Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

ESTUDO DA VIABILIDADE DA REUTILIZAÇÃO DA ESCÓRIA DO REFINO SECUNDÁRIO NO FORNO ELÉTRICO A ARCO.

Bruno Paiva Rocha

Projeto de graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Giselle de Mattos Araújo
Maurício Waineraich Scal

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2011

ESTUDO DA VIABILIDADE DA REUTILIZAÇÃO DA ESCÓRIA DO REFINO SECUNDÁRIO NO FORNO ELÉTRICO A ARCO.

Bruno Paiva Rocha

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

Examinado por:

_____

Profa. Giselle de Mattos Araújo, M.Sc. - Orientadora
PEMM / Escola Politécnica / UFRJ

_____

Maurício Waineraich Scal, M.Sc. - Orientador
Gerdau / Cosigua

_____

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.
PEMM / Escola Politécnica / UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO de 2011

ROCHA, BRUNO PAIVA

Estudo da Viabilidade da Reutilização da Escória do Refino Secundário no Forno Elétrico a Arco / Bruno Paiva Rocha – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2011.

xiv, 53 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Giselle de Mattos Araújo e Maurício Waineraich Scal.

Projeto de Graduação – UFRJ / POLI / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 51 - 53.

1. Escória de Forno Panela; 2. Reciclagem; 3. Escória Espumante; 4. Aciaria Elétrica.

I. Giselle de Mattos Araújo e Maurício Waineraich Scal; II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica; III. Estudo da Viabilidade da Reutilização da Escória do Refino Secundário do Forno Panela no Forno Elétrico a Arco na Aciaria Elétrica.

*“Obstáculos são coisas assustadoras que vemos quando desviamos nossos olhos de nosso objetivo”.*

**Henry Ford**

*Este trabalho é dedicado aos meus pais, Alzira e Fernando, à minha irmã, Mariana, aos meus avós e aos meus grandes amigos.*

## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos,

À minha orientadora, professora Giselle Mattos, pelos ensinamentos e grande auxílio.

Ao professor Flávio Teixeira pela amizade, pelos ensinamentos e pelos conselhos inestimáveis.

Ao meu Co-orientador, Maurício Scal, pela sugestão do trabalho e pela simpatia com que me recebeu todas as vezes.

Ao meu orientador durante a graduação, professor Luis Henrique, por aceitar fazer parte da banca examinadora.

À todos os Professores que contribuíram para minha formação.

Aos meus amigos da MetalMat que desde 2005 participaram desta etapa de minha vida e que espero ter por perto também nas próximas etapas: Ana Paula, Bernardo Sarruf, Bruno Medina, Caio Pezzi, Diego Araújo, Filipe Sálvio, Rafael Cidade, Rafael Levy, Patrícia Grabowsky e Thiago Duque.

Aos amigos Ana Carolina, André Mafra, Bruna David, Camila Batista, Flávia Pieroni, Felipe Roza, Grabriela Teixeira, Leandro Abecassis, Lívia Freitas, Fernando Brandão, por tudo que vivemos e iremos viver.

Aos amigos que fiz durante meu estágio na empresa Gerdau, Letícia Saraiva, João Villanova e Suzy Diniz, agradeço por todos os ensinamentos e paciência.

Em especial à toda minha família que foi, é, e continuará sendo a base da minha vida.

À todos vocês ofereço os meus sinceros agradecimentos por fazerem parte da minha vida, tornando-a uma experiência cada vez melhor.

**Bruno Paiva Rocha**

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

Estudo da Viabilidade da Reutilização da Escória do Refino Secundário no Forno Elétrico a Arco.

Bruno Paiva Rocha

Fevereiro/2011

Orientadores: Giselle de Mattos Araújo
Maurício Waineraich Scal
Curso: Engenharia Metalúrgica

A escória é o principal resíduo sólido gerado nos processos siderúrgicos e tem como composição básica óxidos metálicos e não-metálicos. A escória de aciaria elétrica, utilizada nesta pesquisa, é gerada na etapa de refino secundário do aço no forno panela – processo de refino secundário mais utilizado no Brasil. O desenvolvimento tecnológico de forma sustentável é um dos maiores desafios técnico-científicos atualmente e, dentro deste contexto, a reciclagem de resíduos, tais como escória de forno panela, é uma prática que deve ser incorporada como uma alternativa quando não há como minimizar sua geração. Durante os últimos anos houve um crescente número de pesquisas relacionadas à reciclagem externa de escórias siderúrgicas, no entanto, há poucos estudos sobre a escória de forno panela. Este trabalho buscou avaliar a viabilidade de reutilização da escória de forno panela no forno elétrico, durante o refino primário do aço, através do uso de ferramentas experimentais de caracterização como os métodos de fluorescência de raios-x e difração de raios-x, visando determinar as composições química e mineralógica destas escórias. Os resultados encontrados mostraram a presença de compostos químicos importantes que viabilizam a reutilização da escória de forno panela, uma vez que, tais compostos são capazes de aprimorar as propriedades da escória espumante durante o refino primário do aço, de acordo com pesquisas já realizadas na Europa.

***Palavras chave****: reciclagem, escória de forno panela, escória espumante, forno panela, Aciaria elétrica.*

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Feasibility Study of the Reuse of Ladle Furnace Slag in Electric Arc Furnace

Bruno Paiva Rocha

February/2011

Advisor: Giselle de Mattos Araújo

Maurício Waineraich Scal

Course: Metallurgical Engineering

Slag, which composition is a mix of metallic and non-metallic oxides, is the major solid waste generated in the ironmaking and steelmaking processes. The electric arc furnace slag, used in this study, is formed during the secondary refining of steel in ladle furnace – the most used secondary refining technique in Brazil. Nowadays, technological development in a sustainable way is one of the biggest scientific-technical challenges, and within this context, recycling of waste such as slag ladle furnace, is a practice that should be incorporated as an alternative when there is no kind to minimize their generation. Recently, a growing number of research concerning the recycling of steelmaking slag has arisen, however, few of these studies implicated that of the ladle furnace. This study evaluated the feasibility of ladle furnace slag reuse as injection during primary steel treatment on electric furnace. Experimental techniques were used to slag characterization as x-ray fluorescence and x-ray diffraction methods, to determine chemical and mineralogical composition of samples. The results showed the presence of important chemical compounds that enable the reuse of ladle furnace slag, which improve the properties of foaming slag during the primary refining of steel, according to previous studies in Europe .

*Keywords: recycling, ladle slag, foaming slag, ladle furnace, e*lectric steelmaking.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....xi
LISTA DE TABELAS.....xiii
1. **Introdução**..... 1
1.1 Relevância do Tema ..... 1
1.2 Justificativa..... 2
1.3 Objetivo..... 2
2. **Revisão Bibliográfica** ..... 4
2.1 Refino Primário – Forno Elétrico a Arco (FEA) ..... 4
2.1.1 Elementos de carga do FEA..... 5
2.1.2 Ciclo de Operação ..... 6
2.1.2.1 Preparação da Carga ..... 6
2.1.2.2 Fusão da Carga Metálica ..... 6
2.1.2.3 Refino Primário..... 9
2.1.2.4 Retirada da Escória – Deslagging..... 11
2.1.2.5 Vazamento ..... 11
2.2 Refino Secundário – Forno Panela ..... 13
2.2.1 Desoxidação ..... 13
2.2.2 Dessulfuração..... 15
2.2.3 Ajuste da Composição Química..... 17
2.2.4 Ajuste Final da Temperatura ..... 18
2.3 Escória de Aciaria Elétrica ..... 18
2.3.1 Conceito ..... 18
2.3.2 Geração da Escória na Aciaria Elétrica ..... 19
2.3.3 Propriedades Gerais ..... 22
2.3.4 Reutilização da Escória de Aciaria Elétrica ..... 24
3. **Materiais e Métodos** ..... 35
3.1 Materiais ..... 35
3.2 Caracterização Química..... 36
3.3 Caracterização Mineralógica..... 37
4. **Resultados e Discussão**..... 38
4.1 Caracterização Química e de Fases Cristalinas ..... 38

5. **Conclusão** ..... 49
6. **Bibliografia** ..... 50

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ILUSTRAÇÃO DOS COMPONENTES BÁSICOS DO FEA [6]. ..... 4

FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO NO FEA. ..... 5

FIGURA 3. ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO/ESCORIFICAÇÃO RELACIONADO AO REFINO PRIMÁRIO [10]. ..... 9

FIGURA 4. ILUSTRAÇÃO DO FURO DE CORRIDA EBT [16]. ..... 12

FIGURA 5. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NO AÇO LÍQUIDO A 1600°C EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIVERSOS ELEMENTOS DESOXIDANTES [17]. ..... 14

FIGURA 6. TEOR DE ENXOFRE TRANSFERIDO PARA ESCÓRIA EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE OXIDAÇÃO. PONTOS ABERTOS: ESCÓRIAS CAO-FEO, 1873 K, $P_{SO2}$ = 6-8%. PONTOS PRETOS: CAO-FEO-$SIO_2$, 1773 K, $P_{SO2}$ =2% [20]. ..... 16

FIGURA 7. RELAÇÃO ENTRE A CAPACIDADE DESSULFURANTE DA ESCÓRIA ($C_S$) COM A TEMPERATURA DO BANHO E BASICIDADE $B_2$ DA ESCÓRIA [21]. ..... 17

FIGURA 8. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE AS ETAPAS DO REFINO SECUNDÁRIO [16]. ..... 18

FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS DE GERAÇÃO DE ESCÓRIA NA ACIARIA ELÉTRICA [24]. ..... 20

FIGURA 10. ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CAL LIVRE E CONSEQUENTE DESAGREGAÇÃO DA ESCÓRIA [24]. . 27

FIGURA 11. RESULTADO DA EXPANSÃO DEVIDO A OXIDAÇÃO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS E HIDRATAÇÃO DOS ÓXIDOS DE CÁLCIO E/OU MAGNÉSIO – A[31], B[31], C[28], D[28]. ..... 28

FIGURA 12. TEMPERATURAS EXPERIMENTAIS DE TRANSIÇÃO DE FASES PARA OS POLIMORFOS DE C2S. ..... 28

FIGURA 13. ILUSTRAÇÃO DA ESCÓRIA DE FORNO PANELA APÓS RESFRIAMENTO [2]. ..... 29

FIGURA 14. ANÁLISE DO NÍVEL DE RUÍDO COM AS PRÁTICAS PADRÕES NO FEA (A) E COM A INJEÇÃO DE MATERIAL RECICLADO (B) [33]. ..... 32

FIGURA 15. RELAÇÃO DE VOLUME ENTRE AMOSTRAS DE ESCÓRIA CONTENDO ESCÓRIA DE FORNO PANELA (D E E) EM SEM ESCÓRIA DE ESCÓRIA DE FORNO PANELA (L E F). $V_0$ É O VOLUME INICIAL DA BOLHA DE CO E $V_T$ É O VOLUME REAL DA BOLHA [32]. ..... 33

FIGURA 16. . RELAÇÃO DE VOLUME ENTRE AMOSTRAS DE ESCÓRIA CONTENDO ESCÓRIA DE FORNO PANELA D SEM ESCÓRIA DE ESCÓRIA DE FORNO PANELA L [33]. ..... 33

FIGURA 17. RELAÇÃO ENTRE OS VOLUMES DAS BOLHAS DE CO ENTRE AS ESCÓRIAS L, D E A [33]. ..... 34

FIGURA 18. AMOSTRAS DE ESCÓRIA DA CORRIDA G (A) E E (B). ..... 40

FIGURA 19. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA A. ..... 41

FIGURA 20. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA B. ..... 42

FIGURA 21. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA C. ..... 43

FIGURA 22. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA D. ..... 44

FIGURA 23. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA E. ..... 45

FIGURA 24. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA F. ..... 46

FIGURA 25. DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA G. ..... 47

# LISTA DE TABELAS

TABELA 1. QUANTIDADE DE ENERGIA DE ORIGEM QUÍMICA E ELÉTRICA GERADA FEA, APROXIMADAMENTE [8]. ..... 7

TABELA 2. MEIOS DE INJEÇÃO DE OXIGÊNIO NO FORNO ELÉTRICO [8]. ..... 8

TABELA 3. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS TÍPICAS DE ESCÓRIA DOS REFINOS OXIDANTE E REDUTOR NO BRASIL [22]. ..... 20

TABELA 4. ORIGEM PRIMÁRIA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA [26]. ..... 21

TABELA 5. ADIÇÕES, EM QUILOGRAMAS, REALIZADAS DURANTE O REFINO DAS CORRIDAS CORRESPONDENTES ÀS AMOSTRAS DE ESCÓRIA COLETADAS. ..... 35

TABELA 6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS CORRESPONDENTES ÀS CORRIDAS ESTUDADAS – EM FRAÇÃO EM MASSA (EXCETO NITROGÊNIO EXPRESSO EM PPM). ..... 36

TABELA 7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ESCÓRIA VIA FRX. ..... 38

# 1. Introdução

## 1.1 Relevância do Tema

Apesar da concorrência em diversos usos com outras categorias de materiais como plásticos, cerâmicos, madeiras e outros metais, o aço continua muito competitivo e dominante em diversas aplicações. A indústria siderúrgica possui como principais clientes as indústrias de base, tais como construção civil, construção naval, transportes, aviação, máquinas e equipamentos, que dependem fortemente das características do aço e adequações que o mesmo pode sofrer de acordo com a necessidade de utilização.

O baixo preço é a outra razão pela qual o aço mantém uma posição favorável no mercado mundial. A evolução e aprimoramento dos processos siderúrgicos ao longo das últimas décadas, juntamente com investimentos em tecnologias inovadoras, garante uma melhoria nos processos produtivos e, consequente, redução de custos e aumento da qualidade do produto que é oferecido ao cliente.

Os custos dos equipamentos e materiais utilizados durante o processo produtivo do aço são elevados, principalmente nas grandes usinas integradas, que incluem coqueria, sinterização ou pelotização, alto-forno e aciaria. Por esta razão houve um aumento do número de usinas semi-integradas, mini-mills, que são, geralmente, de menor porte e contam com aciaria elétrica que usa predominantemente sucata como carga metálica.

Embora já existam aciarias elétricas com capacidade superior a dois milhões de toneladas anuais, elas também podem operar em escala reduzida, ou seja, unidades com capacidade inferior a quinhentas mil toneladas por ano [1].

Além do grande consumo de energia e de materiais, a indústria siderúrgica também é responsável por significativo volume de efluentes gasosos, líquidos e resíduos sólidos. Em áreas específicas onde os crescentes custos variáveis de produção e mão de obra estão reduzindo o lucro final, o custo adicional relacionado com o descarte de resíduos pode tornar inviável a manutenção da operação. [2]

A questão do custo juntamente com o aumento da consciência mundial em relação ao meio ambiente tem induzido a indústria siderúrgica a buscar processos mais eficientes e a reciclar produtos e subprodutos gerados durante o processo.

Em relação ao forno panela, etapa secundária do refino do aço na aciaria elétrica mais utilizada no Brasil, a reciclagem de seus subprodutos acarreta na redução do volume de material descartado, preservação dos recursos minerais não renováveis – visto que a escória é um produto que pode substituir os agregados naturais provenientes da mineração de brita de calcário, por exemplo - , assim como minimização dos custos de fundentes utilizados no FEA, ou seja, há benefícios tanto ambientais quanto econômicos [2].

O presente trabalho é direcionado para a Aciaria Elétrica que é responsável por 1/3 da produção mundial de aço, no início da última década [3]. Os estudos foram baseados em dados coletados na Gerdau Cosigua, que é uma planta semi-integrada, mini-mill, composta por 01 forno elétrico em utilização capaz de produzir, aproximadamente, 120 toneladas de aço por corrida e um milhão de toneladas por ano. A Cosigua é uma das usinas do grupo Gerdau, considerado o 12º maior produtor de aço no mundo [4], localizada no município de Santa Cruz, no estado do Rio de Janeiro, Brasil.

## 1.2 Justificativa

Existem inúmeras pesquisas relacionadas à caracterização e aplicação de escórias do refino primário do aço na aciaria elétrica, entretanto trabalhos focados no refino secundário, mais especificamente em relação ao forno panela, são em menor número.

Além disso, a maior parte da escória oriunda do forno panela da unidade industrial Cosigua, atualmente, é classificada como resíduo e vem sendo disposta no pátio da empresa. Assim torna-se interessante o desenvolvimento do presente estudo.

## 1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho é promover a caracterização das escórias do forno panela dos aços 1012A e 1644 e, posteriormente, analisar suas possíveis aplicações.

A caracterização química e de compostos da escória será realizada, respectivamente, por espectroscopia e difração de raio-X (DRX).

O resultado de tal caracterização servirá como base para a análise da viabilidade da reutilização da escória de forno panela no forno elétrico a arco (FEA) de acordo com estudos já realizados.

# 2. Revisão Bibliográfica

## 2.1 Refino Primário – Forno Elétrico a Arco (FEA)

Os fornos elétricos para fabricação de aço começaram a ser utilizados na Alemanha e Estados Unidos, no inicio de século XX, após a II Guerra Mundial, devido a grande demanda por aço e alta disponibilidade de sucata gerada durante a guerra. Outro fator que favoreceu a expansão de plantas semi-integradas, mini-mills, foi a sua menor necessidade de capital de investimento em relação às usinas integradas [5].

O FEA, de acordo com a Figura 1, consiste basicamente em uma carcaça cercada externamente por painéis refrigerados e revestida internamente por material refratário, onde ocorrerá o processo de fusão da carga metálica. A abóbada é uma tampa com orifícios através dos quais os eletrodos são introduzidos para a fusão da sucata metálica que se encontra no forno. Ainda na abóbada existe um duto de exaustão por onde as emissões do forno são conduzidas ao sistema de controle de materiais particulados e gases, para purificação prévia antes do lançamento destes para a atmosfera [6].

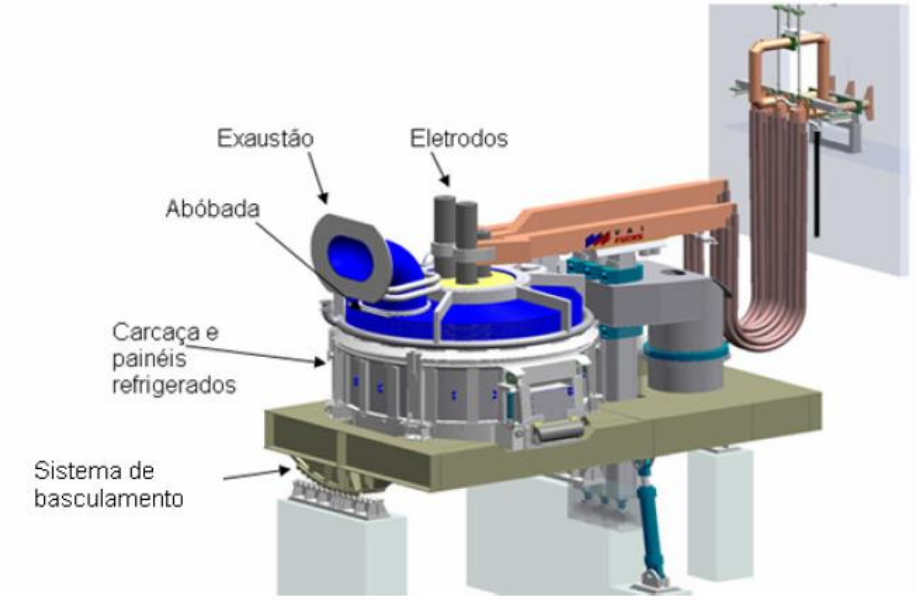



Figura 1. Ilustração dos componentes básicos do FEA [6].

No início de sua utilização, o forno elétrico era considerado um reator apropriado à fabricação de aços especiais, aços fortemente ligados, aços inoxidáveis, devido à viabilidade de

controle químico e de temperatura do metal. Nos últimos anos, o forno elétrico tem sido cada vez mais utilizado para a produção de aço ao carbono.

A principal função dos FEAs mais modernos é promover a conversão das matérias-primas sólidas em aço no menor intervalo de tempo possível com o objetivo de se alcançar uma elevada produtividade. Após esta etapa, em fornos como o encontrado na Cosigua, o aço deve seguir para o refino secundário no forno panela, onde alcançará sua composição química final, cujo intervalo é estipulado por normas. A Figura 2 ilustra as etapas do processo de refino primário no FEA.

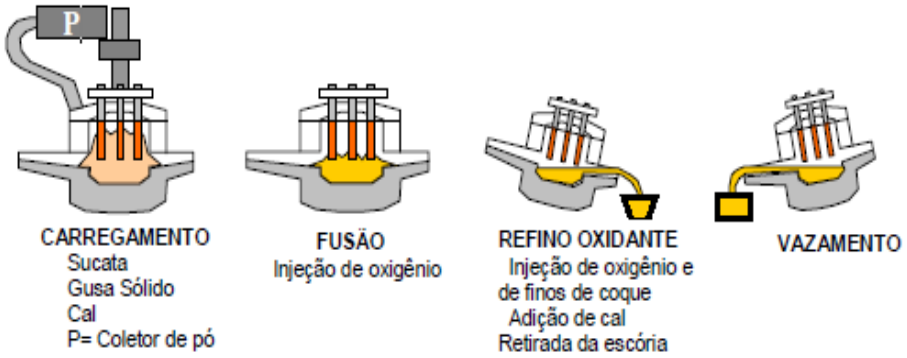



**Figura 2. Representação esquemática do processo de produção do aço no FEA.**

### 2.1.1 Elementos de carga do FEA

O principal insumo utilizado no FEA é a sucata. Apesar de sua origem poder ser a mais variada possível, pode-se dividi-la em três principais categorias: sucata de obsolescência, sucata industrial, e sucata interna ou da usina [7, 8].

O processo de fabricação do aço via aciaria elétrica tem início com a industrialização da sucata, pois além de ser a principal matéria prima do FEA é também o insumo que mais afeta a operação e o custo.

A industrialização da sucata é uma etapa de grande importância, pois a sucata chega ao Pátio de Sucatas com diversos tamanhos, pesos, composições químicas e quantidades de impurezas. Com isso, os principais objetivos desta etapa são: aumentar a densidade aparente da sucata, retirar as impurezas, e reduzir o nível de residuais que ficarão no aço [7].

Outro insumo importante da aciaria elétrica é o ferro gusa. Este tipo de ferro tem sua origem no alto forno através da redução do minério de ferro, e tem a função de fornecer ferro, silício e carbono ao banho metálico. O carbono e silício são importantes fontes de energia química para o processo, pois geram calor através de sua oxidação que ocorre após o sopro de oxigênio.

A cal, que pode ser de natureza dolomítica e calcítica, também é utilizada como insumo e a quantidade utilizada é função da composição química da carga metálica, quantidade de ferro gusa e de sucata utilizados. O seu principal objetivo é atuar como agente escorificante, retendo as impurezas do banho metálico, principalmente fósforo e enxofre. Além disso, outro objetivo é a promoção de escória com uma basicidade adequada, reduzindo o ataque químico da mesma sobre o revestimento refratário do FEA.

### 2.1.2 Ciclo de Operação

#### 2.1.2.1 Preparação da Carga

A preparação da carga metálica, sucata, no FEA é função da receita de carga fria utilizada para a corrida, tipo de aço desejado, densidade e pesagem da carga.

Durante esta etapa, ocorre a estratificação da sucata no cestão de tal forma a permitir a ausência de arriamentos que possam provocar a quebra dos eletrodos no início da fusão; a rápida formação de um banho líquido no fundo do forno; maior rendimento metálico; obtenção de um tempo mínimo de fusão; ausência de cargas altas que possam impedir o fechamento do forno, entre outras.

#### 2.1.2.2 Fusão da Carga Metálica

O tempo de fusão da carga é um dos principais indicadores das operações no forno elétrico. O forno elétrico a arco tem evoluído para se tornar uma eficiente máquina de fusão e os novos projetos estão focados em maximizar a sua capacidade de fusão [5].

Depois de realizada a etapa de seleção e arrumação da sucata no cestão, o mesmo é encaminhado para o forno elétrico que já possui em seu fundo cerca de, aproximadamente, 25

toneladas de aço da corrida anterior, chamado de lastro ou fundo úmido. A função deste aço liquido remanescente é promover o aquecimento acelerado da sucata, carga fria, que está chegando ao forno. Além disso, tal prática evita a passagem de escória do forno elétrico para o forno panela.

Além da energia transferida para a carga metálica através do arco elétrico, outra fonte de calor utilizada do FEA é a energia química, que é proveniente [9]:

- Das reações de oxidação de elementos químicos constituintes da carga metálica, tais como silício, manganês, carbono, ferro...
- Das reações com elementos adicionados no forno com o propósito de gerar energia, como carbono e metano;
- Das reações provenientes da queima dos dois primeiros grupos, tais como o monóxido de carbono (CO) e hidrogênio ($H_2$).

Em média, a contribuição de cada um destes elementos (C, Fe, Si e Mn), mais a energia elétrica para a fusão e elevação de temperatura, é a seguinte [10]:

Tabela 1. Quantidade de energia de origem química e elétrica gerada FEA, aproximadamente [8].

| | Elétrica | Química | | |
|---|---|---|---|---|
| | | C | Fe | Si, Mn… |
| Entradas de energia no FEA | 410 kWh/t | 160 kWh/t | 30 kWh/t | 30 kWh/t |
| | 65% | 25% | 5% | 5% |
| | 630 kWh/t | | | |

Os recursos usualmente disponíveis para geração de energia química são os queimadores e a injeção de oxigênio no forno [10].

Em relação à injeção de oxigênio no forno, existem várias técnicas e as mais usadas na Gerdau são as lanças consumíveis (manuais ou robô/ manipulador) e as não consumíveis ou refrigeradas (subsônica ou supersônica), conforme podemos observar na tabela 2.

Tabela 2. Meios de injeção de oxigênio no forno elétrico [8].

| Oxigênio Injetado | Função | Objetivo |
|---|---|---|
| Lanças manuais, manipuladores e lanças supersônicas | Cortar a sucata | Queda dentro do forno. A carga cai em poças de aço ou perto do arco |
| | Efeito térmico | Através da reação do ferro com o oxigênio é gerado o calor e, por condução, ocorre o aquecimento da sucata ao redor. Em seguida, o ferro é reduzido pelo carbono. Efeito térmico através da reação com o carbono existe do forno: $C + ½ O_2 \rightarrow CO\nearrow$ |
| **Injetores de Post Combustion** | Efeito térmico pela reação $CO\nearrow + ½ O_2 \rightarrow CO_2\nearrow$ | O calor gerado pela reação aquece a sucata. |

Após a fusão do último carregamento de sucata, as paredes do forno ficam expostas às elevadas radiações do arco elétrico, com isso, a voltagem deve ser reduzida e, consequentemente, há redução do comprimento do arco. No entanto, isso resulta em perda de eficiência no momento de elevar a temperatura do banho até a temperatura de vazamento (1580 a $1680^0$ C). Com o objetivo de evitar tal perda desenvolveu-se a prática da escória espumante, que cobre o arco elétrico, promovendo a proteção do revestimento refratário presente nas paredes do forno, além de isso, uma maior quantidade de energia fica retida na escória e é transferida para o banho, resultando em maior eficiência energética. A submersão dos eletrodos na escória também previne que o nitrogênio, presente no ar atmosférico, seja incorporado ao banho através da dissociação do ar pelo arco elétrico [5].

A escória espumante é formada, primeiramente, através da injeção de oxigênio no banho metálico, onde ocorre a reação de oxidação do ferro (reação IV). O produto de tal reação, FeO, é incorporado a escória juntamente com os outros elementos oxidados, além do CaO e MgO adicionados. Em seguida, o carbono, na forma de finos de carvão, é injetado na escória com o objetivo de reduzir o FeO (reação V), recuperando o ferro contido na escória e promovendo a formação do gás CO.

$$2Fe + O_2 \rightarrow 2(FeO) \qquad I$$

$$(FeO) + C_{carvão} \rightarrow Fe + CO \qquad II$$

A capacidade de formação de escória espumante está diretamente relacionada com a capacidade da escória em reter o gás CO, além disso, a presença de partículas saturadas como o CaO e MgO são decisivas para determinar a capacidade de espumação da escória. A formação de escória espumante é diretamente relacionada à viscosidade da escória e inversamente proporcional à sua tensão superficial e densidade [6].

#### 2.1.2.3 Refino Primário

A operação de refino primário ocorre no FEA de forma efetiva após a total fusão da carga metálica, quando as necessidades térmicas são bastante reduzidas. Esta etapa consiste na oxidação de elementos como o carbono, silício, fósforo, manganês e ferro, que ocorre com diferentes intensidades, uma vez que depende da atividade de cada elemento. O produto de tal oxidação dá origem à escória, que por ser menos densa que o banho metálico se move para a parte superior do forno, como podemos observar na Figura 3.

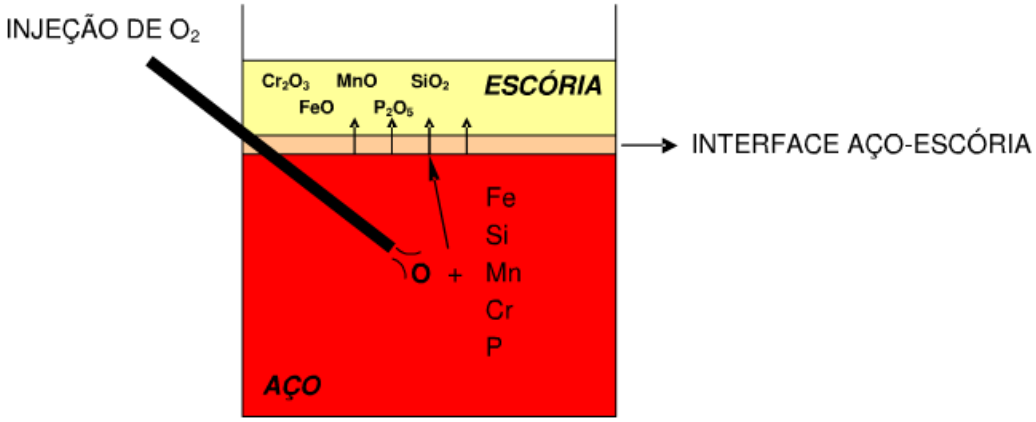



Figura 3. Ilustração do processo de oxidação/escorificação relacionado ao refino primário [10].

A oxidação pode ser realizada através do carregamento de minério – que proverá oxigênio – ou através da injeção de oxigênio gasoso. Particularmente no caso da Cosigua, o método predominante é a injeção de oxigênio que, por provocar maior agitação do banho metálico, acelera as reações químicas e, consequentemente reduz o tempo necessário para a conclusão desta etapa, aumentando a produtividade do processo.

Para que o refino oxidante ocorra, algumas condições tais como manutenção de uma elevada basicidade da escória, quantidade de oxigênio suficiente para que ocorram as reações de oxidação e temperaturas adequadas para a realização de tais reações, devem ser satisfeitas.

A oxidação do carbono exerce um papel de grande importância durante o refino, pois o produto de sua oxidação é o gás monóxido de carbono, CO, que promove uma grande agitação do banho metálico, acelerando a cinética de outras reações de oxidação e promove a homogeneização da temperatura e composição química do banho. Além disso, a pressão parcial de gases como o nitrogênio e hidrogênio nas bolhas de CO é praticamente nula, favorecendo a desgasificação do banho.

Devido a grande importância do carbono, é necessário acrescentar uma quantidade extra deste elemento no banho quando seu teor na sucata for muito baixo. Esta adição pode se dar através da utilização de ferro gusa sólido, injeção de grafite em pó ou mergulhando os eletrodos de grafite no banho. Este último método, apesar de promover um rápido aumento do teor de carbono sem baixar a temperatura do banho, tem como consequência um excessivo desgaste dos eletrodos.

Outro elemento que merece destaque nesta etapa é o fósforo, cuja reação de oxidação é expressa pela reação abaixo:

$$2\underline{P} + 5FeO + 4CaO \rightarrow P_2O_5 \,.\, 4CaO + 5Fe \qquad III$$

A reação III representa a redução do teor deste elemento no banho e sua incorporação à escória. A retenção do fósforo na escória é função da temperatura do banho, basicidade e teor de FeO na escória.

Em temperaturas muito elevadas ou baixos níveis de FeO na escória, o fósforo retornará para o banho. A prática de lastro ou fundo úmido também contribui de forma significativa para a desfosforação, uma vez que, oxigênio pode ser injetado enquanto o banho apresenta temperaturas relativamente baixas e a escória presente neste momento apresenta elevados teores de FeO oriundo da corrida anterior [5].

Elevada basicidade da escória, ou seja, alto teor de CaO, contribui para a desfosforação, no entanto, deve-se tomar cuidado para que a escória não se torne saturada de CaO, pois isso acarretaria no aumento de sua viscosidade, o que diminui a sua eficiência em remover o

fósforo do banho, já que tal reação ocorre na interface banho metálico - escória. É comum o uso de fluorita com o objetivo de diminuir a viscosidade da escória, aumentando a cinética da reação [5].

O grande desafio encontrado na etapa de refino primário no FEA é a manutenção de uma escória capaz de fixar as impurezas oxidadas no banho metálico e que possua características tais que não promovam o desgaste efetivo do revestimento refratário.

O tempo de refino oxidante é proporcional aos teores iniciais e finais de impurezas, com isso, fica claro o grau de importância da composição química da alimentação do forno (carga fria). O controle da composição química da alimentação do forno também é muito importante por minimizar os teores de elementos que não são eliminados na etapa de refino tais como cobre, níquel, cromo, estanho [11].

#### 2.1.2.4 Retirada da Escória – Deslagging

A retirada da escória tem a finalidade de remover as impurezas do forno e ocorre durante todo processo, uma vez que, durante as etapas de fusão e refino algumas das impurezas escorificadas tendem a voltar para o banho metálico, como o ocorre com o fósforo. Assim, conforme dito anteriormente, é vantajoso escorificar a maior quantidade de fósforo possível no início do processo, enquanto a temperatura do banho ainda é relativamente baixa. Em seguida, deve-se retirar tal escória do forno, inviabilizando a reversão do fósforo durante o processo, com o aumento da temperatura [5].

Além disso, durante as operações de formação de escória espumante, o carbono é injetado na escória onde reduzirá o FeO para ferro metálico e gerará o CO que ajudará a inflar a escória. Neste instante, se a escória rica em fósforo não tiver sido removida do forno previamente a reversão do fósforo deve ocorrer [12].

#### 2.1.2.5 Vazamento

Quando o banho metálico atinge uma determinada faixa de temperatura - de 1580 a $1680^0$ C, aproximadamente - e composição química adequadas, ocorre o vazamento do aço para o forno panela, onde será ajustada a composição química do produto final e a temperatura adequada para a próxima etapa - o lingotamento contínuo.

Nos fornos construídos com bica convencional para o vazamento, o controle da quantidade de escória que passa para o forno panela é um parâmetro que merece destaque, uma vez que, a passagem de uma quantidade adequada protege o banho da absorção de gases e da perde elevada de temperatura. No entanto, por se tratar de uma escória rica em FeO e $P_2O_5$, a passagem excessiva pode gerar a reversão do fósforo para o banho, aumento do consumo de desoxidantes e elevado consumo do revestimento refratário do forno panela. Além disso, a remoção do excesso de escória no forno panela diminui sua produtividade devido à perda de tempo, calor e aço durante a operação [6].

Especificamente no caso da Cosigua, o dispositivo utilizado para o vazamento do banho metálico para a panela é o Eccentric Botton Tapping, EBT. Tal método de vazamento é ilustrado na Figura 4.

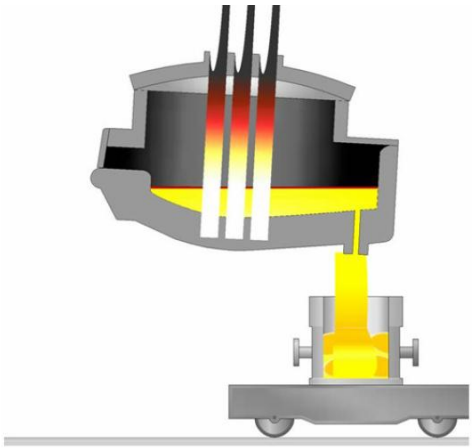


Figura 4. Ilustração do furo de corrida EBT [16].

Entre as vantagens da adoção do dispositivo EBT, pode-se destacar a geração de um jato de vazamento mais compacto, menor absorção de gases como hidrogênio e nitrogênio, redução no tempo de vazamento de corrida, menor perda de temperatura e diminuição no consumo de revestimento refratário devido a possibilidade de aumento da área de painéis refrigerados.

## 2.2 Refino Secundário – Forno Panela

No inicio da década de 1950, as maiores exigências em relação à qualidade do aço e consistência em relação às suas propriedades mecânicas começaram a exigir um nível de controle de parâmetros do processo que estavam além da capacidade dos fornos até então utilizados. Isto é especialmente verdadeiro para os produtos de aço de qualidade superior em aplicações sofisticadas.

Tal exigência tem motivado o desenvolvimento de vários tipos de tratamentos de aço líquido em panelas. Este processo é conhecido atualmente como refino secundário e, especificamente no caso da Cosigua, ocorre no forno panela.

No forno panela, a própria panela é utilizada como o reator para o refino secundário do aço, liberando o forno elétrico para a próxima corrida. Este equipamento é composto por uma abóbada de aço revestida com material refratário por onde passam os três eletrodos de grafite – similares ao do FE, porém menores - responsáveis pelo sistema de aquecimento do banho. Além disso, com o objetivo de homogeneizar a temperatura, a composição química do banho e aumentar a cinética das reações químicas, é promovida na panela uma agitação do banho, que no caso da Cosigua, ocorre através de rinsagem (ou borbulhamento) com gás inerte – argônio.

As principais etapas do processo de refino secundário no forno panela são: desoxidação, dessulfuração, adição de elementos de liga, adequação da composição química e características internas dos aços necessárias às aplicações que os mesmos terão, na forma de produto final, acerto da temperatura de liberação para a próxima etapa, o lingotamento contínuo.

### 2.2.1 Desoxidação

A operação de desoxidação do aço tem como objetivo eliminar o oxigênio dissolvido no banho metálico total ou parcialmente. A remoção do oxigênio se dá através da adição de elementos químicos capazes de formar óxidos de maior estabilidade e melhor solubilidade do que aqueles que retém o oxigênio dissolvido do banho de aço liquido, sob as condições reinantes de composição, temperatura e pressão [15].

A desoxidação através da adição de um elemento (Z) pode ser representada através da reação abaixo:

$$n[z] + k[o] = (Z_nO_k) \qquad IV$$

A constante de equilíbrio para a reação acima descreve a relação entre as atividades das espécies que fazem parte da reação. Se o equilíbrio entre as espécies for alterado, por exemplo, através da adição do elemento [Z], aumentando sua concentração e atividade, a reação irá ocorrer de modo a aumentar o consumo de deste elemento, consequentemente de oxigênio também, até que o equilíbrio seja reestabelecido. Com isso, as concentrações dos elementos não serão as mesmas que antes da realização da adição, mas a razão que descreve a constante de equilíbrio será mantida.

A figura 5 ilustra o poder de desoxidação dos elementos químicos comumente utilizados. A eficiência na desoxidação do banho pode ser entendida pela concentração de oxigênio dissolvido que pode ser atingida através da adição de um elemento específico. Através da figura abaixo, observa-se que para cada tipo de oxido formado há uma faixa específica de teor de oxigênio dissolvido. Quanto menor a concentração de oxigênio dissolvido no metal liquido, maior o poder de desoxidação do elemento utilizado.

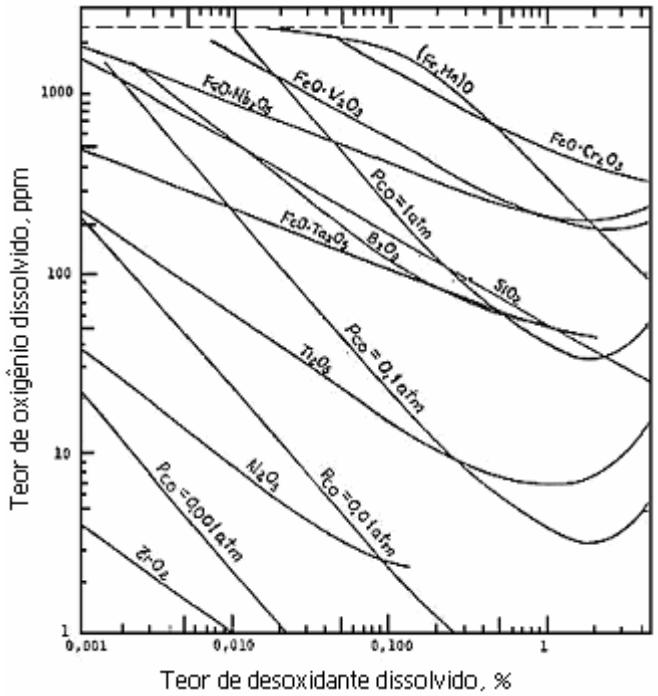



Figura 5. Variação da concentração de oxigênio no aço líquido a 1600°C em função da concentração de diversos elementos desoxidantes [17].

A escolha do elemento desoxidante deve ser baseada nos seguintes critérios: o custo do desoxidante, o poder de desoxidação e a concentração necessária, e o óxido gerado.

É sempre necessário saber o óxido que será gerado através da reação de desoxidação e suas respectivas características, com o objetivo de se avaliar, principalmente a lingotabilidade, a densidade e a dureza [16].

Os desoxidantes, na forma de elementos químicos mais usados na Gerdau são o carbono, o manganês, o silício e o alumínio. Geralmente, desoxidação com silício e manganês é a mais usada nos aços em geral, uma vez que, a ação conjunta desses dois elementos promove uma desoxidação mais eficiente do banho do que a ação dos mesmos individualmente.

Atualmente, os processos de desoxidação em que o produto da desoxidação é dissolvido em alguma solução (escória, por exemplo) estão sendo cada vez mais utilizados, devido a maior eficiência de desoxidação obtida.

### 2.2.2 Dessulfuração

Esta etapa é feita durante a rinsagem – borbulhamento com gás inerte -, com a panela na estação, e o aço sendo aquecido. Esta operação metalúrgica é executada com o objetivo de diminuir o teor de enxofre (S) contido no aço.

A presença de enxofre nos aços é geralmente muito prejudicial, pois este elemento prejudica a soldabilidade e resistência a corrosão do produto final, além disso, é responsável pelo fenômeno denominado fragilidade a quente, que é altamente prejudicial às propriedades mecânicas do material. Este fenômeno ocorre devido à presença de sulfetos de ferro que possuem baixo ponto de fusão – aproximadamente 998$^{o}$C. Qualquer tratamento térmico que leve o aço a esta temperatura oferece o risco de os sulfetos, geralmente presentes em contorno de grão, se liquefazerem, enfraquecendo o aço. O baixo ponto de fusão dos sulfetos de ferro também prejudica o comportamento do aço durante processos de conformação a quente [14].

Para que o processo de dessulfuração no forno panela promova os teores de enxofre dissolvidos no banho adequados às necessidades do aço, algumas condições devem ser alcançadas, tais como:

- Escória de elevada Basicidade: A basicidade aumenta a possibilidade de formação de sulfetos e, consequentemente, minimização do teor de enxofre dissolvido no aço. Além da basicidade, a presença de elementos como aluminato de cálcio ($CaO.Al_2O_3$) ou escórias a base de fluorita ($CaO.CaF_2$ ou $CaO.Al_2O_3.CaF_2$) apresentam um poder de dessulfuração superior às escórias onde prevalece o silicato de cálcio ( $CaO.SiO_2$). Dentre as principais reações pela qual se dá a dessulfuração do aço, podemos citar (19):

$$3[S] + 3(CaO) + 2[Al] \rightarrow 3(CaS) + (Al_2O_3) \qquad V$$

- Banho metálico e escória desoxidados: Quanto menor for a quantidade de oxigênio dissolvido no banho, maior será a transferência de enxofre do aço para a escória. O mesmo ocorre com o oxigênio presente na escoria. Caso o teor de desoxidação do banho e da escória não sejam adequados, ocorre a reversão da reação abaixo e, com isso, aumento do teor de enxofre dissolvido no aço [16].

$$[S] + (CaO) \rightarrow (CaS) + [O] \qquad VI$$

A figura 6 ilustra a capacidade de dessulfurar das escórias básicas em função do teor de oxigênio do sistema. Pode-se notar que a dessulfuração é mais eficiente em condições redutoras, razão pela qual tal processo não ocorre de forma eficiente no forno elétrico – ambiente altamente oxidante. Também se observa que o nível de oxidação necessário para a eliminação de enxofre na forma de sulfatos é excessivo para a presença de ferro metálico, o que levaria a uma elevada perda de ferro metálico devido à oxidação do mesmo [20].

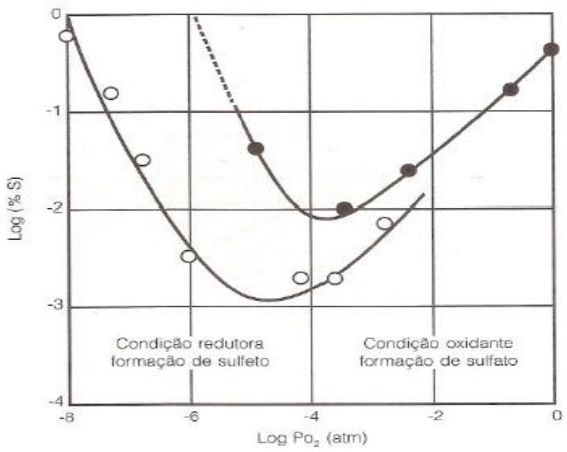



Figura 6. Teor de enxofre transferido para escória em função do nível de oxidação. Pontos abertos: escórias CaO-FeO, 1873 k, $P_{so2}$ = 6-8%. Pontos pretos: $CaO-FeO-SiO_2$, 1773 K, $P_{so2}$ =2% [20].

- Elevadas Temperaturas: A dissolução da Cal (CaO) é favorecida por elevadas temperaturas e, com isso, a dessulfuração é favorecida.

A Figura 7 ilustra a correlação entre Temperatura do banho, Basicidade Composta da escória e a capacidade da mesma em remover o enxofre do banho metálico.

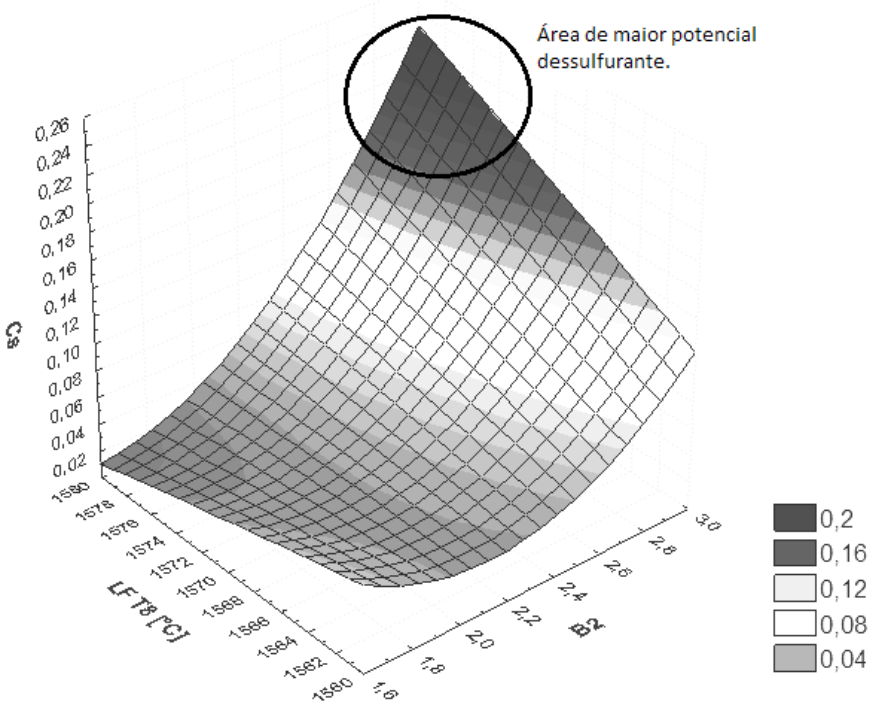



Figura 7. Relação entre a capacidade dessulfurante da escória ($C_s$) com a temperatura do banho e basicidade $B_2$ da escória [21].

### 2.2.3 Ajuste da Composição Química

O ajuste da composição química do aço líquido é realizado através da adição de elementos de liga na forma de ferros-ligas ou elementos puros (pureza comercial), quando os teores de tais elementos estão abaixo do especificado por norma [19].

É importante que os elementos de liga tenham os menores teores de impurezas possíveis e que seus rendimentos sejam os mais estáveis, sendo este dependente do grau de oxidação do banho e quantidade de escória presente na panela [19].

A quantidade de ferros-liga ou metais puros é calculada de forma manual ou através de programas computacionais que utilizam modelos pré-estabelecidos constituídos por equações matemáticas, onde são considerados os teores dos elementos nas ligas, seus rendimentos previstos e a faixa de composição química do aço a ser produzido [19].

### 2.2.4 Ajuste Final da Temperatura

A temperatura do banho varia muito durante as etapas de refino secundário, conforme se pode observar na figura 8.

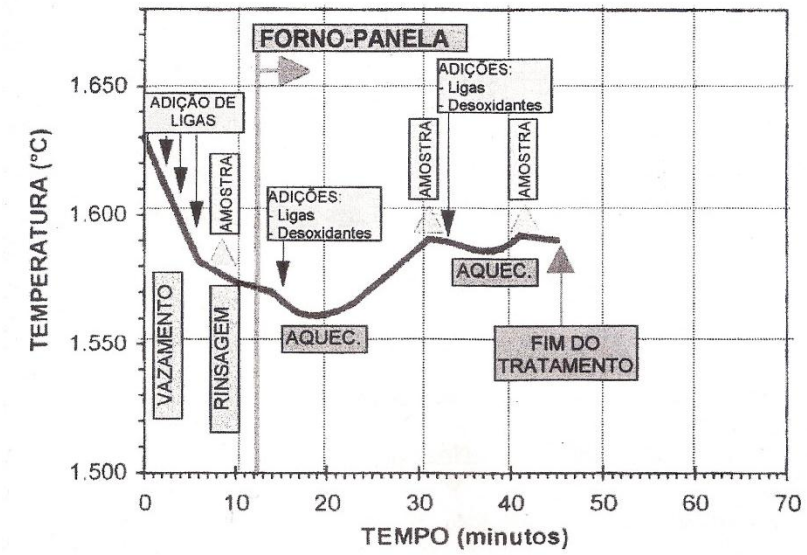



Figura 8. Variação da Temperatura durante as etapas do refino secundário [16].

O aço contido na panela precisa estar com a temperatura dentro do padrão, uma vez que, temperaturas excessivamente altas podem causar perfuração na barra durante o lingotamento contínuo e temperaturas baixas provocam o entupimento da válvula do distribuidor – componente do maquinário do lingotamento contínuo - podendo causar o trancamento da barra no molde.

## 2.3 Escória de Aciaria Elétrica

### 2.3.1 Conceito

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 formada por uma solução de mistura de óxidos, silicatos e, eventualmente, aluminatos, fosfatos e boratos, de menor densidade que o aço e imiscíveis. Na temperatura de processo da aciaria, se apresentam líquidas ou parcialmente líquidas [22].

Dentre as principais funções da escória durante o processo de produção de aço, pode-se destacar [23]:

- Isolar o banho metálico com o objetivo de reduzir as perdas de calor;
- Proteger o banho metálico da oxidação, absorção de hidrogênio e nitrogênio da atmosfera;
- Cobrir o arco elétrico tanto no forno elétrico quanto no forno panela, promovendo a proteção do revestimento refratário;
- Aumentar a qualidade do aço através da incorporação de óxidos de impurezas durante o refino primário e produtos da desoxidação durante o refino secundário, além da absorção de inclusões.
- Participar efetivamente nos processos de desfosforação no FEA e de dessulfuração no forno panela;
- Ser o mais compatível possível com a natureza do revestimento refratário.

A indústria siderúrgica nos últimos anos tem sido pressionada por uma constante necessidade de redução de custos e produção de aço de elevada qualidade, razão pela qual uma manipulação eficiente das propriedades da escória, tanto no refino primário quanto no refino secundário, tem se tornado cada vez mais importante. É impossível se atingir o nível de produtividade exigido nos processos atuais através de práticas ineficientes de controle das propriedades da escória.

Além disso, atualmente, a escória já é considerada um subproduto capaz de agregar valor aos materiais nos quais é aplicada.

### 2.3.2 Geração da Escória na Aciaria Elétrica

A primeira escória a ser formada na aciaria elétrica é a escória oxidante formada no forno elétrico a arco, FEA, resultante da fusão de sucata juntamente com outras cargas adicionadas no forno. Esta escória também é conhecida como escória negra e é caracterizada por promover o ajuste primário de composição química do banho metálico através da oxidação das impurezas presentes. Depois de realizado tal ajuste, o aço é vazado em uma panela, através da válvula EBT – conforme dito anteriormente.

No forno panela há a formação de uma nova escória, chamada de escória redutora, que é gerada a partir da adição de cal e desoxidantes. Esta escória tem o objetivo de contribuir para a desoxidação e dessulfuração do banho, assim como, promover o ajuste final da composição do aço através da adição de ferro-ligas.

A Figura 9 ilustra o processo de geração de escória na produção de aço via aciaria elétrica.

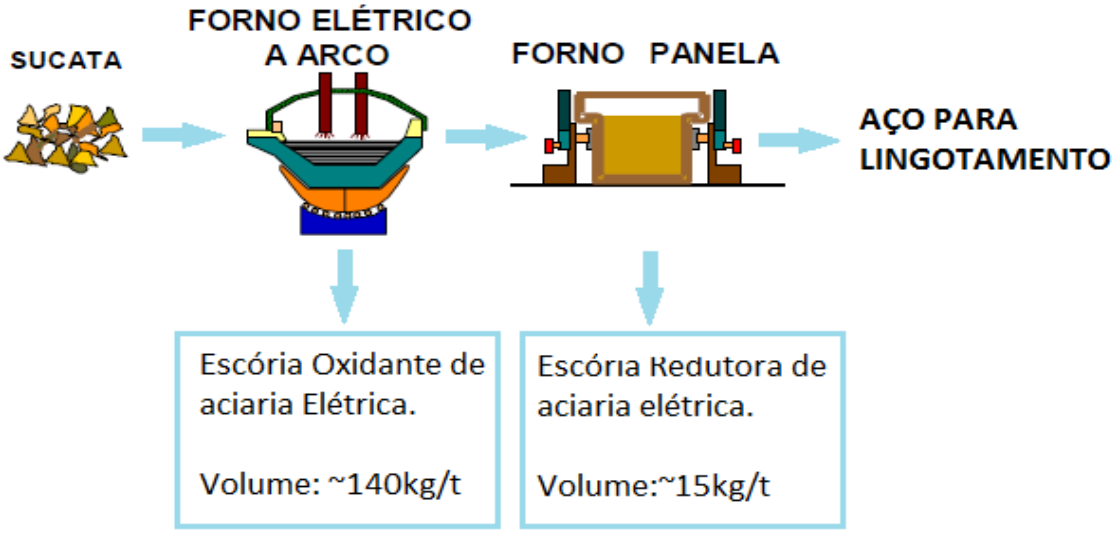



Figura 9. Representação esquemática das etapas de geração de escória na aciaria elétrica [24].

Apesar da composição química da escória de aciaria elétrica ser diretamente relacionada ao tipo de aço produzido, tipo de revestimento refratário utilizado na panela e composição química da sucata utilizada como matéria prima, no Brasil, estatisticamente, sua composição varia de acordo com a tabela 3.

Tabela 3. Composições químicas típicas de escória dos refinos oxidante e redutor no Brasil [22].

| | CaO (%) | MgO (%) | $SiO_2$ (%) | $Al_2O_3$ (%) | FeO (%) | MnO (%) | $SO_2$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Refino Oxidante | 30-35 | 8-12 | 15-20 | 3-9 | 25-35 | 3-6 | - |
| Refino Redutor | 45-55 | 8-12 | 20-25 | 3-9 | 0,5-3,5 | 0,5-3,5 | 0,5 |

A origem primária dos principais componentes da escória está listada na tabela 4.

Tabela 4. Origem primária dos principais componentes da escória de aciaria elétrica [26].

| Componente | Origem |
|---|---|
| CaO | Cal |
| | Dolomita |
| | Cálcio Aluminatos |
| | Refratários (Dolomíticos) |
| MgO | Dolomita |
| | Magnésia Adicionada |
| | Refratários (Magnesianos e Dolomíticos) |
| $SiO_2$ | Oxidação do Si do gusa e sucata |
| | Produto da Desoxidação |
| | Areia |
| | Refratários (alta alumina e silício aluminosos) |
| $Al_2O_3$ | Oxidação do Alumínio da sucata |
| | Produto da Desoxidação |
| | Adição de Al - Mix |
| | Cálcio Aluminatos |
| | Bauxita adicionada |
| | Refratários com $Al_2O_3$ |
| Feo | Produto da Oxidação |
| | Sucata |
| | Areia do Pátio de Sucata |
| MnO | Sucata |
| | Desoxidação do aço |
| $CaF_2$ | Fluorita adicionada |

Conforme se pode observar na tabela 4, as escórias de aciaria elétrica possuem uma elevada quantidade de CaO em sua composição. Isto se dá devido ao importante papel que este componente desempenha no processo de fabricação do aço, onde a composição química da Cal, condições de armazenagem e algumas propriedades físicas podem alterar a qualidade do aço. Em vista disso, análises químicas, granulométricas e de reatividade são realizadas em amostras de Cal com o objetivo de garantir a qualidade deste material.

Normalmente são utilizados dois tipos de cal: a calcítica, composta essencialmente por CaO, e a dolomítica que é caracterizada pela elevada quantidade de MgO em sua composição. A cal dolomítica pode ser utilizada como substituição de parte da cal calcítica com o objetivo de reduzir o desgaste dos refratários compostos por MgO.

A presença de CaO é responsável por uma série de efeitos, onde se pode destacar [25]: cria condições para a eliminação de impurezas como fósforo e enxofre através da adequação do índice de basicidade ($CaO/SiO_2$), retarda e diminui a taxa de desgaste do revestimento refratário pela escória, retarda e diminui a oxidação de elementos de liga cuja oxidação, geralmente, forma óxidos básicos.

Com o objetivo de tornar a cal mais reativa para que seja dissolvida na escória o mais rápido possível de maneira a manter sua composição com alta reatividade e alta basicidade, realiza-se a calcinação do calcário. Nesta etapa é possível que ocorra transferência de enxofre para a cal a partir do combustível utilizado para calcinação e, se a cal possuir mais do que 0,1% de enxofre será difícil promover a produção de um aço com baixo teor deste elemento [25].

Ao fim da corrida de um determinado aço, as escórias do refino primário e secundário são encaminhadas para o pátio da usina onde são misturas e processadas. Na Cosigua, tal processamento ocorre na planta de recuperação de escória chamada Multiserv. O processamento se inicia a partir do uso de peneiras que classificam a escória de acordo com sua granulometria, em seguida, a escória é classificada quanto à presença de ferro, através de um separador magnético. O resíduo não magnético é descartado e o material magnético abaixo de 6” é fragmentado através de um britador mandíbula. Acima de tal granulometria, o processamento se dá através do processo de boleamento.

### 2.3.3 Propriedades Gerais

A composição da escória pode ser manipulada com o objetivo de aumentar a afinidade da mesma com determinados elementos ou compostos químicos que se deseja remover do aço líquido. Um dos principais controles que devem ser acompanhados durante todo o processo é a basicidade da escória.

O conceito de basicidade da escória é totalmente arbitrário. A noção de ácido e básico surgiu através da observação de que escórias ricas em sílica atacam os refratários dolomíticos, assim como as escórias compostas majoritariamente por CaO e MgO são danosas á refratários silicosos [19].

Geralmente, os óxidos constituintes da escória são classificados em ácidos, básicos e anfóteros (ácido ou básico dependendo do meio). Tal classificação é baseada na facilidade que

um dado óxido possui em liberar seu íon oxigênio no banho metálico. Um óxido básico possui fraca atração de oxigênio e, com isso, tende a liberar seu íon no banho. O contrário ocorre com os óxidos ácidos [19].

Individualmente os óxidos são facilmente caracterizados em função dos tipos de compostos formados, no entanto, quando se misturam para formar a escória, fica bastante difícil determinar a característica predominante (básica, ácida ou neutra). Com isso, são usados indicadores chamados de índice de basicidade, utilizados para evidenciar tal característica. Abaixo podemos observar as equações dos índices de basicidade mais utilizados atualmente [26]:

$$\frac{\%\,CaO}{\%\,SiO_2} \rightarrow \text{Basicidade Binária} \qquad 1$$

$$\frac{\%\,CaO + \%\,MgO}{\%\,SiO_2} \rightarrow \text{Basicidade Terciária} \qquad 2$$

$$\frac{\%\,CaO + \%\,MgO}{\%\,SiO_2 + \%\,Al_2O_3} \rightarrow \text{Basicidade Quaternária} \qquad 3$$

Considera-se como sendo uma escória ácida, básica e neutra, aquela cujo índice de basicidade é, respectivamente, menor que 2, igual a 2 e maior que 2 [26].

O índice de basicidade está relacionado com diversas características da escória, tais como [19]:

- Capacidade de promover a desfosforação e dessulfuração: Escórias básicas são essenciais para promover tais atividades durante o refino;
- Viscosidade: Geralmente, quanto maior for a basicidade menor é a viscosidade de uma escória. Isso pode ser explicado pelo fato de que a sílica é formada por longas cadeias moleculares de silicatos $(SiO_4)^{-4}$ e a presença de CaO promove a quebra dessas cadeias através da formação de íons $Ca^{+2}$ e $O^{-2}$, resultando no aumento da fluidez da escória. O MgO atua no mesmo sentido e o flúor, adicionado na forma de fluorita ($CaF_2$), também reduz a viscosidade, uma vez que, tal elemento atua de forma similar que os íons de oxigênio na quebra das cadeias de silicatos.

- Ataque das escórias sobre o revestimento refratário: O índice de basicidade das escórias torna possível se promover uma análise qualitativa em relação à compatibilidade da mesma sobre o material refratário.

Em relação à viscosidade, tal característica da escória é influenciada pela temperatura do banho metálico e composição química da mesma. Geralmente, procura-se obter uma escória com uma viscosidade tal que, em uma dada temperatura, não seja muito elevada – o que dificultaria a interação entre o banho metálico e a escória e, consequentemente, prejudicaria a cinética das reações químicas – e nem muito baixa – o que aumentaria a interação entre a escória e o revestimento refratário, desgastando-o.

Outra característica importante da escória é a sua tensão superficial, uma vez que, afeta diretamente a eficiência de muitos processos metalúrgicos, tais como o refino do aço através da transferência de massa na interface banho metálico-escória e transferência de inclusões sólidas e líquidas a partir do banho para a escória. Os principais parâmetros que afetam tal característica da escória é a sua composição química e temperatura.

### 2.3.4 Reutilização da Escória de Aciaria Elétrica

A relevância de questões referentes à conservação do meio ambiente está se tornando cada vez maior na maioria dos segmentos da sociedade.

As indústrias dos mais diversos setores estão se tornando cada vez mais comprometidas na manutenção de recursos naturais, minimização de geração e aumento da reciclagem interna de resíduos com o objetivo de promover redução do impacto ambiental. Tal atitude não é relacionada somente com o aumento da pressão imposta por legislações ambientais, mas também devido a conscientização de que alta produtividade e elevados lucros não estão em contradição com a preservação ambiental, aumento da aceitação e uma percepção mais positiva das comunidades próximas em relação a tais empresas [27].

A geração de resíduos é a principal fonte de prejuízos ao meio ambiente. A transformação de um resíduo em um subproduto é uma maneira inteligente de se reduzir o consumo energético na produção de novos produtos, além de favorecer a dispersão de compostos contaminantes [28].

Dentro deste contexto, a indústria siderúrgica ocupa papel de destaque, uma vez que, movimenta grandes volumes de matéria-prima e energia, impactando o meio ambiente de forma efetiva.

A caracterização da escória, resíduo gerado em maior quantidade durante o processo de produção de aço em aciaria elétrica, tem o objetivo de gerar informações em relação às suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas, tornando possível um melhor entendimento de seu comportamento perante as diversas aplicações a que se destina.

A escória de aciaria elétrica apresenta características e propriedades que superam os agregados naturais nos seguintes aspectos [28] [29]:

- Técnico: A escória pode ser utilizada em diversos campos de aplicação, tais como agricultura, fabricação de cimento, construção civil, ferrovias e rodovias e seu uso apresenta vantagens sobre os materiais que pode subtituir. Os grãos de escória apresentam maior resistência á derrapagem e ao desgaste superficial devido a sua forma e textura, são trituráveis e apresentam melhor trabalhabilidade e compacidade quando comparados com grãos de outros agregados.

- Econômico: A escória é um material gerado em grandes quantidades nas usinas siderúrgicas e, por não ter um destino específico, começa a ocupar as áreas de estocagem das usinas ao custo de US$20 a US$30 por tonelada de resíduo depositado. O custo da escória é baixo ou nulo e torna-se um material de custo bem acessível quando é utilizada a pequenas distâncias de seu local de origem. Além disso, aproximadamente, 1/3 da demanda crescente por agregados para construção civil é referente à construção de estradas, onde a escória assume um papel interessante devido a grande disponibilidade e custo bem inferior ao da brita – até certa distância média de transporte.

- Ambiental: A utilização de rejeitos de qualquer tipo, se processada adequadamente, deve ser encarada como uma prática preservacionista e/ou restauradora com grandes benefícios ecológicos e ambientais. No caso das escórias, sua reutilização resulta na diminuição da necessidade de grandes áreas para descarte e, ao mesmo tempo, diminui-se a degradação ambiental devido a uma menor necessidade de exploração de recursos minerais como a brita de calcário, por exemplo. Além disso, a maioria dos impactos ambientais que

eventualmente possam vir a ocorrer durante o processamento de escórias são bem menos significativos do que as operações de extração, beneficiamento e manuseio dos materiais concorrentes, de origem primária.

Dentre as principais aplicações dadas à escória, podemos destacar [29]:

- Estabilização dos solos: Devido a características como elevada rugosidade superficial, bom índice de forma, maior resistência ao desgaste e aumento da resistência dos solos. Tal utilização é limitada pelo potencial expansivo das escórias.

- Matéria-prima para produção de cimento: Devido à presença dos silicatos de dicálcico e tricálcico ($2CaO\text{-}SiO_2$ e $3CaO\text{-}SiO_2$) que torna a composição química do material muito semelhante a do clínquer, formado na produção do cimento Portland. Entre as vantagens encontradas neste emprego de escória, pode-se citar diminuição do calor para a formação do clínquer e redução da emissão de gases poluentes, como o gás carbônico. Estudos recentes classificaram como viável a utilização de, aproximadamente, 10% da escória de refino redutor como adição ao cimento para a produção de concreto.

- Reutilização nas próprias siderúrgicas: Tal utilização pode se dar tanto como material reciclado, que é incorporado ao processo como fundente, quanto como protetor do revestimento refratário dos fornos. Tal emprego da escória será melhor detalhado a frente.

- Agregado na produção de concreto: Devido à alta resistência à compressão e durabilidade à abrasão. Adição de escória de aciaria elétrica em concreto resulta em um aprimoramento de propriedades mecânicas – resistência à compressão e resistência à tração na flexão. Além disso, há redução do consumo de cimento para a produção de concreto com escória.

- Controle na drenagem ácida de minas: A escória do refino redutor possui elevadas taxas de basicidade, com isso, pode ser utilizada como agente neutralizante da drenagem ácida de minas, além disso, geralmente, a escória possui alta porosidade, o que facilita tal ação. Após o uso na mineração, estas escórias

perdem a expansibilidade, aumentando a viabilidade de seu uso na construção civil, como agregados [30].

- Infraestruturas rodoviária: A escória pode ser utilizada em base e sub-base de pavimentos como agregado na confecção de misturas asfálticas. Tal resíduo é usada mais frequentemente em camadas inferiores do que como agregado em revestimentos.

O principal limitante do uso de escórias de refino redutor geradas em aciarias elétricas em segmentos como construção civil, agregado para pavimentação e fabricação de cimento, por exemplo, é a sua natureza expansiva causada pela presença de óxido de magnésio reativo, óxido de ferro, pela metaestabilidade do silicato dicálcico e, principalmente, presença do óxido de cálcio livre em sua composição. O mecanismo de expansão devido ao contato entre o óxido de cálcio livre e a umidade é ilustrado pela figura 10.

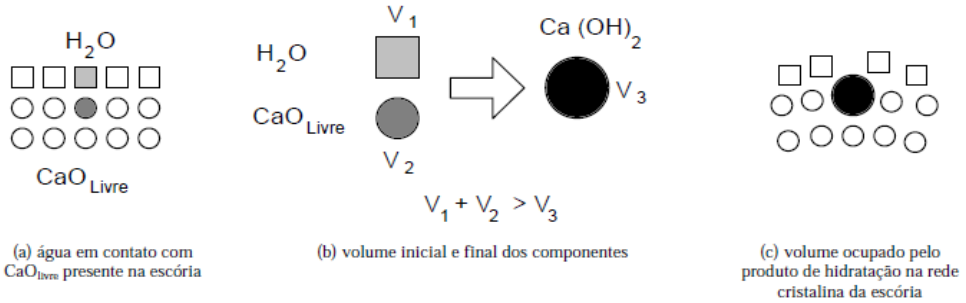



Figura 10. Ilustração do processo de hidratação da Cal livre e consequente desagregação da escória [24].

O uso indiscriminado de tal resíduo pode resultar em consequências desastrosas, como pode ser visualizado na figura 11[38],[21] .

(a)

(b)

(c) (d)

Figura 11. Resultado da expansão devido a oxidação das partículas metálicas e hidratação dos óxidos de cálcio e/ou magnésio – a[31], b[31], c[28], d[28].

A expansibilidade da escória do refino oxidante, gerada no forno elétrico, é baixa mesmo sem o tratamento de envelhecimento. A escória do refino redutor, gerada no forno panela, possui sua expansibilidade reduzida pela metade após iniciada a reação de hidratação com um simples umedecimento, no entanto seu valor é elevado. [22].

Além disso, a escória redutora é caracterizada por sofrer mudanças estruturais durante o resfriamento, sendo tal mudança responsável pela quebra de sua estrutura e consequente geração de pó. Este fato é correlacionado principalmente com a percentagem de silicato de dicálcico ($C_2S$) presente na composição da escória. O $C_2S$ pode estar presente em diferentes fases: α, $\alpha_H'$, α´, β e ϒ. A fase α- $C_2S$ é estável em temperaturas muito elevadas e durante o processo de resfriamento a fase estável passa a ser β-$C_2S$ entre 630°C e 500°C. Abaixo de 500°C a fase estável é ϒ- $C_2S$, conforme ilustra a figura 12 [2].

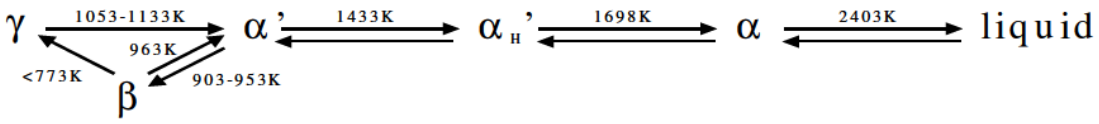



Figura 12. Temperaturas experimentais de transição de fases para os polimorfos de C2S.

A transição entre as fases β e ϒ é acompanhada por um aumento de volume de 10% em relação ao volume inicial (de aproximadamente 56 para 62 x$10^{-6}$ $m^3$/mol) e resulta na quebra da matriz estrutural da escória devido às diferentes estruturas cristalográficas e densidades destas fases, consequentemente, a escória se reduz a pó [2], conforme representado na figura 13.

Este pó gerado, no ponto de vista ambiental, é o principal problema deste resíduo, além disso, dificulta e torna o seu transporte mais caro, restringindo ainda mais sua reutilização [27].

Figura 13. Ilustração da escória de forno panela após resfriamento [2].

Devido a tais dificuldades, um destino razoável da escória redutora seria a sua reutilização na aciaria elétrica como fundente utilizado no forno elétrico, conforme citado no início deste tópico. No entanto, a escória precisa passar por tratamentos prévios com o intuito de viabilizar tal destino.

Algumas plantas siderúrgicas equipadas com forno elétrico e forno panela têm testado ou aplicado a chamada "Reciclagem a Quente" ("Hot Recycling") da escória redutora. Tal prática consiste em despejar no FEA – antes do primeiro carregamento de sucata – a escória e o restante de aço líquido presente no forno panela após o vazamento no lingotamento contínuo. Do ponto de vista energético, esta é a melhor maneira de reutilizar a escória no FEA, pois a temperatura da mesma é certamente maior que $1000^0$C e o aço é carregado no forno ainda na forma liquida [32].

No entanto, este método possui dois grandes problemas. O primeiro é relacionado com o risco de acidente da operação, logística da planta e produtividade, pois tal operação requer habilidade do operador de ponte rolante que sustenta a panela e, além disso, há aumento do "tempo morto" da corrida ("power off"). O segundo problema é correlacionado com desconhecimento da composição química e quantidade de escória que está sendo reutilizada. Com isso, tal prática pode se tornar não favorável em ocasiões onde a corrida no FEA possui requisitos específicos de qualidade. Enfim, esta prática não muito sofisticada pode ser utilizada para checar, de maneira superficial, a viabilidade do reuso da escória redutora no FEA [32].

Guzzon et al. (2006) propôs um aprimoramento da reutilização da escória do forno panela no FEA através de um modelo de simulação metalúrgico. Tal modelo de simulação foi baseado a partir dos dados experimentais coletados em Ferriere Nord, uma planta piloto já em funcionamento há três anos na Itália [2].

O método de tratamento utilizado em Ferrie Nord consiste no controle da curva de resfriamento da escória do forno panela e a recuperação do pó deste material antes que o mesmo atinja a temperatura ambiente, pois em tal condição ocorreria facilmente a hidratação da escória [2]. Apesar dos vários tipos de resíduos que são reutilizados, 90% é escória do forno panela. A composição química final do pó produzido – que é ajustada para cada tipo de aço - é relacionada com a percentagem de utilização de cada resíduo utilizado, pois a composição de tais resíduos não é variável (em uma média de larga escala para cada planta).

Um dos principais problemas da aplicação deste método é que a escória de forno panela é um material refratário muito eficiente e, com isso, enquanto a temperatura da superfície deste resíduo resfria rapidamente, a parte interna permanece quente e longe da temperatura esperada. Por isso, foi necessária a elaboração de um movimento mecânico específico capaz de promover a homogeneização da temperatura da escória assim como uma curva de resfriamento uniforme.

A atmosfera e temperatura do ambiente onde a escória é tratada são cuidadosamente controladas para evitar o máximo possível altas taxas de umidade e de gases indesejados, além de promover um resfriamento de acordo com a curva desejada. A temperatura da escória é constantemente medida para que a retirada do pó seja realizada assim que o mesmo começar a aparecer [2].

Além disso, é preciso conhecer a quantidade de CaO livre presente na escória redutora, ou seja, a quantidade de CaO que é capaz de reagir no FEA, uma vez que, parte desta já está comprometida com a formação de compostos complexos. Com o objetivo de conhecer a quantidade de CaO livre, neste projeto, a formação de compostos complexos foi simulada a partir de um modelo de simulação metalúrgico baseado em teorias sobre interação de energia entre cátion e íon e a atividade do oxigênio.

Em relação aos benefícios da injeção da mistura de pós reciclados, do ponto de vista químico, pode-se citar o aumento da quantidade de silicato de dicálcico ($C_2S$) e de MgO presente na escória do EAF. O $C_2S$ está normalmente presente na escória sob a forma de partículas suspensas de segunda fase cujo impacto é positivo nas propriedades de espumação

da escória, pois promove a diminuição da tensão superficial, aumento da viscosidade da escória e servem de locais preferenciais para a nucleação das bolhas de CO, o que acarreta em uma maior geração de pequenas bolhas durante a espumação. Além disso, o aumento do teor de MgO favorece a diminuição do consumo de material refratário dolomítico [2].

O melhoramento das propriedades da escória espumante no FEA tem como consequência, entre outros, o aumento da eficiência de energia utilizada durante o processo, devido a uma melhor cobertura do arco elétrico pela escória, o que melhora a transferência de calor do arco para o banho metálico.

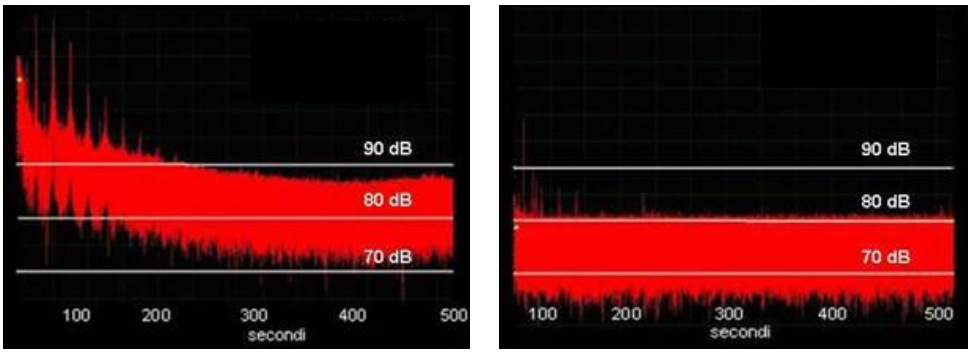
Do ponto de vista ambiental, os principais benefícios da reutilização da escória redutora no FEA é a redução da utilização de cal proveniente das reservas naturais e redução da presença de pó na atmosfera da aciaria, uma vez que, a escória não fica mais exposta ao ar livre [2].

Os dados de uma determinada usina na Itália, Stefana SpA, foram utilizados no modelo de simulação metalúrgico e os resultados mostraram que é possível reciclar a escória do forno panela no FEA a uma taxa de 1600 Kg por corrida de aço, uma economia de aproximadamente 800 Kg de CaO, o que representa 15% de redução do custo com esta matéria prima. Além disso, ainda há o benefício proveniente do não descarte da escória redutora.

O modelo de simulação aplicado à usina de Stefana indicou que o investimento necessário para a implantação do processo de reciclagem citado acima será pago em um período inferior a três anos [2].

Guzzon et al (2007) realizou um trabalho onde os excelentes resultados da prática de reutilização de escória do refino secundário no FEA são analisados e relacionados às características da escória do forno elétrico resultante de tal reciclagem [33].

Além das vantagens enunciadas anteriormente sobre a reutilização da escória redutora, tal estudo cita a diminuição do ruído oriundo do FEA, conforme se pode observar na figura 14. As análises foram executadas entre o término da fusão da carga metálica e a etapa de refino primário [33].




(a) (b)

Figura 14. Análise do nível de ruído com as práticas padrões no FEA (a) e com a injeção de material reciclado (b) [33].

Através da figura 14 (a) se pode observar que no fim do período de fusão da carga o nível de ruído é maior que aquele produzido durante o período de descarburação, refino primário. Isto indica que no início da medição a escória ainda não havia começado a espumar, o que só ocorre depois de aproximadamente 180-200 segundos [33].

A figura 14 (b) mostra que o nível de ruído é menor que no caso anterior e não há fase de transição. Isso indica que a espumação com o material reciclado se inicia mais cedo e em maior volume [33].

Tal estudo, conduzido em escala laboratorial, estabeleceu as diferenças no fenômeno de espumação da escória entre a escória de FEA formada por componentes usuais (cal, cal dolomítica etc) e a escória formada pela mistura não padrão (cal e escória de forno panela reciclada). Além disso, através de um modelo de solubilidade isotérmica, propriedades da escória de FEA como densidade e basicidade são correlacionadas à saturação de silicatos, aluminatos e outros componentes complexos da escória de metalurgia secundária na escória de FEA.

Os resultados experimentais - além de confirmarem os princípios gerais da prática de escória espumante (quanto maior o teor de $SiO_2$ e menor o teor de S, maior é a estabilidade do processo de espumosidade) - mostraram que a reutilização da escória de forno panela no forno elétrico melhorou as propriedades da espumosidade da escória, tanto em relação ao volume gerado quanto em relação à estabilidade.

A figura 15 mostra que a escória contendo material reciclado possui bolhas de CO com maior volume e apresenta maior estabilidade.

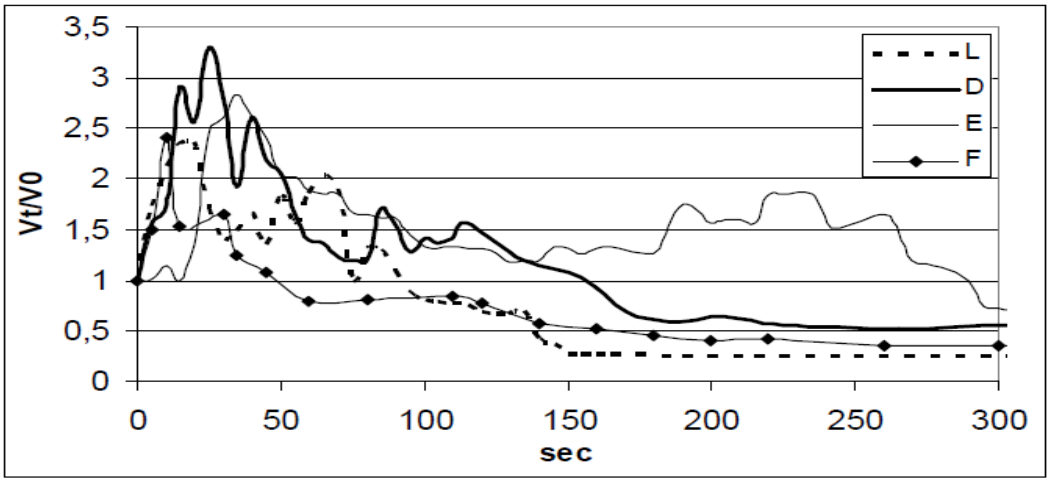



Figura 15. Relação de volume entre amostras de escória contendo escória de forno panela (D e E) em sem escória de escória de forno panela (L e F). $V_0$ é o volume inicial da bolha de CO e $V_t$ é o volume real da bolha [32].

A figura 16 ilustra a comparação entre a escória contento material reciclado D (36% FeO, 16,66% $SiO_2$ e 0,08% S) e a escória que não contém material reciclado L (36% FeO, 18,24% $SiO_2$ e 0,06% S). A escória que contém material reciclado apresentou bolhas de CO com maior volume e maior estabilidade, apesar de possuir um teor de $SiO_2$ um pouco menor e um teor de S ligeiramente maior que a escória L.

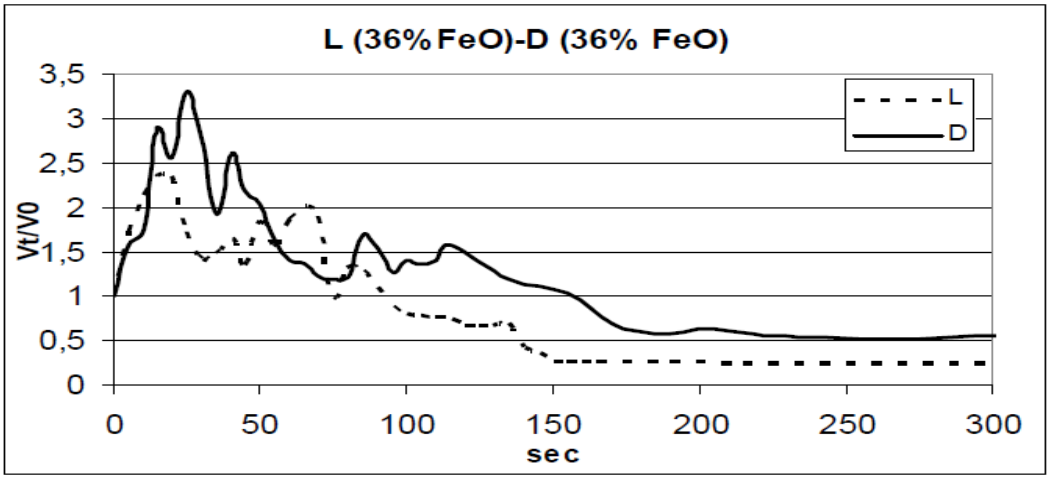



Figura 16. . Relação de volume entre amostras de escória contendo escória de forno panela D sem escória de escória de forno panela L [33].

A figura 17 ilustra a comparação entre a escória sem material reciclado L (36% FeO, 18,24% $SiO_2$ e 0,06% S), a escória com material reciclado D (36% FeO, 16,66% $SiO_2$ e 0,08% S) e a escória com material reciclado A (43,14% FeO, 14,92% $SiO_2$ e 0,11% S). Pode-se observar que

o volume das bolhas de CO é maior na escória A, no entanto, a estabilidade é menor devido ao menor teor de $SiO_2$ e maior teor de S.

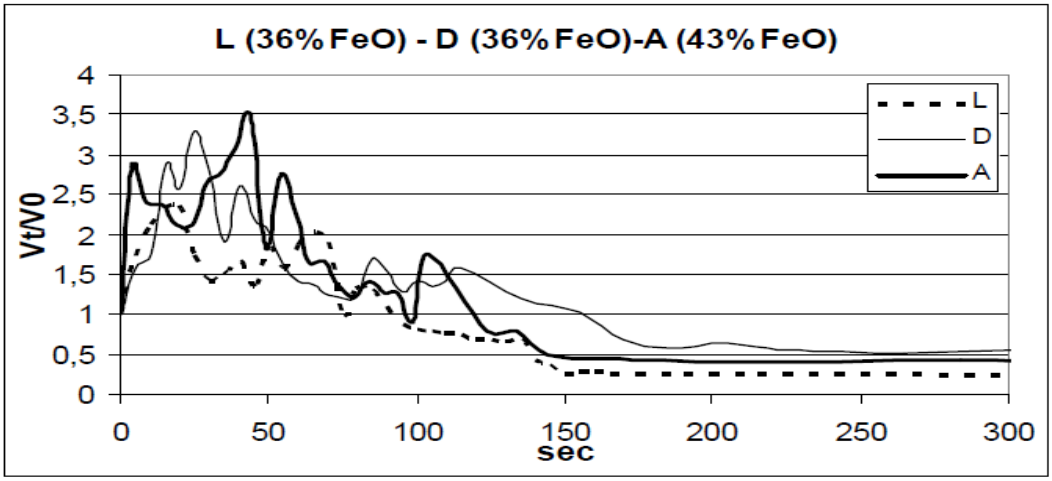



Figura 17. Relação entre os volumes das bolhas de CO entre as escórias L, D e A [33].

Como conclusão, este trabalho citou que uma explicação plausível para o melhoramento das propriedades da escória espumante é que o $C_2S$ presente na escória de forno panela reutilizada, como partículas de segunda fase, podem servir de locais preferenciais para a nucleação de bolhas de CO, aumentando o número de bolhas e o volume final da escória, conforme dito anteriormente, além disso, tais partículas promovem o aumento da viscosidade e, consequentemente, aumenta a estabilidade das bolhas.

Guzzon et al (2008) realizou um trabalho cujo objetivo foi estabelecer o volume de material reciclado a ser injeto no FEA para melhorar a espumosidade da escória, para se conseguir um reuso completo da escória de panela e para assegurar um mix correto de espécies químicas evitando a formação de pós finos. Para tanto, foi desenvolvido um modelo termodinâmico baseado na aproximação quase-quimica para prever o volume de fração sólida da escória e a previsão de tal modelo foi comparado com dados experimentais [34].

Os resultados de tal estudo provaram que o modelo termodinâmico elaborado baseado na aproximação quase-química foi eficiente em otimizar a composição química da escória, a formação de óxidos complexos na escória, a determinação da fração sólida presente na escória, a quantidade ideal de fluxantes adicionados e a quantidade ideal de material reciclado que deve ser injetado através de lanças especiais capazes de introduzir tal material no meio da camada de escória [34].

# 3. Materiais e Métodos

## 3.1 Materiais

A caracterização química e mineralógica foi realizada em 7 amostras de escória, sendo três delas do aço 1012A e o restante do aço 1644. Tais amostras foram coletadas de diferentes corridas ao longo de dois dias, a uma temperatura média de $1570^0$ C, momentos antes do encaminhamento da panela para a última etapa da produção do aço, o lingotamento contínuo. A quantidade média de escória gerada em tais corridas foi de 1500Kg.

Durante o refino das corridas correspondentes às amostras de escória coletadas foram realizadas adições, conforme ilustra a tabela 5, com o intuito se de alcançar o grau de desoxidação e composição química adequados do banho metálico.

Tabela 5. Adições, em quilogramas, realizadas durante o refino das corridas correspondentes às amostras de escória coletadas.

| Corrida | Aço 1644 | | | | Aço 1012-A | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | D | E | F | G |
| Peso Aço | 106128 | 102268 | 106128 | 106128 | 98634 | 85239 | 96757 |
| **Adições Vazamento** | | | | | | | |
| FeSi | 47,3 | 47 | 46 | 48 | 148 | 148 | 147,58 |
| FeSiMn | 1428 | 1428 | 1435 | 1441 | 826 | 811 | 796,85 |
| Cal Calcitica | 541,09 | 530 | 530 | 532 | - | - | - |
| Fluorita Seca | 173 | 180 | 177 | 179 | - | - | - |
| Escória Sintética | - | - | - | - | 700 | 700 | 700 |
| Chamote | 80 | 80 | 80 | - | 80 | 80 | 80 |
| Coque Vazamento | - | 30 | 30 | 30 | - | - | - |
| **Adições Forno Panela** | | | | | | | |
| FeSi | 81,02 | 97 | 78 | 130 | 90 | 77 | 131 |
| FeSiMn | 122 | 104 | 87,3 | 133 | 200 | 169,5 | 131 |
| Cal Calcitica | 60 | 0 | 0 | 97 | - | - | - |
| Fluorita Seca | - | - | - | - | - | - | - |
| Liga FeV | 40 | 40 | 40 | 40 | - | - | - |
| Coque | 446 | 384 | 410 | 445 | 23 | 17 | 35 |
| Carbureto de calcio | 60 | 60 | 75 | 75 | 105 | 180 | 60 |
| CaSi | - | - | - | - | 0 | - | 104 |
| Escória Sintética | - | - | - | - | 0 | 171 | 30 |
| Carbeto de Silicio | - | - | - | - | 20 | 20 | 20 |
| FeSi em pó | - | - | - | - | 60 | - | - |

As composições químicas dos aços corresponderam às corridas em questão estão listadas na tabela 6. Tais aços possuem grande representatividade na linha de produtos produzidos pela unidade industrial Cosigua.

Tabela 6. Composição química dos aços correspondentes às corridas estudadas – em fração em massa (exceto nitrogênio expresso em ppm).

| Corrida | Composição Química do Aço - % | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | S | P | Cu | Ni | Cr | Sn | N (ppm) | V |
| A | 0.43 | 0.180 | 0.995 | 0.02 | 0.017 | 0.156 | 0.064 | 0.085 | 0.018 | 109.00 | 0.035 |
| B | 0.45 | 0.195 | 1.09 | 0.019 | 0.014 | 0.118 | 0.057 | 0.061 | 0.015 | 102.50 | 0.035 |
| C | 0.44 | 0.190 | 1.00 | 0.022 | 0.016 | 0.117 | 0.058 | 0.078 | 0.03 | 108.00 | 0.032 |
| D | 0.44 | 0.190 | 1.00 | 0.024 | 0.015 | 0.118 | 0.058 | 0.07 | 0.025 | 94.00 | 0.032 |
| E | 0.13 | 0.225 | 0.68 | 0.03 | 0.013 | 0.107 | 0.055 | 0.061 | 0.018 | 91.50 | 0.007 |
| F | 0.13 | 0,2 | 0.7 | 0.024 | 0.016 | 0.170 | 0.052 | 0.059 | 0.018 | 81.50 | 0.008 |
| G | 0.12 | 0.190 | 0.68 | 0.028 | 0.014 | 0.106 | 0.062 | 0.067 | 0.017 | 88.50 | 0.007 |

## 3.2 Caracterização Química

As análises químicas foram realizadas através do método de fluorescência de raios-x, no laboratório da usina siderúrgica Cosigua do Grupo Gerdau. Está análise foi realizada através do equipamento WD-XRF-ESPECTROMETER da marca THERMO ELECTRON CORPORATION. Neste método, a irradiação de uma dada substância por meio de um feixe de raios-x, emitidos a partir de um tubo operado com alta voltagem, resulta em uma radiação secundária (fluorescente), que é característico dos elementos presentes na fase. Conhecendo-se os comprimentos de ondas e as intensidades dos raios-x fluorescentes é possível identificar os elementos presentes em tais fases, assim como promover uma análise quantitativa de tais elementos.

## 3.3 Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica das amostras de escória se deu através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) e, através desta, verificou-se a forma como os elementos encontrados por meio da análise química estão combinados. O equipamento utilizado para estas análises foi um difratômetro MINIFLEX da RIGAKI CORPORATION, no Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ. As difratometrias de raios-x foram efetuadas com fonte de cobre, cujas medições foram de 2 a $80^0$, num passo de $0{,}05^0$ e tempo de 1s em cada passo.

Esta técnica na incidência de um feixe de radiação monocromática em um material cristalino e a consequente reflexão e difração dos raios-x em vários ângulos com relação ao eixo primário. A lei de Bragg ($n\ \lambda = 2d sen\Theta$) correlaciona a ordem na difração (n), o comprimento de onda do sinal de raios-x (λ), o ângulo de difração ($2\Theta$) e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino (d). Além disso, através de tal equação, pode-se calcular as distâncias interplanares do material em estudo, que é dependente da dimensão das células unitárias dos cristais. Dessa forma, um composto pode ser identificado através da comparação dos espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra, que é função da localização dos átomos na célula unitária, com os padrões de DRX [25].

Neste projeto, os resultados obtidos através de tal técnica serão analisados de forma puramente qualitativa.

# 4. Resultados e Discussão

## 4.1 Caracterização Química e de Fases Cristalinas

As análises por fluorescência de raios-x quantitativa das amostras de escória mostram o resultado em óxidos estáveis, fechando quase 100% da amostra. A tabela 7 apresenta os conteúdos dos elementos identificados na composição das amostras de escórias coletadas.

Tabela 7. Composição química das amostras de escória via FRX.

| Aço | Corrida | % CaO | % $Si_2O$ | % MgO | % FeO | % MnO | % $Al_2O_3$ | % $P_2O_5$ | % $SO_2$ | Basicidade Binária |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1644 | A | 58,0 | 27,8 | 9,1 | 1,1 | 0,9 | 0,8 | 0,2 | 1,7 | 2,09 |
| | B | 58,8 | 29,4 | 7,8 | 0,5 | 0,9 | 0,6 | 0,2 | 2,3 | 2,00 |
| | C | 58,9 | 28,3 | 8,4 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,2 | 1,8 | 2,08 |
| | D | 57,2 | 27,2 | 8,0 | 0,7 | 0,9 | 0,7 | 0,2 | 1,7 | 2,10 |
| 1012-A | E | 52,44 | 25,78 | 11,62 | 1,29 | 0,88 | 1,55 | 0,18 | 1,14 | 2,03 |
| | F | 52,16 | 26,28 | 12,19 | 0,99 | 1,26 | 1,67 | 0,17 | 1,03 | 1,98 |
| | G | 48,98 | 27,26 | 12,06 | 3,21 | 1,42 | 1,82 | 0,18 | 0,59 | 1,79 |

Por ser um resíduo industrial, a escória redutora apresenta variação de composição química, podendo ser em decorrência das matérias-primas utilizadas e/ou incorporadas ao processo, além do tipo de aço a ser produzido. No entanto, os resultados obtidos estão próximos da composição média brasileira, conforme mostra a tabela 3. As possíveis origens dos elementos encontrados nesta análise são encontradas na tabela 4.

Devido a grande quantidade de CaO e $SiO_2$ presente nas adições realizadas durante o refino, tais compostos são os que apresentaram maiores teores na composição química da escória. Uma explicação para tal fato é o importante papel que ambos desempenham nas propriedades da escória, conforme dito anteriormente.

Os teores de MgO encontrados nas amostras de escória analisadas se mantém praticamente constante para o mesmo grau de aço, no entanto, pode-se observar que os teores encontrados na escória do aço grau 1012-A são maiores que aqueles encontrados na escória do aço grau 1644 e uma possível explicação para tal fato é que a basicidade binária

média da escória do aço 1012-A é menor, ou seja, escória mais ácida, com isso, pode ter havido um maior consumo do refratário dolomítico que reveste a panela.

Os teores de fósforo encontrados, de acordo com a tabela 7, também se mantêm constante para um mesmo grau de aço, uma vez que, as condições encontradas no refino secundário não são favoráveis ao processo de desfosforação do banho metálico, além disso, tal fato indica a eficiência do processo em bloquear a reversão do fósforo para o banho.

A amostra G apresentou teor de $SO_2$ significativamente menor que os teores observados no mesmo grau de aço, indicando que a dessulfuração não ocorreu de forma muito eficiente nesta corrida. As condições necessárias para que ocorra uma boa dessulfuração tais como escória com alta basicidade (alto CaO ou $O^{-2}$) e o aço desoxidado (baixo FeO ou $\underline{O}$), conforme comentado na seção 2.2.2, não foram atendidas de forma satisfatória, pois o baixo ter de CaO observado – e consequente baixa basicidade - reduziu a concentração de CaO ( ou $O^{-2}$) na escória e o elevado teor de FeO observado na escória indicou o fato do aço não estar bem desoxidado. A menor quantidade de ferro-ligas desoxidantes adicionadas nessa corrida por quilograma de aço, conforme pode ser observado na tabela 5, pode ter sido a razão da desoxidação insuficiente do banho metálico. Além disso, foi adicionada uma menor quantidade de carbureto de cálcio nesta corrida, o que pode ter resultado na basicidade abaixo do ideal observada. De acordo com a tabela 6, apesar dos fatores citados acima, a composição química do aço desta corrida em questão apresentou teor de enxofre dentro dos padrões.

O alto teor de FeO presente na amostra de escória da corrida G é o responsável pela coloração mais escura como pode ser observado na figura 18 (a). Observa-se também nesta figura a presença de particulados grossos de escória bem acima do esperado, conforme ilustrado na figura 18 (b), e tal fato pode ser explicado pelo baixo teor de CaO presenta na escória desta corrida, pois isto acarreta em uma menor quantidade de silicato de dicálcio formado, um dos principais responsáveis pela desintegração da escória. Outro fator que também contribuiu para a desintegração ineficiente é a maior presença de íons $Al^{+3}$ que promovem a estabilização da estrutura cristalina deste silicato, dificultando sua pulverização [35].

(a) (b)

Figura 18. Amostras de escória da corrida G (a) e E (b).

As amostras de escória foram analisadas em termos de seus constituintes mineralógicos e seus difratogramas são apresentados nas figuras 19 a 25.

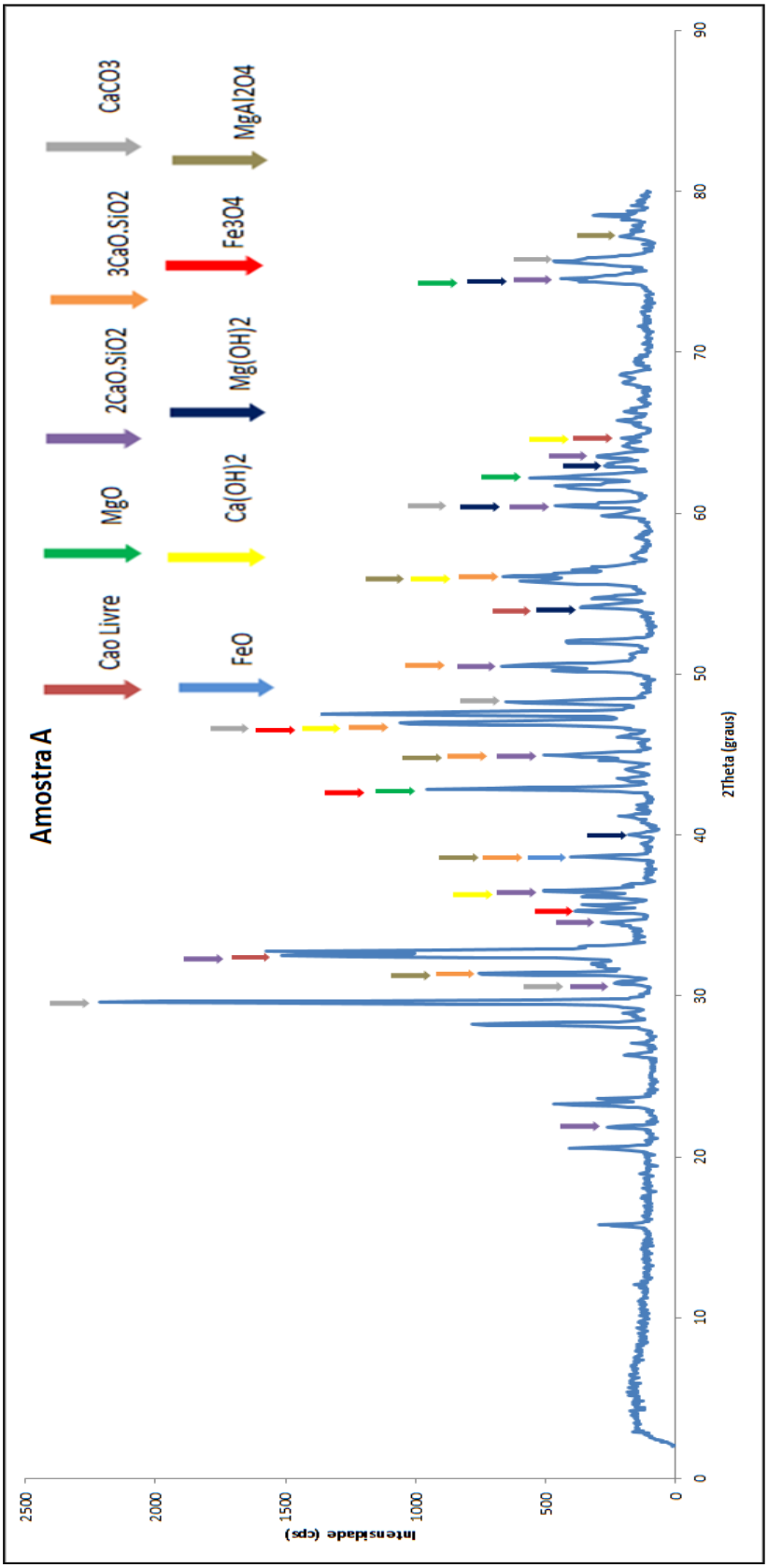



Figura 19. Difratograma da amostra A.

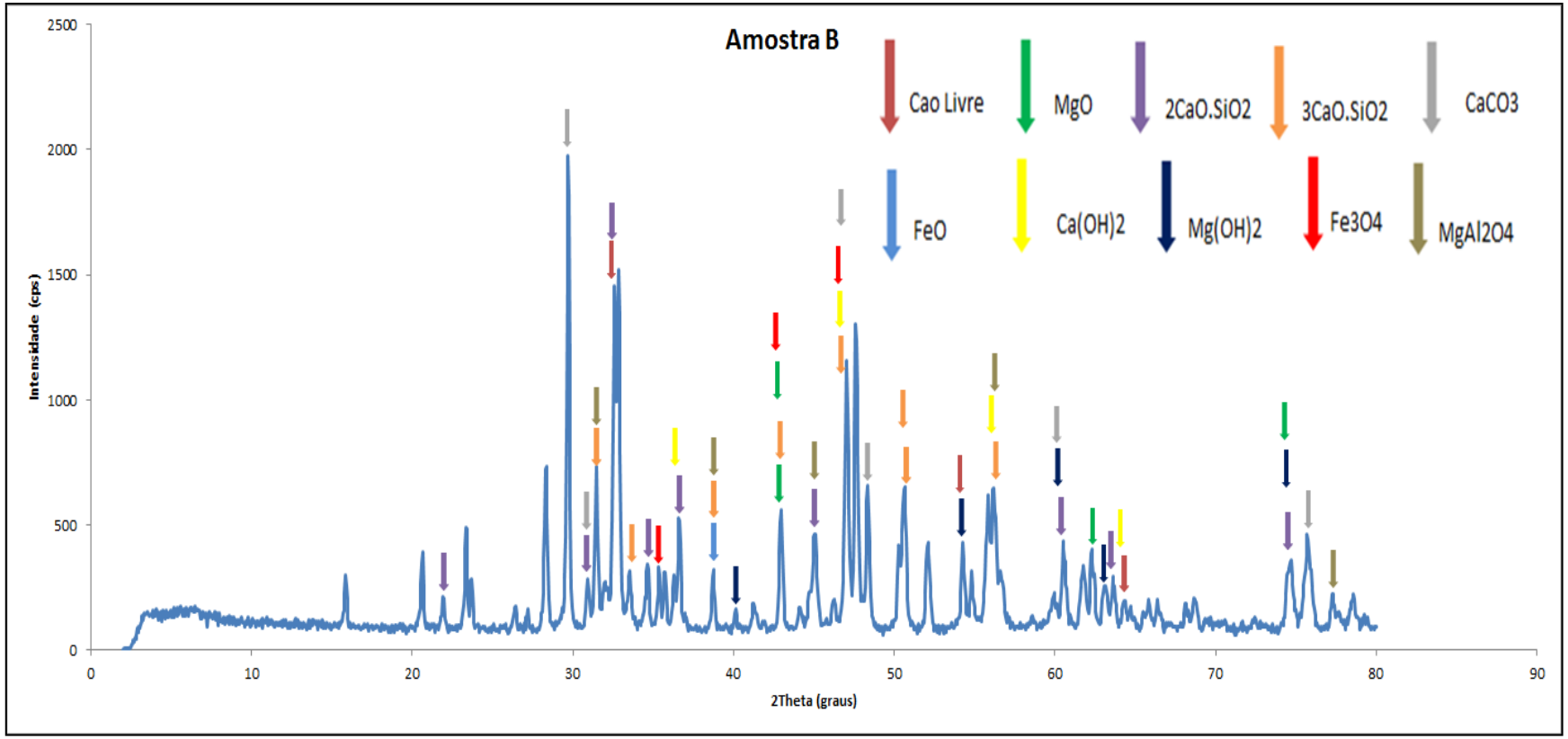



Figura 20. Difratograma da amostra B.

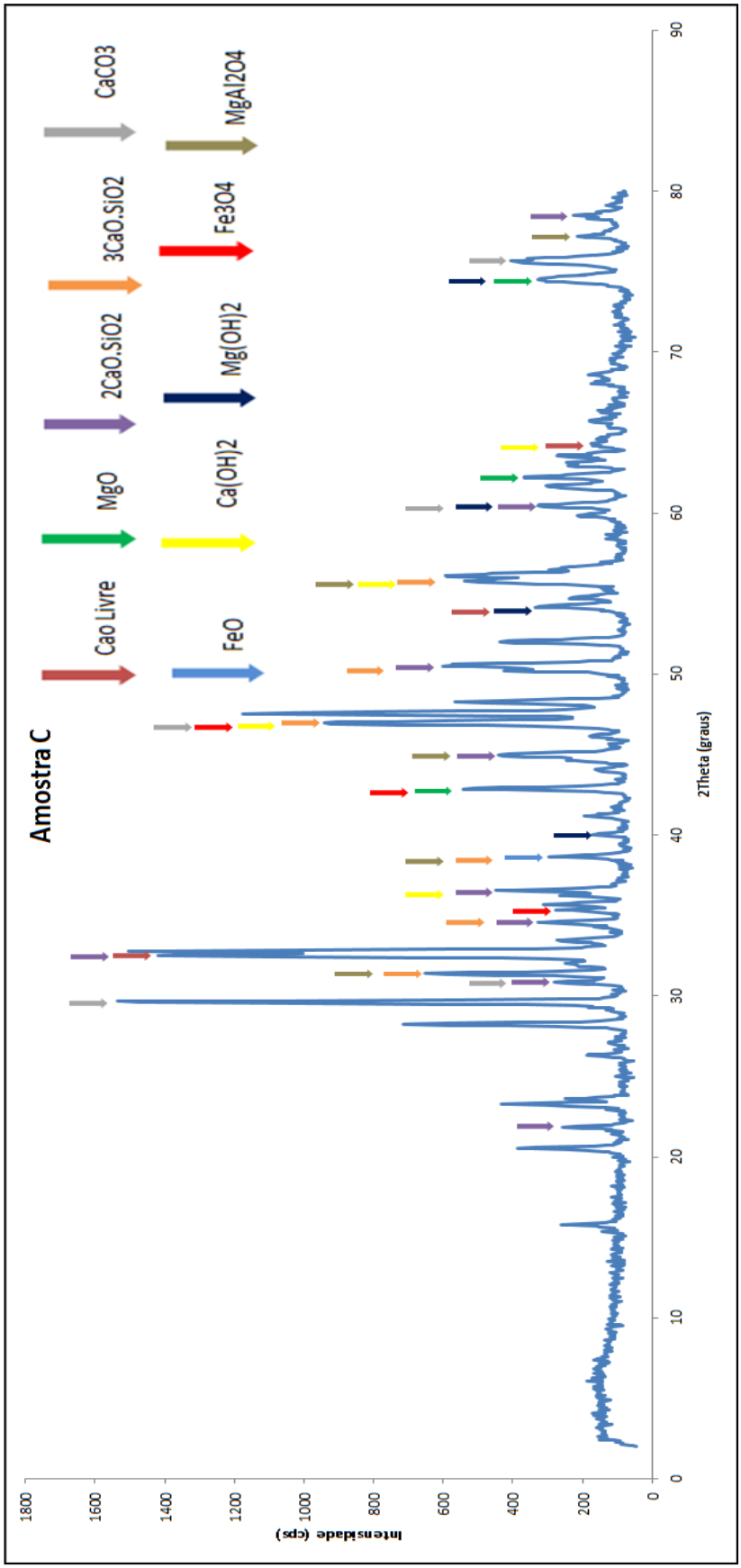



Figura 21. Difratograma da amostra C.

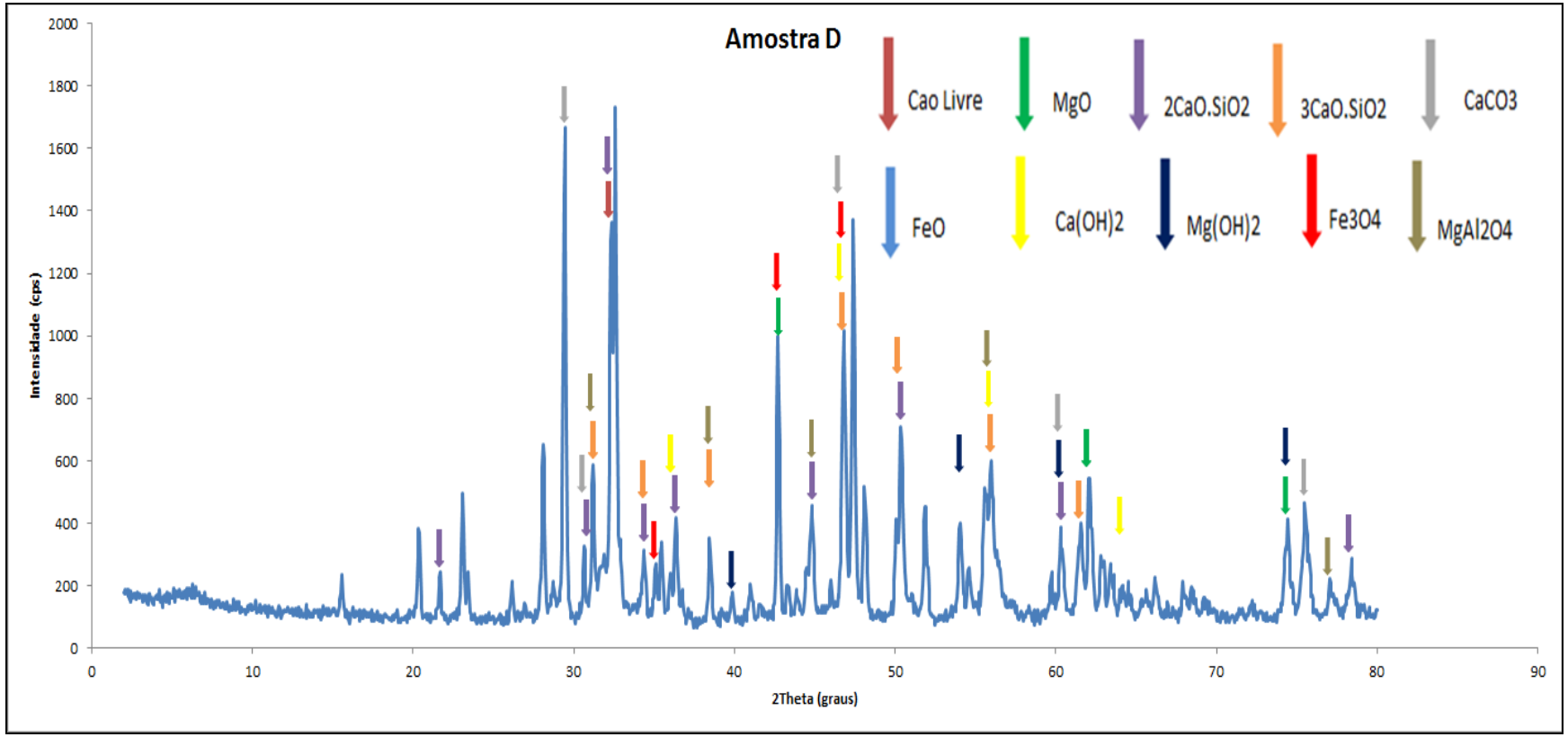



Figura 22. Difratograma da amostra D.

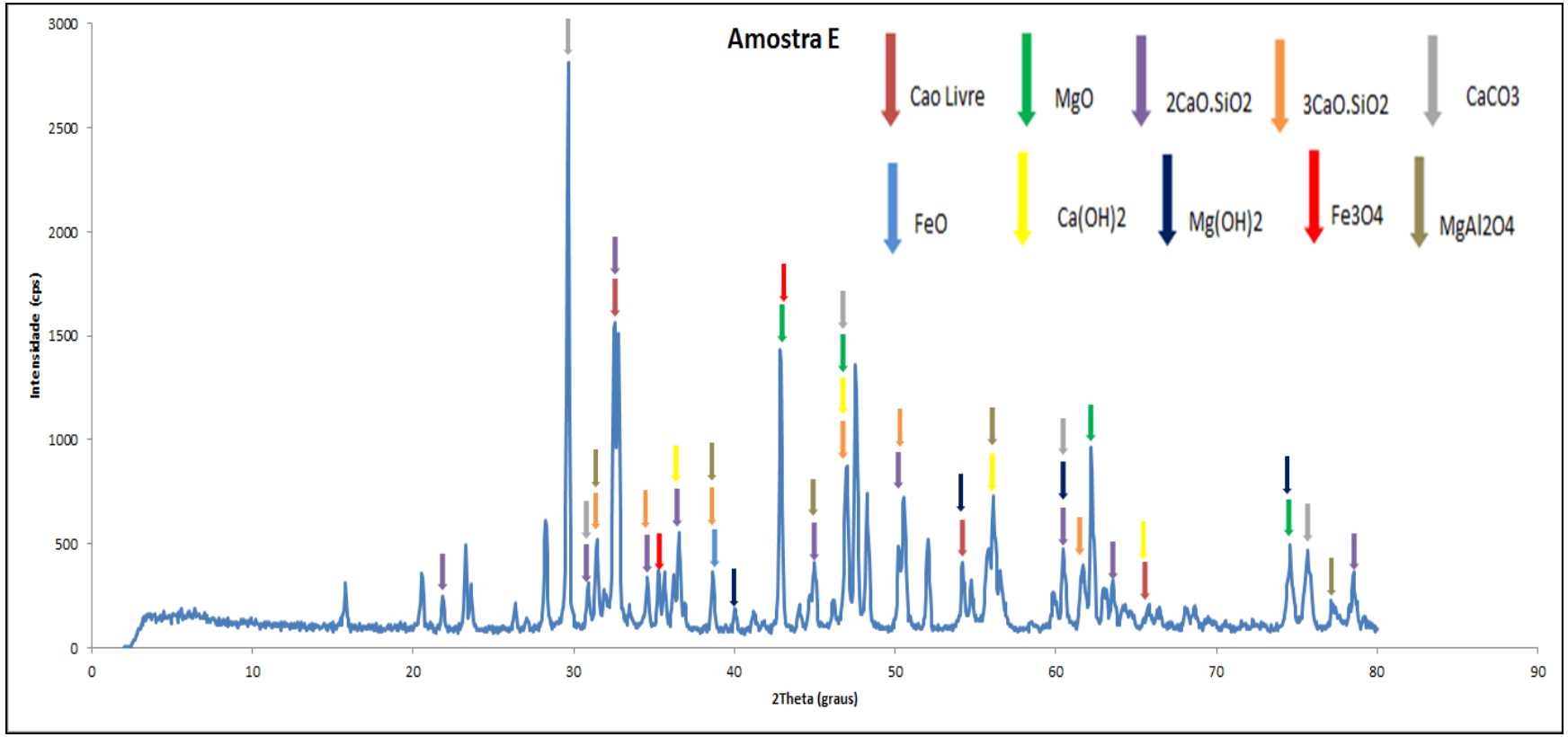



Figura 23. Difratograma da amostra E.

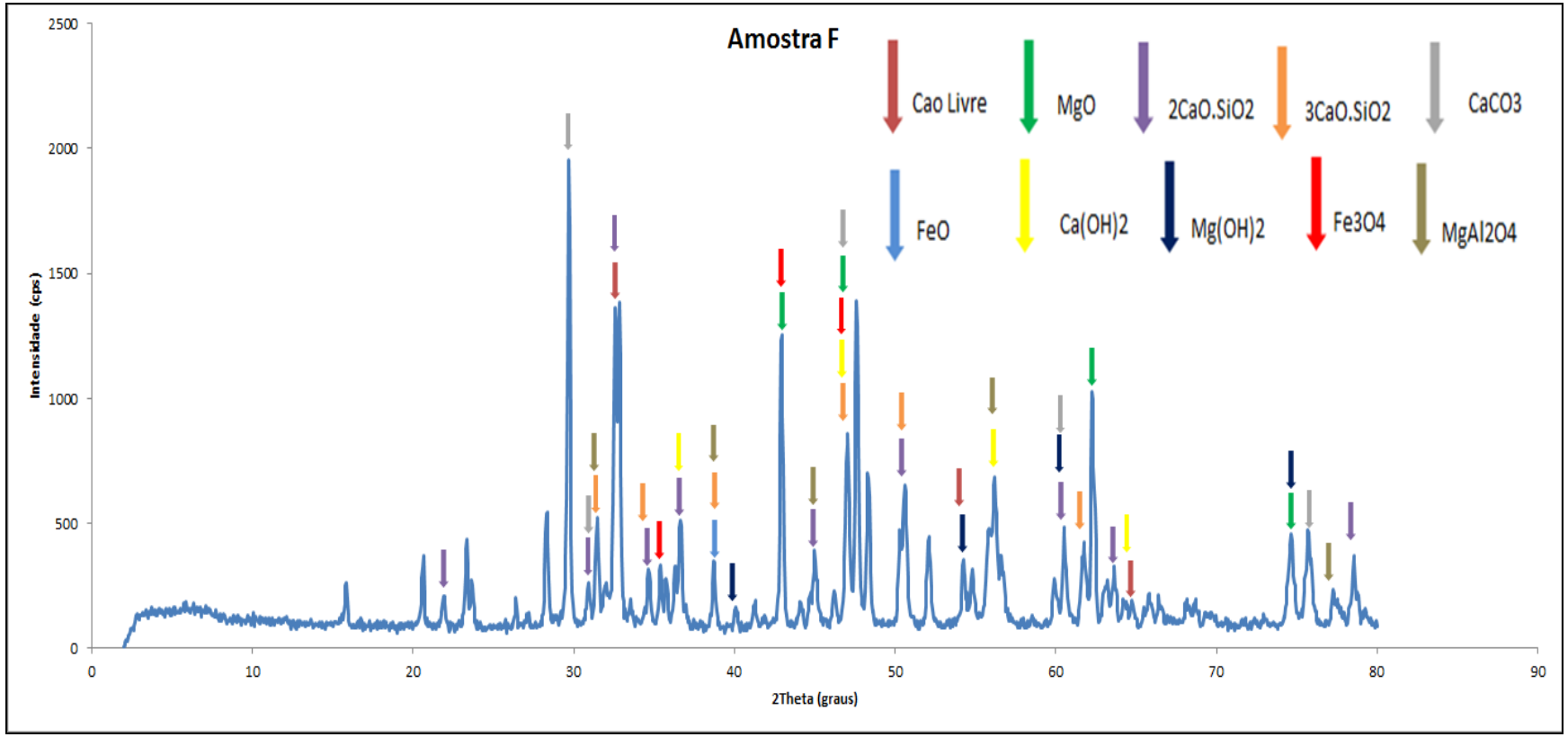



Figura 24. Difratograma da amostra F.

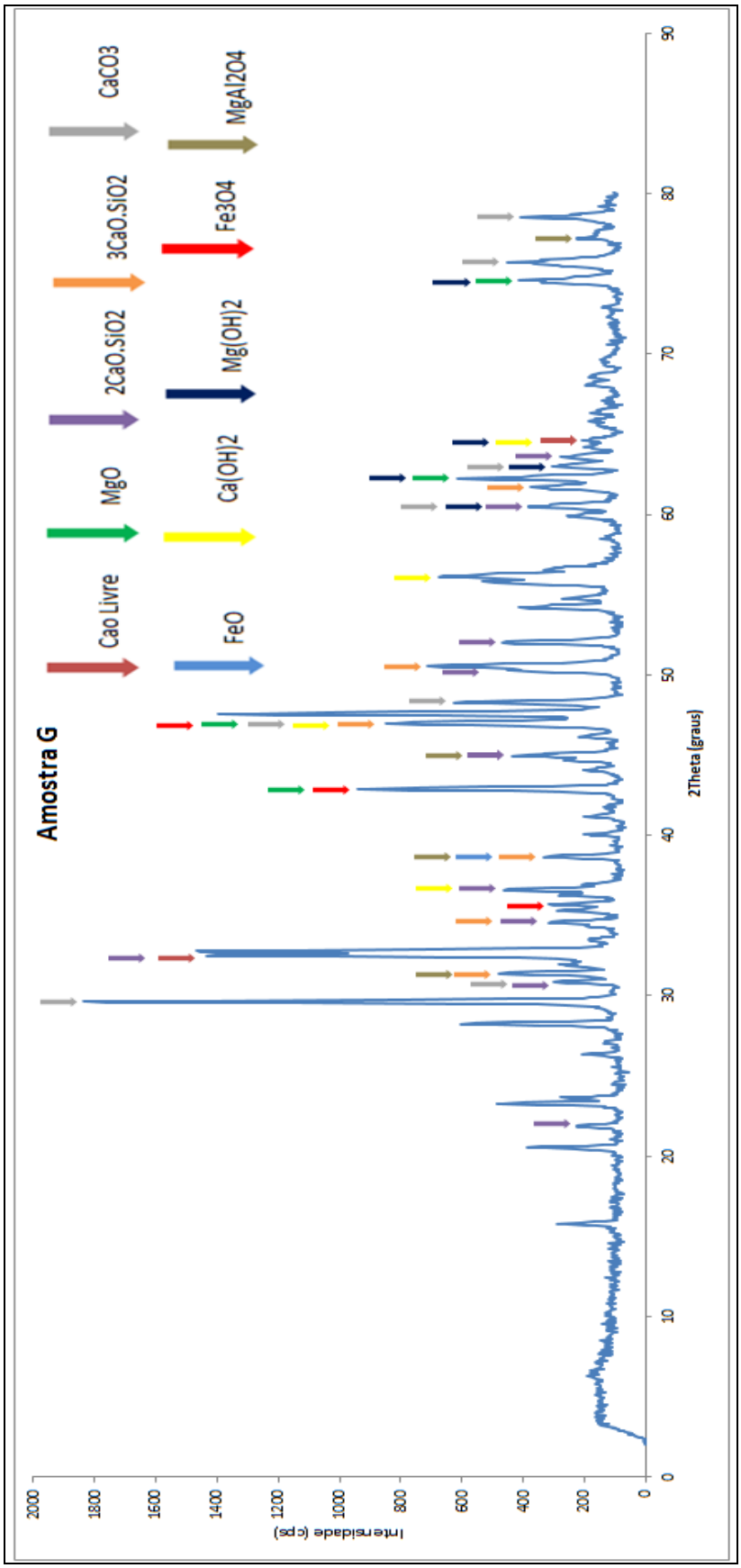



Figura 25. Difratograma da amostra G.

Conforme pode ser observado, as amostras apresentaram elevado grau de cristalinidade e isto é consequência do modo como as mesmas foram resfriadas. Devido ao resfriamento lento, os elementos constituintes da escória se agruparam ordenadamente formando estruturas cristalinas estáveis, o que não ocorre quando este resíduo é resfriado rapidamente. Observa-se também que os compostos presentes foram basicamente os mesmos em todas as amostras, havendo variação na intensidade dos picos.

A presença de compostos expansivos tais como o óxido de cálcio livre (CaO), periclásio (MgO), wustita (FeO) e magnetita ($Fe_3O_4$) dificultam a reutilização da escória redutora em aplicações como agregado para pavimentação e fabricação de cimento, conforme comentado na seção 2.3.4.

Apesar dos elevados teores de óxido de cálcio e óxido de magnésio observados pela análise de fluorescência de raios-x, parte destes elementos se encontra na forma de hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio, de acordo com os difratogramas das amostras analisadas por DRX. A presença de tais elementos não favorece a reutilização destas amostras de escórias de forno panela no forno elétrico devido ao hidrogênio, cuja presença é extremamente prejudicial às propriedades mecânicas do aço. A presença destes hidróxidos é consequência da ação da umidade durante o resfriamento lento ao ar livre, principalmente quando a escória alcançou a temperatura ambiente, com isso, torna-se claro a necessidade de haver um tratamento prévio da escória antes de sua reutilização semelhante ao comentado anteriormente na seção 2.3.4. Tal tratamento além de diminuir o teor de hidrogênio, aumenta a quantidade de óxido de cálcio livre que poderá reagir livremente no forno elétrico - diminuindo a quantidade necessária de CaO injetado no forno – e aumentaria o teor de MgO na escória, o que resultaria em um menor consumo do refratário dolomítico do forno.

Outra consequência do resfriamento lento ao ar livre foi a presença do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) na forma de calcita, produto da reação de carbonatação do hidróxido de cálcio [22].

Além dos compostos acima, outros compostos também foram identificados em todas as amostras tais como o espinélio ($MgAl_2O_4$), silicato de dicálcio ($2CaO.SiO_2$) e silicato de tricálcio ($3CaO.SiO_2$). Estes dois últimos compostos são produtos da reação entre o óxido de cálcio (CaO) e $SiO_2$ entre 850 e 1250$^0$C e entre o óxido de cálcio e o silicato de dicálcio entre 1250 e 1450$^0$C, respectivamente [28].

# 5. Conclusão

Através dos dados experimentais obtidos pelas técnicas de fluorescência de raios-x e difração de raios-x se pode observar a presença dos principais compostos necessários para tornar viável – de acordo com estudos já realizados em usinas siderúrgicas européias - a reutilização da escória de refino secundário no forno elétrico, durante o refino primário do aço.

Dentre os compostos mineralógicos encontrados, pode-se observar, como era de se esperar, a presença de compostos expansivos tais como o óxido de cálcio livre (CaO), periclasio (MgO), wustita (FeO) e magnetita ($Fe_3O_4$). Além disso, foram encontrados compostos que são produtos da reação de hidratação dos dois primeiros compostos, como o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e o hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$). A presença destes dois últimos elementos pode ter sido consequência do contato com a umidade presente no ambiente em que as amostras analisadas foram lentamente resfriadas, além disso, devem ser evitadas na composição da escória redutora que será reutilizada no FEA, devido a presença de hidrogênio.

A presença do silicato dicálcio na escória retratada através de intensos picos nos difratogramas é capaz de promover melhorias na capacidade de espumação da escória durante o refino primário e consequente melhorias de produtividade, devido ao seu elevado ponto de fusão, de acordo com trabalhos realizados comentados na seção 2.3.4.

A realização do presente trabalho mostrou a viabilidade da reutilização da escória de forno panela no forno elétrico com relação à sua composição química e mineralógica. No entanto, de acordo com estudos já realizados e comentados na seção 2.3.4, a utilização de modelos siderúrgicos e o tratamento prévio da escória são necessários para tornar tal reutilização mais eficiente sem que ocorra qualquer prejuízo à qualidade do aço produzido.

# 6. Bibliografia

**[1]** Empresa de Pesquisa Energética **CARACTERIZAÇÃO DO USO DA ENERGIA NO SETOR SIDERÚRGICO BRASILEIRO**.// Nota Técnica DEA 02/09 – Rio de Janeiro, 2009.

**[2]** Memoli F., Brioni O., Mapelli C., Guzzon M., Bonetti O. **RECYCLING OF LADLE SLAG IN THE EAF: A WAY TO IMPROVE ENVIRONMENTAL CONDITIONS AND REDUCE VARIABLE COSTS IN THE STEEL PLANTS. THE RESULTS OF STEFANA SPA** (ITALY) // XXXVII Steelmaking Seminar – International. Porto Alegre, RS – 2006.

**[3]** Andrade, Maria L. A.; Cunha , Luiz M. da Silva; Gandra, Guilherme Tavares. A **ASCENSÃO DAS MINI-MILLS NO CENÁRIO SIDERÚRGICO MUNDIAL**.BNDES, Rio de Janeiro, 2000.

**[4] WORLDSTEEL ASSOCIATION**. World Steel in Figures. 2009.

**[5]** Jones J.A.T et al. **THE MAKING, SHAPING AND TREATING OF STEEL:** The AISE Steel Foudation**.** Pittsburgh-PA, 1998.

**[6]** John A. l. **MELHORIAS NO DESEMPENHO DOS INJETORES SUPERSÔNICOS EM OPERAÇÃO EM UM FORNO ELÉTRICO A ARCO**. Porto Alegre: UFRGS. 2009

**[7] INDUSTRIALIZAÇÃO DE SUCATAS.** Módulo de Capacitação - Gerdau. 2007.

**[8]** REIS, Walter. **FORNOS A ARCO: ANÁLISE E PROJETO DO SISTEMA ELÉTRICO,** 1ed. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2001.

**[9] Steel University Website.** http://www.steeluniversity.org. Acessado em 09/2010.

**[10] Operação Básica de Fusão e Refino em Fornos Elétricos**. Módulo de Capacitação – Gerdau, 2007.

**[11]** Zanoni C. **ANÁLISE EXERGÉTICA DE UM FORNO ELÉTRICO A ARCO**. Porto Alegre: PUC-Rio Grande do Sul. 2004

**[12]** Toulouevski Y.N., Zinurov I.Y. **INNOVATION IN ELECTRIC ARC FURNACES**. Springer. 2010.

**[13]** Chevrand, L.J.S. **Aciaria Elétrica**. São Paulo: ABM. 2007.

**[14]** Ghosh A. **SECONDARY STEELMAKING, PRINCIPLES AND APPLICATIONS**. CRC Press. 2001

**[15] Físico-Química da Desoxidação do Aço.** http://www.ufrgs.br/termodinamica2/crbst_49.html. Acessado em 17/10/2010.

**[16] Metalurgia Aplicada ao Forno Panela**. Módulo de Capacitação – Gerdau, 2003.

**[17]** Oltmann, H. G. **Secondary Metallurgy: Tapping, Ladle Refining and Inclusions**. Process Technology Group – LWB Refractories.

**[18]** Simoni, J. A.; Chagas, A. P**. Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: Algumas Considerações.** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

**[19]** Rizzo, E. **INTRODUÇÃO AOS PROCESSOS DE REFINO SECUNDÁRIO DOS AÇOS**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo. 2006.

**[20]** Silva, A; Mei, P. **AÇOS E LIGAS ESPECIAIS**. Edgard Blucher. São Paulo. 2006.

**[21]** Bulko B., Kijac J., Domovec M. **OPTIMALIZATION SLAG COMPOSITION IN LADLE FURNACE CONSIDERING TO EFFECTIVE STEEL DESULFURIZATION**. Acta Metallurgica Slovaca. Slovak Republic. 2009.

**[22]** Geyer, R. M**. ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DE USO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA COMO ADIÇÃO AO CONCRETO**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2002

**[23]** Pretorius, E. **INTRODUCTION TO SLAG FUNDAMENTALS**. Process Technology Group - LWB Refractories.

**[24]** Masuero, A.; Dal Molin D.; Vilela, A. **ESTABILIZAÇÃO E VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA ELÉTRICA**. 2004.

**[25]** Graffitti, D. **AVALIAÇÃO DO TEOR DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA**. Porto Alegre. 2002.

**[26] Escórias de Forno Panela.** Módulo de Capacitação – Gerdau. 2007.

**[27]** Branca, A.; Colla, V.; Valentini, R. **A WAY TO REDUCE ENVIRONMENTAL IMPACT OF LADLE FURNACE SLAG**. Ironmaking and Steelmaking. Vol.36. N$^{o}$ 8. 2009

**[28]** Masuero, A.; Vilela, A.; Dal Molin, D. **EMPREGO DE ESCÓRIAS DE ACIARIA ELÉTRICA COMO ADIÇÃO A CONCRETOS**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.

**[29]** Branco, V. **CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS ASFÁLTICAS COM O USO DE ESCÓRIA DE ACIARIA COMO AGREGADO**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ. 2004.

**[30]** Cardoso, M., D.; **RECICLAGEM DE ESCÓRIA DE FORNO PANELA DE ACIARIA ELÉTRICA EM MATERIAL CERÂMICO**. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo-RS. 2009

**[31]** Baltazar, R. **CARACTERIZAÇÃO DO FATOR EXPANSÃO DE UMA ESCÓRIA DE ACIARIA EM DIFERENTES PROCESSOS DE CURA PARA O USO EM PAVIMENTAÇÃO**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG. 2001.

**[32]** Memoll, F.; Guzzon, M. **RECYCLING OF FURNACE BY-PRODUCTS BY INJECTION INTO THE EAF – EXPERIENCE AND PROSPECTS**. Stahl und Eisen $N^0$ 126. Alemanha. 2006.

**[33]** Guzzon, M.; Sahajwalla, V.; Memoli, F.; Pustorino. **THE BEHAVIOUR OF THE SECONDARY METALLURGY SLAG INTO THE EAF. HOW TO CREAT A GOOD FOAMY SLAG WITH THE APROPRIATE BASICITY USING A MIX OF LIME AND RECYCLED LADLE SLAG AS EAF SLAG FORMER**. XXXVIII Steelmaking Seminar – International. Belo Horizonte, MG – 2007.

**[34]** Memoli, F.; Pustorino, M.; Mapelli, C.; Cavallotti, P.; Guzzon, M. **THE APLICATION OF QUASI-CHEMICAL APPROACH FOR THE MANAGEMENT OF THE SLAGS**. XXXIX Steelmaking Seminar – International. Curitiba, PR. 2008.

**[35]** Machado, A. **ESTUDOS COMPARATIVOS DOS MÉTODOS DE ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DA EXPANSIBILIDADE DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000.