

MODIFICAÇÃO DE ESCÓRIA DE ACIARIA FUNDIDA PARA APLICAÇÃO EM CIMENTO*

João Batista Ferreira Neto¹

Catia Fredericco²

João Oswaldo Macedo Garcia de Faria³

Fabiano Ferreira Chotol⁴

Tiago Ramos Ribeiro⁵

Valdecir Angelo Quarcioni⁶

Resumo

A escória de aciaria pode ser uma alternativa como mistura para o cimento portland, substituindo parcialmente a escória de alto-forno. Um processo pirometalúrgico tem sido desenvolvido para promover a modificação química da escória de aciaria LD. Os experimentos foram realizados através da refusão de 300 kg de escória de aciaria LD, seguido de sua modificação no estado líquido. Essas escórias foram resfriadas com o uso de esferas metálicas. Análises de fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das escórias revelaram uma relação entre composição química, condição de resfriamento e a formação de fases cristalina ou vítrea. As amostras de cimento foram obtidas através da mistura de 25% de escória modificada e 75% de cimento Portland, resultando em mais de 280 J/g de calor de hidratação acumulado em 72h, expansão abaixo de 0,1% em ensaio em autoclave e resistências à compressão acima de 42 MPa com 28 dias. O processo mostra potencial para ser aplicado no tratamento de escória de aciaria LD.

Palavras-chave: Escória; Cimento; Modificação; Rejeitos.

TREATMENT OF MOLTEN STEEL SLAG FOR CEMENT APPLICATION

Abstract

Steel slag can be an alternative in cement mineral admixture, partially as a substitute for blast furnace slag. A pyrometallurgical process has been investigated to promote the chemical composition modification of molten steelmaking slag in a metallurgical reactor. Experiments were conducted by remelting 300 kg of steel slag followed by chemical modification of liquid slag. The modified slags were naturally cooled in the metallurgical reactor or cooled by steel balls. XRD and SEM analysis of slag samples revealed the relationship among chemical composition, cooling conditions and amorphous and crystalline phases. Cement samples were produced by mixing 25% of treated steelmaking slag with 75% of Portland cement, resulting in more than 280 J/g of accumulated hydration heat in 72 h, expansion lower than 0,1% in the autoclave tests and compressive strength higher than 42 MPa after 28 days. The process indicates potential to be applied as a steelmaking slag treatment.

Keywords: Slag; Cement; Modification; Waste.

¹ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Pesquisador, Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, São Paulo, Brasil.

² Química, Doutora, pesquisadora, Laboratório de Materiais de Construção Civil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, São Paulo, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, Bacharel, pesquisador, Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, São Paulo, Brasil.

⁴ Químico, Mestre, pesquisador, Laboratório de Materiais de Construção Civil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, São Paulo, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalurgista, Mestre, pesquisador, Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, São Paulo, Brasil.

⁶ Químico, Doutor, pesquisador, Laboratório de Materiais de Construção Civil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, São Paulo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção no Brasil tem crescido mais de 5% ao ano, enquanto a produção anual bruta de aço está estagnada em aproximadamente 32 milhões de toneladas nos últimos 10 anos, sem nenhuma expectativa de crescimento. Portanto, a expectativa é que falte escória de alto-forno num futuro breve. A escória de aciaria poderia ser uma alternativa como adição mineral no cimento, como substituição à escória de alto-forno [1-4]. Porém, o uso direto da escória de aciaria no cimento não é recomendado devido à sua expansibilidade durante a hidratação, causada pelo CaO e MgO livres e pela fase RO rica em Mg [5,6]. A atividade hidráulica das escórias é afetada pela composição química, teor de fase vítrea e pela combinação de ambos [7]. Escórias com basicidade elevada geralmente são cristalinas, enquanto estruturas vítreas são observadas em escórias ácidas com teores suficientes de Al₂O₃. Além disso, a formação de fase vítrea ou cristalina depende das condições de resfriamento [8]. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um processo pirometalúrgico com modificação da composição da escória líquida, com rejeitos ricos em SiO₂ e Al₂O₃, na tentativa de obtenção de fase vítrea no resfriamento da escória para adequá-la como mistura ao cimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As escórias foram modificadas em um reator pirometalúrgico, através da adição de agentes modificadores em 300 kg de escória de aciaria LD líquida. Para a modificação foram utilizados dois subprodutos industriais, um rico em alumina e outro rico em sílica.

Depois de modificadas, as escórias foram resfriadas com esferas de aço, utilizando o processo desenvolvido e patenteado pela Paul Wurth, que autorizou o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com base em um acordo de cooperação, a realizar os testes usando tais condições de resfriamento. O princípio do resfriamento com esferas está descrito em patente [11] e na literatura [12]. Houve um aumento da relação massa de esfera/massa de escória ($M_{\text{esf}}/M_{\text{esc}}$) de aproximadamente 17% no teste SS-M7 e 60% no teste SS-M8 em relação ao teste da escória SS-M4. A escória SS foi analisada como recebida, ou seja, resfriada na indústria siderúrgica. Depois do resfriamento, as esferas de aço foram separadas da escória por separação magnética. As escórias foram moídas e homogeneizadas para obter amostras representativas para a caracterização química e mineralógica. Simulações termodinâmicas, realizadas no FactSageTM 6.4, foram utilizadas para prever as fases formadas durante a solidificação das escórias.

As escórias modificadas foram cominuídas até partículas menores que 0,075mm, e misturadas com cimento Portland comum, numa proporção de 25%/75%(escória modificada/cimento Portland), identificadas como CPM-MX. Foi preparado ainda, um cimento com escória de aciaria LD para comparação. Ensaios de resistência à compressão foram executados, de acordo com a NBR 7215/96, com as faixas de valores preconizadas na NBR 11578 de acordo com a NBR 11578, também foram feitos ensaios de expansão em autoclave (ASTM C 151 2005) nas amostras (CPM). A atividade hidráulica foi determinada através da medição do calor gerado durante a hidratação no período de 72 horas.

A Tabela 1 mostra a composição química da escória de aciaria in natura (SS) e das outras três escórias modificadas (SS-MX), determinadas através de fluorescência de raios-X (FRX).

Tabela 1. Composição química e basicidade (CaO/SiO₂) da escória de aciaria (SS) e escórias modificadas (% em peso)

	SS	SS-M4	SS-M7	SS-M8
Fe ₂ O ₃	13,6	2,0	0,5	3,9
FeO	18,3	7,6	3,8	6,3
Fe ^o	0,2	0,3	0,3	0,5
CaO	38,1	37,3	37,2	33,6
S	0,1	<0,1	0,06	0,04
SiO ₂	9,9	32,2	30,8	31,8
Al ₂ O ₃	1,7	4,8	11,6	10,7
MgO	8,6	9,8	9,5	9,8
TiO ₂	0,3	0,2	0,3	0,3
MnO	4,4	3,1	3,3	3,8
P ₂ O ₅	1,3	0,8	0,7	0,9
CaOlivre	5,7	ND	0,2	0,2
B(CaO/SiO ₂)	3,85	1,16	1,21	1,06
FeO+Fe ₂ O ₃	31,9	9,6	4,3	10,2

(*) FeO: ASTM E 246-10 - Determination of Iron by Dichromate Titrimetry.

(**) Fe^o: XU, Z et al[10] (***) Fe³⁺ (%) = Fe_t FRX (%) – Fe²⁺ (%) - Fe^o.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as fases mineralógicas encontradas na escória de aciaria LD e nas escórias de aciaria LD modificadas, determinadas por difração de raios-x, adotando a metodologia Rietveld para quantificação. Conforme apresentado na Tabela 1, a escória de aciaria (SS) é totalmente cristalina, pois esse tipo de escória tem alta basicidade (CaO/SiO₂=3,85) e um alto percentual de óxidos de ferro, que pode atuar como núcleo para crescimento de cristais [13]. As fases cristalinas são aquelas tipicamente observadas nas escórias de aciaria [14,4,8]: brownmillerita (Ca₂(Fe,Al)₂O₅), larnita (β-Ca₂SiO₄), fase RO (solução sólida entre FeO, MnO, MgO e CaO) e CaO livre. O teor de CaO livre (4,2%) é muito alto para garantir estabilidade volumétrica da escória. A composição química da fase RO, determinada através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em diferentes pontos da microestrutura da escória de aciaria, mostrou uma alta relação molar MgO/FeO (0,81), que junto com o CaO e o MgO livre, é uma limitação para a utilização dessa escória no cimento. Qian et al. [6] relataram que relações MgO/FeO mais elevadas, aumentam o potencial de reatividade com a água, afetando a expansão do material. De acordo com os resultados, a fase RO da escória SS é fase wustita rica em Mg, que possui potencial para reagir com a água formando brucita (Mg(OH)₂).

Tabela 2. Fases mineralógicas (% em peso) da escória de aciaria e escórias modificadas, determinadas por DRX (Rietveld)

Fases	SS	SS-M4	SS-M7	SS-M8
Larnita (Ca ₂ SiO ₄)	35,6	-		
Brownmillerita Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	38,7	-		
RO (FeO,MgO,MnO,CaO)	21,5	-		
Cal CaO	4,2	-		
Monticelita CaO.MgO.SiO ₂	-	42,8		
Merwinita 3CaO.MgO.SiO ₂	-	34,9	31,1	33,7
Akermanita 2CaO.MgO.SiO ₂	-	10,9	8,8	
Gehlenita 2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	-	1,1	5,3	
Melilite (ss Ak + Ge)	-			1,6
Vítrea	-	11,9	54,3	62,5

ss =solução sólida; Ak =akermanita e Geh = Gehlenita

A Figura 1 mostra a simulação de resfriamento da escória SS obtida pelo software *FactSage*TM 6.4, mostrando que as fases cristalinas são aquelas determinadas Por difração de raios-X, como já havia sido demonstrado na literatura [15].

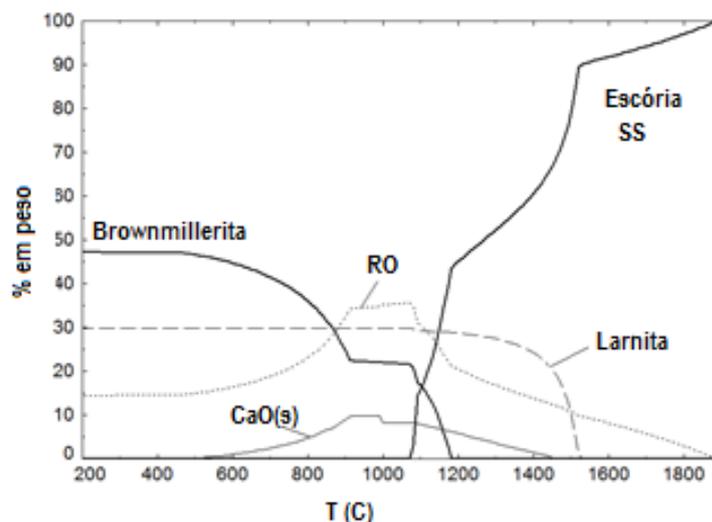


Figura 1 – Simulação termodinâmica da escória SS obtida por *FactSage* 6.4

Conforme apresentado na Tabela 1, todas as escórias modificadas desse grupo apresentaram baixa basicidade, entre 1,1 e 1,2, e teores de alumina de aproximadamente 11%, exceto a escória SS-M4, que apresentou 4,8% de Al₂O₃. A escória SS-M7 apresentou maior redução pelos agentes modificadores, resultando em baixo FeO + Fe₂O₃ (4,2%) comparada com as escórias modificadas SS-M4, e SS-M8, que apresentaram, respectivamente, 9,6 e 10,2% de FeO + Fe₂O₃. Na Tabela 2, observa-se que as fases cristalinas são constituídas principalmente por silicatos de cálcio e magnésio, como Merwinita, Monticelita, Akermanita e Melilite

(solução sólida entre Akermanita e Gehlenita). Uma significativa redução da fase RO também foi observada, causada em parte pela diminuição dos teores de óxidos de ferro, devido à adição dos agentes modificadores, e parte pela transferência do MgO da fase RO para os silicatos de cálcio e magnésio. Além da estabilização do MgO como silicatos de cálcio e magnésio, foi observada a eliminação do CaO livre típico das escórias de aciaria, evitando a expansão dessas escórias.

Apesar da baixa basicidade da escória SS-M4, somente 11,5% de fase amorfa foi encontrada. Dois fatores podem explicar esse resultado, o baixo teor de alumina comparado com o das outras escórias do mesmo grupo, que pode reduzir a possibilidade da formação de fase amorfa e um resfriamento insuficiente para promover a estabilização da fase vítrea da escória.

Com objetivo de aumentar a quantidade de fase vítrea, a escória SS-M7 foi produzida com um teor de alumina maior (11,6%) e adotando um resfriamento mais rápido do que o adotado para o resfriamento da escória SS-M4, aumentando a relação $M_{\text{esf}}/M_{\text{esc}}$ em aproximadamente 17%. Como mostrado na Tabela 2, foi observado um aumento de fase vítrea para 54%.

A simulação da solidificação da escória SS-M7 em condições de equilíbrio termodinâmico ilustrada na Figura 2 é relativamente consistente com os resultados experimentais. A escória resfriada por esferas de aço corresponde à temperatura 1280 °C, com aproximadamente 57 % em peso de fase amorfa, mostrando também a formação de Melilita (Akermanita + Gehlenita) e Merwinita, sendo que essas fases foram observadas na escória SS-M7 (Tabela 2), e são fases típicas de escória de alto-forno [15].

A escória SS-M8 foi resfriada com $M_{\text{esf}}/M_{\text{esc}}$ bem superior à SS-M4, com aumento dessa relação de aproximadamente 60%. Apesar de apresentar teor mais elevado de FeO + Fe₂O₃ (10,2%) em relação a SS-M7 (4,3%), que poderia atuar como sítios de nucleação para crescimento de cristais, a taxa de resfriamento foi maior, compensando o aumento no teor de ferro, e favorecendo a formação de fase vítrea, que foi de 62,5 % em peso.

A Figura 3 apresenta micrografias obtidas por MEV de duas regiões de uma amostra SS-M7, sendo uma delas a região em contato com a bola de aço (Figura 3a) indicando a formação de fase vítrea, e outra correspondente a região distante do contato da bola, indicando a formação de fases cristalinas.

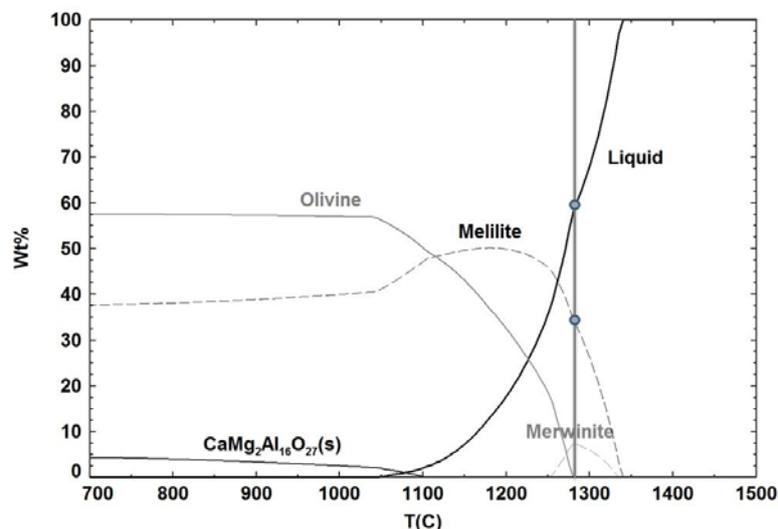


Figura 2. Simulação do resfriamento da escória SS-M7 em condições de equilíbrio termodinâmico, realizada no software FactSage™.

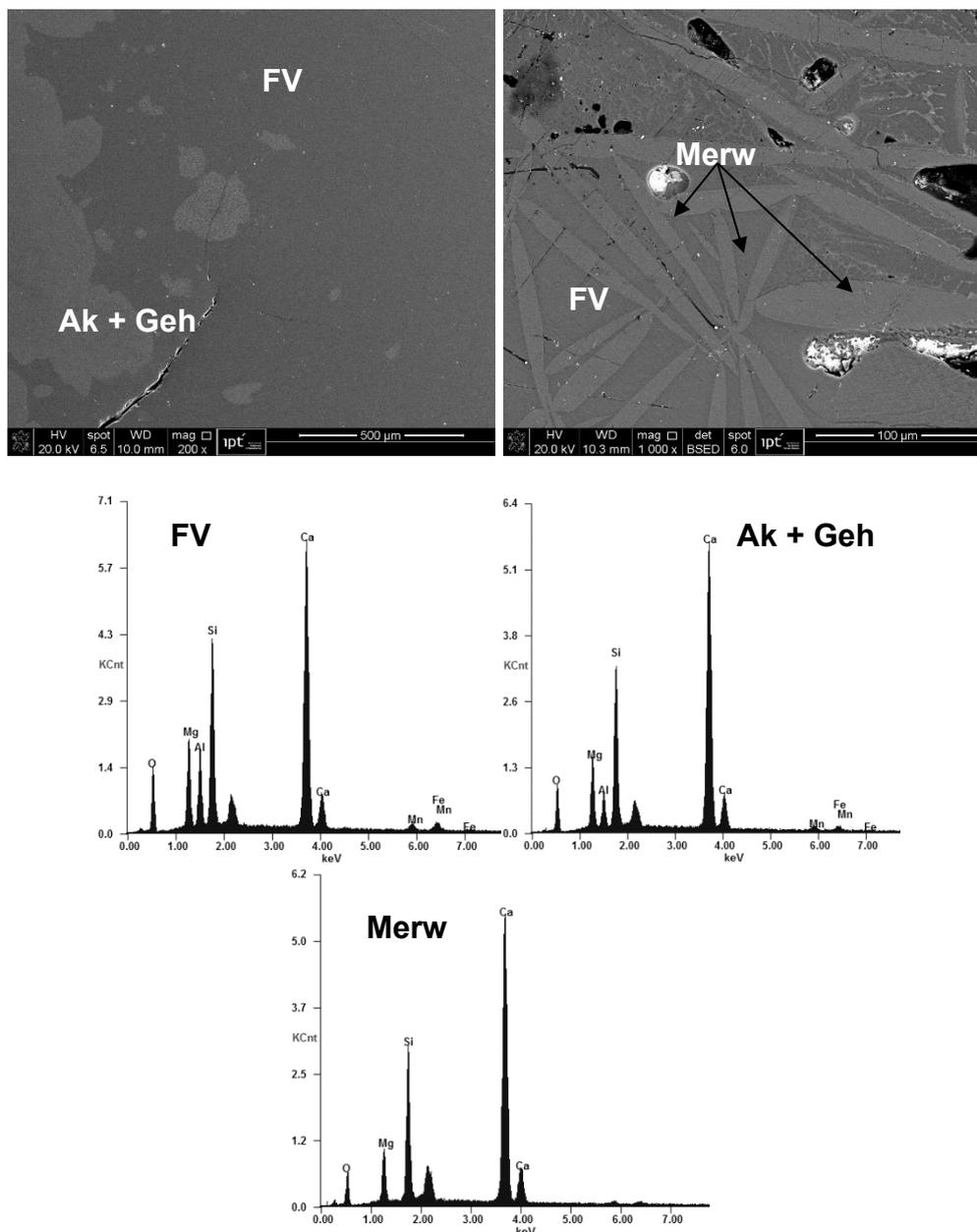


Figura 3: (a) região da amostra SS-M7 em contato com a bola de aço e (b) região amis afastada em relação ao contato com as bolas de aço. FV = fase vítrea, Ak+Geh = Akermanita + Gehlenita e Merw=Merwinita

A Tabela 3 mostra o calor de hidratação gerado em 72 h, expansão determinada em ensaio em autoclave e resistência a compressão nas idades de 3, 7 e 28 dias para as amostras de cimento produzidas com 75% de cimento Portland ordinário e 25% de escória de aciaria (CPM-MX) e 75% de cimento Portland ordinário e 25% das escórias de aciaria modificadas.

Tabela 3 - Calor gerado em 72 h, expansão em autoclave e resistência a compressão em 3, 7 e 28 dias das amostras de cimento produzidas com 25% de escória e 75% de cimento Portland ordinário.

	Calor Hidratação (72h) J/g	Expansão em Autoclave (%)	RM (3 d) MPa	RM (7 d) MPa	RM (28 d) MPa
CPM-SS	280,5	0,44	27,0	34,1	41,1
CPM-M4	278,2	0,07	28,3	31,2	36,9
CPM-M7	307,0	0,04	28,0	32,9	43,8
CPM-M8	284,3	0,12	30,2	37,1	45,3

RM = resistência mecânica à compressão, d = dia

A Tabela 3 mostra que os calores gerados na maioria das amostras, na média, são muito próximos. Um dado interessante na Tabela 3 é o resultado de expansão em autoclave, pois os cimentos produzidos pela adição de escórias modificadas apresentaram expansões bem menores que a determinada para a amostra de cimento com escória de aciaria sem nenhuma adição, indicando que CaO, MgO não estão livres e sim foram incorporados nas fases de silicatos cristalinos. Esse resultado indica que proporções maiores que 25 % em peso podem apresentar potencial para a substituição de OCP em composições de cimentos.

As amostras de cimento produzidas com a adição das escórias SS-M7 e SS-M8 apresentaram na média maiores resistências à compressão que o cimento produzido com a adição da escória SS-M4 e SS, principalmente para 28 dias, e esse resultado pode estar relacionado com a maior quantidade de fase vítrea obtida nas amostras SS-M7 e SS-M8 (~ 54 % e 62 %, respectivamente). A resistência à compressão medida após 3, 7 e 28 dias foi de 28,3, 31,2, e 36,9 MPa para amostra CPM-M4 correspondendo a classe 32, e 30,2, 37,1 e 45,3 para a amostra CPM-M8 correspondendo a classe 40 de acordo com a norma NBR 11578 (similar à EN 197-1).

4 CONCLUSÃO

As principais conclusões são as seguintes:

- escórias com basicidades mais baixas (1,1 a 1,2) próximas às da escória de alto-forno, quando resfriadas em esferas de aço resultam na formação de fase vítrea;
- o teor de fase vítrea está intimamente relacionado com a relação massa de esfera de aço/massa de escória;
- MgO e CaO livres foram estabilizados em silicatos de cálcio e magnésio através do tratamento da escória líquida.
- as amostras de cimento compostas por 25% de escórias modificadas, contendo maior fração de fase vítrea, apresentaram na média, um aumento da resistência à compressão se comparadas com as amostras de cimento com 25% de escória de aciaria LD, principalmente após 28 dias;
- todas as amostras de cimento com escórias modificadas apresentaram uma expansões expressivamente menores do que a expansão observada no cimento moldado com escória de aciaria LD.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da InterCement and Embrapii.

REFERÊNCIAS

- 1 Belhadj E, Diliberto C, Lecomte A. Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag. *Cement and Concrete*. 2012; 34: 34-40.
- 2 Faraone N, Tonello G, Furlani E, Maschio S. Steelmaking slag as aggregate for mortars: Effects of particle dimension on compression strength. *Chemosphere*. 2009; 77: 1152-1156.
- 3 Li JX, Yu QJ, Wei JX, Zhang TS. Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag. *Cement and Concrete*. 2011; 41: 324-329.
- 4 Tossavainen M, Engstrom F, Yang Q, Menad N, Larsson ML, Bjorkman B. Characteristic of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management*. 2007; 27: 1335-1344.
- 5 Kriskova L, Pontikes Y, Pandelaers L, Cizer O, Jones PT, van Balen K, Blanpain B. Effect of High Cooling Rates on the Mineralogy and Hydraulic Properties of Stainless Steel Slags. *Metallurgical and Materials Transaction B*. 2013; 44: 1173-1184.
- 6 Qian GR; Sun DD; Tay JH; Lai ZY. Hydrothermal reaction and autoclave stability of Mg bearing RO phase in steel slag – *British Ceramic Transactions*. 2002; 101, 4: 159-164.
- 7 Mostafa NY, El-Hemaly SAS, Al-Wakeel EI, El-Korashy SA, Brown PW. Characterization and evaluation of hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag. *Cement and Concrete Research*. 2001; 31: 899-904.
- 8 Gautier M, Poirier J, Bodenan F, Franceschini G, Véron E. Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations. *International Journal of Mineral Processing*. 2013; 123: 94–101.
- 9 Ferreira Neto JB, Ribeiro TR, Lotto AA, Quarcioni VA, Chotoli FF. Sistema de Modificação de Escória, Patent application BR 10 2014 023505 1; 2014.
- 10 Xu Z, Hwang J, Greenlund R, Huang X, Luo L, Anschuetz S. Quantitative Determination of Metallic Iron Content in Steel-Making Slag”. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2003; 2: 65-70.
- 11 Solvi M, Greiveldinger B, Hoffmann M, Friederici C, Michels D. Granulation of metallurgical slag. WO2012/0836 A1. 2012; pp 1–15.
- 12 Kappes H, Michels D. Dry slag granulation and energy recovery. In: *Proceedings of the fourth international slag valorization symposium*. Leuven, 2015; pp 39–52.
- 13 Jung SS, Sohn II. Effect of FeO Concentration on the Crystallization of High-Temperature CaO-Al₂O₃-MgO-FeO Melts. *Journal American Ceramic Society*. 2013; 96, 4: 1309-1316.
- 14 Shi CJ. Steel Slag – Its Production, Processing, Characteristics and Cementitious Properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2004; 16: 230-236.
- 15 Ferreira Neto, J. B.; Faria, J. O. G. ; Fredericci, C.; Chotoli, F. F.; Silva, A. L. N.; Ferraro, B. B.; Ribeiro, T. R. ; Malynowskyj, A.; Quarcioni, V. A. ; Lotto, A. A. . Modification of molten steelmaking slag for cement application. *J. Sustain. Metall.* DOI 10.1007/s40831-015-0031-7. 2015; 1-15.
- 16 Chotoli F, Martho ACR, Quarcioni VA, Castanho MA. Avaliação do perfil térmico de calorímetro de condução isotérmico para estudos de calor de hidratação de pastas de cimento Portland. *Enqualab—Congresso de Qualidade em Metrologia*. 2013; pp 1–6.
- 17 American Society for Testing Materials (ASTM) C 151. Autoclave expansion of hydraulic cement. 2005; pp 1–4.