A produção da cal tornou-se uma prática tão comum ao longo dos anos que as investigações concentram-se no desenvolvimento dos equipamentos de calcinação, isto é, dos fornos de calcinação. No presente, há pouca pesquisa dirigida à cinética e à termodinâmica das reações de calcinação e hidratação. O foco principal das pesquisas está no consumo de energia e na eficiência do combustível no processo. A calcinação do calcário produz cal segue as reações.

Calcinação do calcário (CaCO₃) na temperatura entre 1.000°C e 1.300°C.⁽¹⁾

- Produção de cal calcítica:



- Produção de cal dolomítica:





O método de calcinação varia muito com a composição dos calcários. A reação de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e de forma simultânea, a liberação do CO_2 na interface. A calcinação depende, dentre outros fatores das:⁽²⁾

- impurezas naturais presentes na rocha;
- diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos;
- variações na densidade e imperfeições na rede cristalina;
- formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha.

Esses fatores influenciam de forma significativa na velocidade de calcinação. A viabilidade técnica de um dado calcário como insumo à produção de cal consiste num estudo em escala de laboratório e/ou unidade piloto com a finalidade de avaliar as variáveis operacionais do processo e obter os dados necessários ao escalonamento.



Figura 1. Pedra de cal virgem com núcleo de carbonato não dissociado.

2.2 Processos de Produção da Cal

A usina de Piracicaba utiliza cal proveniente de três processos de produção:

- forno de barranco contínuo – cal dolomítica;
- forno Azbe – cal calcítica;
- forno rotativo – cal calcítica e cal dolomítica.

2.2.1 Forno de barranco contínuo

Forno de alvenaria bem construído, alto, com chaminé, boca de fogo e cinzeiro, cilíndrico, com revestimento de tijolos recozidos e refratários, geralmente encravado na meia encosta e sustentado por estruturas de alvenaria de blocos de granito ou metálicas. Esses fornos operam com carga abastecida pelo topo com caminhões.

O combustível usado nesses fornos é a maravalha (serragem de madeira) injetado pelas portas de fogo com ventiladores de ar comprimido que arrasta o combustível para a zona de queima do forno. A combustão da maravalha gera calor que propaga pela carga de calcário, mantendo a temperatura de aquecimento e calcinação do calcário. A cada hora a carga de cal é descarregada pelas portas de descarga.

A cal é resfriada e selecionada, visando manter o nível de CO_2 conforme especificação.

2.2.2 Forno Azbe

Forno vertical metálico, cilíndrico, com revestido refratário e isolante, com tiragem forçada e controle termodinâmico do processo. Esse tipo de forno é equipado com gasogênio, que processa a queima da lenha de eucalipto e transfere o calor para a carga no sentido ascendente.



A cal produzida é descarregada pela parte inferior do forno após passar pelo resfriador. Na sequência, a cal é conduzida para a britagem e classificação granulométrica. A cal classificada é enviada aos silos de carregamento.⁽³⁾

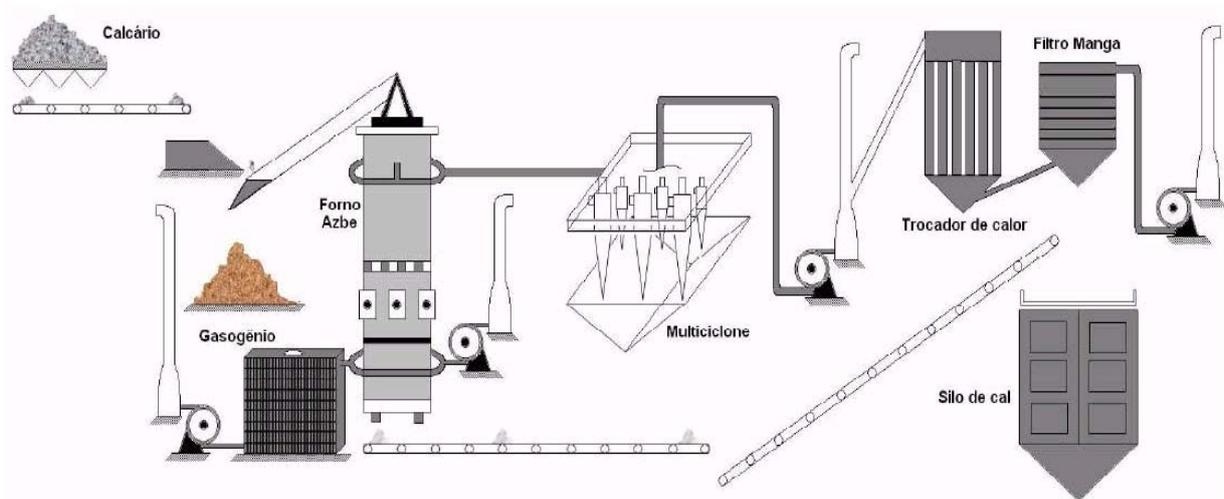


Figura 2. Processo de produção da cal em forno vertical.

2.2.3 Forno rotativo

O forno rotativo é cilíndrico, com revestimento refratário, apoiado sobre conjuntos de rolamentos que permitem seu movimento de rotação no sentido anti-horário. É equipado com pré-aquecedor em uma das extremidades, com o objetivo de receber a carga de calcário e mantê-lo em aquecimento contínuo. O calcário é movimentado através de pás sincronizadas que forçam a queda do calcário no sentido do patamar inferior. Na entrada do forno, o calcário com temperatura de $\sim 1.000^{\circ}\text{C}$ é carregado no forno rotativo com tempo de permanência de 6 horas a temperatura de 1.100°C a 1.200°C .

No final do processo a cal calcinada entra no resfriador, permanece por 2 horas e segue para o sistema de britagem e classificação granulométrica. Após classificado é armazenado nos silos de carregamento.

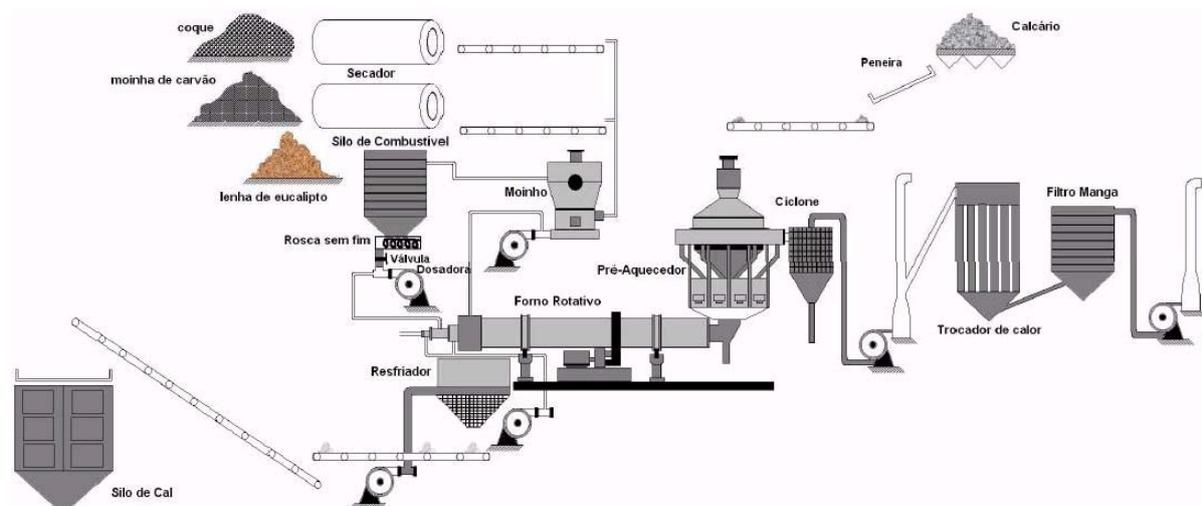


Figura 3. Processo de produção da cal em forno rotativo.



2.3 Método de Inspeção de Cal Praticado na Usina

O método de inspeção da cal utilizado na empresa era realizado a partir de uma programação que determinava intervalo:

- cal calcítica 10 mm/40 mm: 1 lote analisado a cada 20 lotes recebidos;
- cal calcítica pulverizada 3 mm/19mm: 1 lote analisado a cada 10 lotes recebidos;
- cal dolomítica 10 mm/40mm: 1 lote analisado a cada 20 lotes recebidos.

Após a coleta da amostra eram analisados os parâmetros:

- análise química via espectrômetro de Raio X: CaO, MgO, SiO₂ e S (40 min);
- análise de PF – perda ao fogo (150 min);
- análise de reatividade (30 min);
- ensaio granulométrico (30 min).

O tempo médio para a análise completa era de 150 minutos.

Considerando o recebimento de 7 carregamentos de cal/dia, havia dificuldades para o cumprimento das análises programadas.

A prática deste método tinha a desvantagem de manter a descarga de vários carregamentos de cal sem inspeção detalhada.

2.4 Método de Inspeção Desenvolvido

Foi desenvolvido um método baseado na avaliação visual da granulometria e nível de calcinação da cal e análise de CO₂, relacionado diretamente com a perda ao fogo.

Na avaliação visual o Inspetor de Abastecimento considera os itens:

- percepção de cal leve nas mãos indicando ausência de calcário no núcleo;
- hidratação rápida e completa da amostra com adição de água;
- facilidade de desintegrar a cal nas mãos;
- cantos arredondados da cal;
- pouca quantidade de finos.

Na análise instrumental, foi desenvolvida uma relação entre Perda ao Fogo e CO₂, analisado em programa desenvolvido no Determinador de Carbono e Enxofre Leco CS 230. Foram coletadas 80 amostras de cal que foram analisadas no Leco e na Perda ao Fogo no Forno Mufla. Com o resultado foi possível estabelecer uma correlação linear entre essas variáveis. O tempo de análise de CO₂ no Leco foi de 20 min.

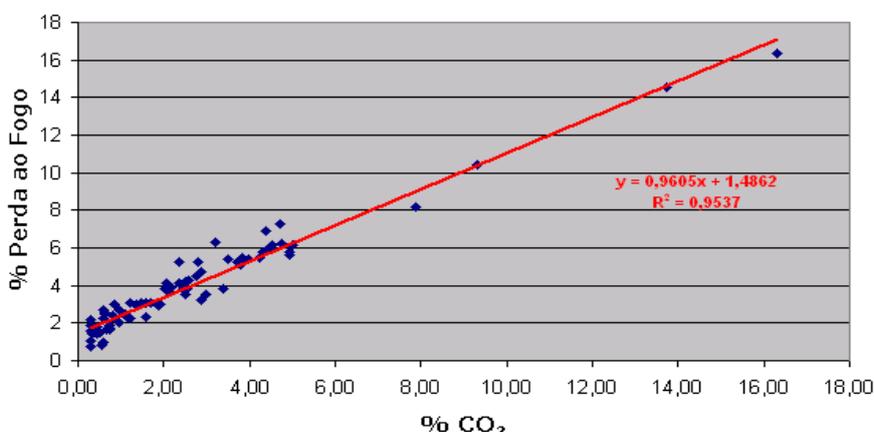


Figura 4. Relação entre Perda ao Fogo e CO₂.



Não considerando os pontos que ultrapassaram o tolerado de 6% para P.F., a correlação foi de 0,95. Ainda ela continua significativa. A tendência continua linear, pois a equação também tem um valor de R-quadrado próximo de 1 (0,90).

A partir da reta ajustada para todos os dados que resultou numa correlação e um R-quadrado muito próximos de 1 (0,98 e 0,95 respectivamente), pode-se encontrar o valor da % de CO₂ (X) admissível nas cales ao estabelecer um valor de “Perda ao Fogo” (Y) admissível de 6%:

$$Y = 0,9605X + 1,4862$$

Logo, % CO₂ = 4,7% ; PPC = 6%.

Tabela 1. Resultados de análise química de cal calcítica

	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	S (%)	Reatividade (cm ³ de HCl, 4N)	PPC (%)
Especificação	mín. 90,00	máx. 2,00	máx. 3,00	máx. 0,160	mín. 300	máx. 6,00
Fornecedor A Forno Rotativo	93,82	1,17	1,12	0,127	386	1,05
Fornecedor B Forno Rotativo	94,30	1,61	0,90	0,042	398	2,45
Fornecedor C Forno Vertical	94,15	2,19	0,74	0,034	342	2,27
Fornecedor D Forno Vertical	95,07	0,52	0,40	0,033	384	3,57

Tabela 2. Resultados de análise química de cal dolomítica

	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	S (%)	Reatividade (cm ³ de HCl, 4N)	PPC (%)
Especificação	mín. 50,00	mín. 32,00	máx. 3,00	máx. 0,160	mín. 180	máx. 6,00
Fornecedor E Forno Rotativo	61,16	31,72	2,59	0,038	224	3,61
Fornecedor F Forno Vertical	57,08	37,15	2,07	0,004	257	2,85

2.5 Considerações Sobre a Influência da Qualidade da Cal na Aciaria

A Aciaria Elétrica é bastante sensível à qualidade da cal, principalmente referente ao nível de CO₂. Os principais riscos de acidentes causados por CO₂ elevado são:

- cal com núcleo de calcário adicionado no Forno Elétrico pode gerar um acúmulo de CO₂ durante o aquecimento da corrida, com risco de provocar reações fortes com projeção de aço e escória;
- se ocorrer queda de cal no pote de escória, pode ocorrer fervura no pote projetando escória sobre o *Pot Carrier*;
- na panela o risco de acúmulo de cal, gera acúmulo de CO₂ que pode gerar reações com projeção de aço e escória. Esse risco aumenta com o uso de cal de forno vertical e adições no fundo de panelas;
- adições no final do processo do Forno Panela podem causar reações após o posicionamento da panela na torre do Lingotamento Contínuo.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos a seguir mostram os resultados obtidos com a utilização do método de determinação do CO₂ nas cales.

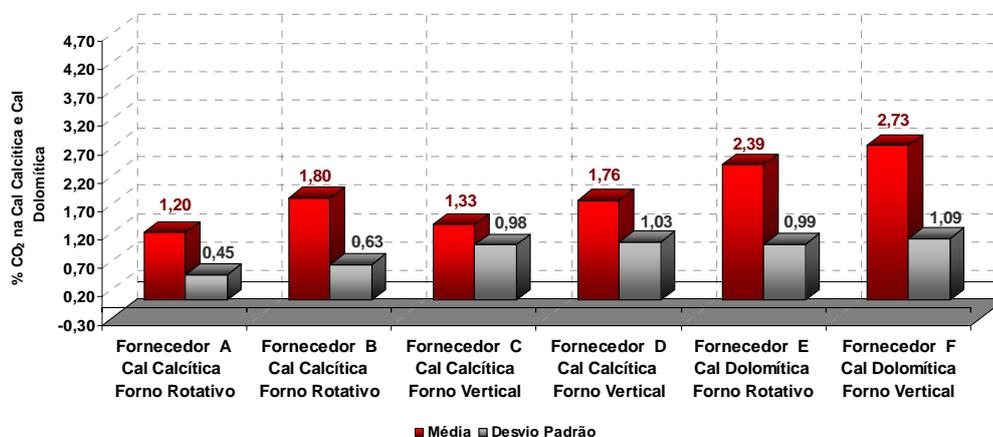


Figura 5. Resultado de CO₂ dos fornecedores de cal.

O resultado indica que os valores de CO₂ atendem a especificação máxima de 4,70%, com desvio padrão com baixa variabilidade principalmente no processo de cal calcítica em Forno Rotativo. Essa indicação possibilitou a padronização de uso de cal calcítica de Forno Rotativo nas painéis de aço, tornando o processo mais seguro com menor risco de reações.

4 CONCLUSÕES

O processo de fabricação da cal deve ser monitorado pelos produtores, afim de assegurar o atendimento das especificações, que possibilitam continuidade operacional regular e segurança na produção de aços na Aciaria.

O desenvolvimento de métodos rápidos de inspeção podem comprovar o atendimento das especificações e auxiliar os aciaristas a tomar decisão sobre o uso seguro da cal recebida ou sua recusa.

A análise de CO₂, além de rápida, apresenta resultados confiáveis, podendo ser aplicada em qualquer processo de recebimento de cal, nas inspeções de rotina ou nas inspeções para definir se o carregamento deve ser aceito ou rejeitado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ArcelorMittal Brasil pela liberação da divulgação deste trabalho. Agradecem o empenho, dedicação e o desenvolvimento do trabalho a todos os funcionários da Aciaria que contribuíram para o desenvolvimento das técnicas de análise de cal de aciaria e as informações das empresas fornecedoras de cal.

REFERÊNCIAS

- 1 Sampaio, João Alves; Almeida, Salvador Luis Matos de. Calcário e Dolomito – Capítulo 15. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Coordenação de Processos Mineraiis – COPM. Rio de Janeiro. Dezembro, 2005.



- 2 Silva, José Antonio da. Ministério das Minas e Energia – Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM. Produto RT 72. Perfil da Cal.
- 3 Soares, Bruno Daniel – Estudo da Produção de Óxido de Cálcio por Calcinação do Calcário: Caracterização dos Sólidos, Decomposição Térmica e Otimização Paramétrica- Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia – MG – 2007.