



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RECICLO DO RESÍDUO REFRAATÓRIO MgO-C
NO PROCESSO DE REFINO PRIMÁRIO EM UMA ACIARIA ELÉTRICA**

Felipe Righo Kulbieda

Matrícula 00206612

Orientador: Professor Saulo Roca Bragança

Dezembro, 2016

“Dedico este trabalho a meus pais por me dar o incentivo para realização deste projeto e a meus amigos pela compreensão”.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Saulo Roca Bragança

À GERDAU AEB – Charqueadas, pela oportunidade de realizar este trabalho.

RHI Refratários

Harsco Metals & Minerals

Felipe das Dores Machado

Jacques Oliveira Pereira

Marlan Ferreira da Silva

Eduardo Silva Nascimento

Juliano Graziel Serra

Sandro da Silva Machado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos.....	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1	Processo siderúrgico via aciaria elétrica	17
2.2	Forno elétrico a arco	18
2.2.1	Carregamento da sucata e fundentes (carga fria).....	19
2.2.2	Fusão	20
2.2.3	Refino primário	22
2.2.4	Vazamento	31
2.3	Reciclagem de resíduos refratários	32
2.3.1	Reciclagem do resíduo magnésia carbono	33
3	MATERIAIS E METÓDOS	35
3.1	Identificação do resíduo de refratário	35
3.1.1	Post mortem gerado no FEA.....	36
3.1.2	Post mortem gerado no FP.....	36
3.1.3	Armazenamento	37
3.2	Processamento do resíduo	39
3.3	Caracterização do resíduo	40
3.3.1	Análise de fluorescência de raios X.....	40

3.3.2	Determinação do teor de carbono.	41
3.3.3	Granulometria	42
3.4	Teste industrial	43
3.4.1	Análise química.....	45
3.4.2	Análise dos parâmetros de eficiência elétrica	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização do resíduo beneficiado	49
4.2	Testes na indústria	53
4.2.1	Avaliação da composição química da escória.....	53
4.2.2	Avaliação de parâmetros elétricos.	63
5	CONCLUSÕES.....	68
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	70
7	REFERÊNCIAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Histórico dos últimos anos do cenário mundial do aço (1) e (2).	14
Figura 1.2: Geração, complexidade e valor agregado para reciclagem de resíduos refratários (3).	15
Figura 2.1: Desenho esquemático das etapas de processo de aços longos comuns (5).17	
Figura 2.2: Esquemático de um forno elétrico a arco (8).	18
Figura 2.3: Fluxograma das etapas de um forno elétrico a arco.	19
Figura 2.4: Esquemático de carregamento em um FEA e a estratificação da sucata no cestão (10) e (11).	20
Figura 2.5: Esquemático de fusão em um FEA e detalhes do arco elétrico formado (11) e (12).	21
Figura 2.6: Característica do fluxo de calor do arco elétrico mediante a variação de (6).	21
Figura 2.7: Característica do fluxo de calor do arco elétrico mediante a variação de corrente (6).	22
Figura 2.8: Variação das propriedades físicas da escória devido ao aumento da viscosidade efetiva (15).	25
Figura 2.9: Equações de basicidades: binária, ternária e quaternária (15).	26
Figura 2.10: Diagrama de saturação isotérmica (ISD) do MgO em função do FeO, para uma basicidade e temperatura fixa (15).	27
Figura 2.11: Comparativo de dois diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes basicidades ternárias 3 e 2 (15).	28
Figura 2.12: Comparativo de dois diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes temperaturas 1700°C e 1600°C (15).	28

Figura 2.13: Influencia do percentual de FeO, MgO e basicidade na efetividade da espumumação da escória (15).....	29
Figura 2.14: (a) Onda senoidal sem a presença de distorção e (b) onda senoidal somada com harmônica de frequências duas vezes maior (Fonte: http://www.sinus-pq.dei.uminho.pt/).....	30
Figura 2.15: O resultado da distorção harmônica total em três corridas diferentes, separando o período da fusão e refino (17).	30
Figura 2.16: Diferença no valor da THD em função da qualidade da espumação da escória (ruim, média e boa) (18).....	31
Figura 2.17: A esquerda modelo de esgotamento de forno convencional. E a direita modelo esgotamento EBT “ <i>Eccentric botton tapping</i> ”(6).....	32
Figura 2.18: Ciclo simplificado desde a origem até o beneficiamento do resíduo refratário MgO-C. (3) e (21).	34
Figura 3.1: Carcaça do forno elétrico a arco aguardando limpeza e preparação.	36
Figura 3.2: Detalhes da posição dos refratários a esquerda e a direita foto do revestimento de trabalho aguardando manutenção.....	37
Figura 3.3: Área reservada para armazenar o resíduo refratário provindo do FEA e painelas.	38
Figura 3.4: Imagem de satélite da área de resíduo refratário provindo do FEA e painelas. (Fonte: https://www.google.com.br/maps/place/29°56'55.9"S+51°36'43.8"W).	38
Figura 3.5: Fluxograma de beneficiamento do resíduo refratário.	39
Figura 3.6: Resíduo refratário antes e após o beneficiamento.	40
Figura 3.7: Espectrômetro de raios X modelo PW 2600 XRAY SPECTROMETER..	40
Figura 3.8: Equipamento Leco, modelo CS 230.....	42
Figura 3.9: Conjunto de peneiras ASTM.....	42

Figura 3.10: Esquemático de uma corrida.	43
Figura 3.11: Adições de MgO em carga de proporção 1:1 (Exemplo: carga A).	45
Figura 3.12: Adições de MgO em carga de proporção 1:1,5 (Exemplo: carga C).	45
Figura 3.13: Retirada de escória do forno (superior) e amostra aguardando análise (inferior).....	46
Figura 3.14: Diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes faixas de basicidades ternárias, na temperatura de 1600°C, desenvolvido pelo fornecedor RHI Refratários.	47
Figura 3.15: THD ao longo de uma corrida.....	48
Figura 4.1: Boxplot do percentual em massa dos principais óxidos no “Material Fino”, em 13 amostragens.	49
Figura 4.2: Boxplot do percentual em massa dos principais óxidos no “Material Graúdo”, em 7 amostragens.....	50
Figura 4.3: Retido vs. abertura de peneira.	51
Figura 4.4: Material retido na peneira de 25mm a esquerda e a direita finos.....	52
Figura 4.5: Cal dolomítica (10 a 50mm conforme ficha técnica do fornecedor).....	52
Figura 4.6: Boxplot do teor de MgO (% em massa) para duas cargas, em 19 corridas (7 p/ carga A e 12 para carga B).	53
Figura 4.7: Boxplot do teor de Al ₂ O ₃ (% em massa) para duas cargas, em 19 corridas (7 p/ carga A e 12 para carga B).	54
Figura 4.8: Boxplot do teor de MgO (% em massa) para duas cargas, em 17 corridas (5 p/ carga C e 12 para carga D).	55
Figura 4.9: Boxplot do teor de Al ₂ O ₃ (% em massa) para duas cargas, em 17 corridas (5 p/ carga C e 12 para carga D).	55
Figura 4.10: Boxplot do coeficiente de partição de fósforo, em 19 corridas (7 p/ carga A e 12 para carga B).	56

Figura 4.11: Boxplot do coeficiente de partição de fósforo, em 17 corridas (5 p/ carga C e 12 para carga D).	57
Figura 4.12: Influência da basicidade (bas), em relação a capacidade de desfosforação (LP), para duas cargas, total de 16 corridas (25% corridas/carga avaliadas). Obs. Dados para uma temperatura média de 1660°C.	57
Figura 4.13: Diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes faixas de basicidades ternárias (B3 <1,5 gráfico superior e 1,6<B3<1,8 gráfico inferior). Aplicados as cargas A e B (MgO = 1:1)	59
Figura 4.14 Diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes faixas de basicidades ternárias (B3 <1,5 gráfico superior e 1,6<B3<1,8 gráfico inferior). Aplicados as cargas C e D (MgO = 1:5)	60
Figura 4.15: Boxplot do teor de MgO (% em massa), em 5 corridas aplicadas na carga E.....	61
Figura 4.16: Boxplot do teor de Al ₂ O ₃ (% em massa, em 5 corridas aplicadas na carga E.....	62
Figura 4.17: Boxplot do coeficiente de partição de fósforo, em 5 corridas aplicadas na carga E.	63
Figura 4.18: Boxplot da energia acumulada por corrida, em 10 corridas (5 padrão e 5 teste).....	64
Figura 4.19: Boxplot da energia acumulada por corrida, em 8 corridas (4 padrão e 4 teste).....	64
Figura 4.20: Boxplot do Power On por corrida, em 10 corridas (5 padrão e 5 teste)...	65
Figura 4.21: Boxplot do Power On por corrida, em 8 corridas (4 padrão e 4 teste)....	65
Figura 4.22: THD ao longo de duas corridas: padrão (s/ resíduo) e teste (c/ resíduo). 66	
Figura 4.23: THD média durante o refino, em 10 corridas (5 padrão e 5 teste).....	67
Figura 4.24: THD média durante o refino, em 8 corridas (4 padrão e 4 teste).....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo de indicadores do FEA com ou sem o uso do tijolo reciclado apresentados por Conejo (21).	33
Tabela 2: Geração de resíduo refratário estratificado por origem e tipo de refratário..	35
Tabela 3: Composição química dos principais refratários do forno elétrico a arco (Fonte: fornecedor de refratários RHI. Norma certificado: EM ISO12677).	36
Tabela 4: Composição química dos principais refratários da panela de aciaria (Fonte: fornecedor de refratários RHI. Norma certificado: EM ISO12677).	37
Tabela 5: Composição química especificada na ficha técnica RHI e análise de raio X Gerdau. (Fonte: fornecedor de refratários RHI. Norma certificado: EM ISO12677)...	41
Tabela 6: Resumos das cargas analisadas nesse trabalho.	44
Tabela 7: Comparativo de composição química para diferentes resíduos.	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FEA	Forno elétrico a arco.
B2	Basicidade binária.
B3	Basicidade ternária.
THD	Total de distorção harmônica.
ANFIS	Adaptive Neuro Fuzzy Interference System.
EBT	Eccentric Botton Tapping.
FP	Forno panela.
LC	Lingotamento contínuo.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
CDOL	Cál dolomítica.
CCAL	Cál calcítica.
ISO	International Organization for Standardization.
Power On	Tempo de forno com elétrodos energizados.
LP	Coeficiente de partição do fosforo.
R ²	Coeficiente de determinação.

RESUMO

O desenvolvimento tecnológico de forma sustentável é um dos maiores desafios na indústria, em especial na aciaria devido à alta geração de resíduo na produção do aço. Utilizar o resíduo gerado como fonte de matéria-prima reduz o impacto ambiental, ao mesmo tempo é possível se obter ganhos com um custo de produção mais baixo. Este trabalho buscou avaliar uma prática de reuso para o resíduo de refratário magnésia carbono, de forno elétrico a arco e de placas de aciaria, aplicado no processo de refino primário do aço como substituto da cal dolomítica. Resultados na literatura já haviam mostrado a eficiência da prática de reutilizar-se resíduos de refratários com carbono na formação da escória espumante, no entanto, em condições diferentes de qualidade de resíduo e práticas operacionais do presente trabalho. Neste, os resultados desenvolvidos na aciaria mostram uma forma simples de beneficiamento do resíduo, em uma planta composta por um britador de mandíbulas e um conjunto de peneiras vibratórias. O material é adicionado diretamente na carga fria do forno e a sua avaliação é feita através da composição química da escória e parâmetros elétricos no forno. O método de reciclagem mostrou bom potencial, com resultados relevantes de economia de matéria-prima, e deve ser testado em uma escala maior, frente a complexidade do processo.

Palavras chaves: *Reciclagem, tijolo magnésia carbono, beneficiamento, aciaria elétrica, forno a arco elétrico, escória espumante.*

ABSTRACT

Technological development in a sustainable way is one the biggest industry challenges, especially in meltshop due to the high generation of waste in steel production. Using the waste generated as a source of raw material reduces the ecological impact combined with a lower cost of production. This work goal to evaluate a recycling practice for waste of magnesia carbon refractory from electric arc furnace and ladle, applied in the primary refining of steel as alternative for dolomite. Other studies have already shown efficiency practice in the formation of slag foaming, however, in different conditions of waste quality and operational practices. The results of the present work show a simple way of beneficiation the waste in a plant composed of a jaw crusher and vibrating screens. The waste is added directly into scrap charge and its evaluation is done through the chemical composition of slag and electrical parameters in furnace. The recycling method showed a good potential and should be tested in larger scale, according to the complexity of the process.

Keywords: *recycling, magnesia carbon brick, beneficiation, meltshop, electric arc furnace, slag foaming.*

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias é essencial para se garantir a sobrevivência em qualquer meio competitivo. O ramo siderúrgico é um bom exemplo, onde a busca por materiais alternativos aliados a melhorias no processo pode garantir competitividade em cenários de crise. Analisando-se um histórico dos últimos anos do mercado siderúrgico mundial, nota-se que mesmo nos períodos de crise com taxas de crescimento negativas, o investimento em tecnologia se mantém acima da média, inclusive em anos de recessão. Isto pode ser observado na figura 1.1:



Figura 1.1: Histórico dos últimos anos do cenário mundial do aço (1) e (2).

Um dos segmentos que vem ganhando força nesse desenvolvimento é o de tecnologia limpa, apresenta grande potencial de se reduzir o custo de produção, com ganhos ambientais. O estudo publicado pelo Instituto Aço Brasil (outubro de 2016) mostra que uma das principais ações adotadas pelo setor, é o desenvolvimento de novas formas de reciclagem no próprio processo. Essa condição está associada à alta quantidade de resíduos e coprodutos gerados na produção do aço bruto, em

média de 600kg/t, frente a outros segmentos industriais. Portanto, a pesquisa em alternativas para estes resíduos deixa de ser uma questão apenas ambiental e passa a ter uma parcela maior no custo final do produto. Atualmente, uma usina siderúrgica semi-integrada tem uma geração média de 100 toneladas mês de resíduo refratário. O potencial de reciclagem desse material pode ser em aplicações menos nobres devido às alterações sofridas em serviço. Por outro lado, o post-mortem pode ser usado como fonte de matéria-prima, tornando-se uma opção interessante devido à diversidade de características físico-químicas, muitas delas iguais ou semelhantes aos insumos utilizados no processo de refino do aço (2). Na figura 1.2 é possível se verificar o percentual de geração, nível de complexidade e o valor agregado dos refratários reciclados. Os resíduos de refratários magnésia carbono (MgO-C), alumina carbeto de silício carbono (Al-SiC-C) e magnesianos (MgO) são gerados em maior quantidade.

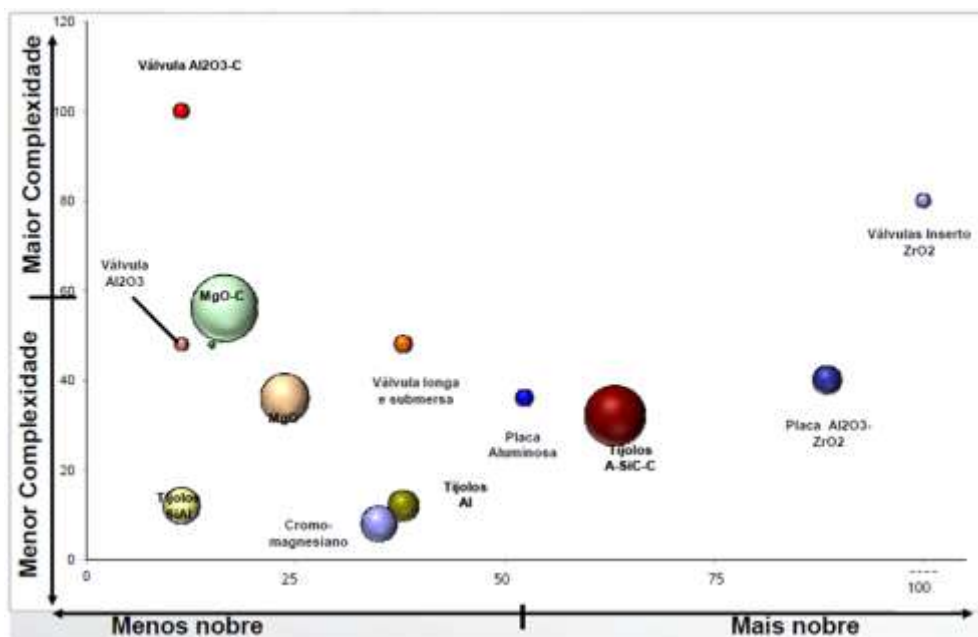


Figura 1.2: Geração, complexidade e valor agregado para reciclagem de resíduos refratários (3).

No caso do resíduo à base de óxido de magnésio existe uma série de estudos referente a sua reciclagem no próprio processo siderúrgico, atuando como insumo

na produção do aço. Vale destacar que o custo de beneficiamento deve ser compatível com a matéria-prima virgem (4).

Neste trabalho está apresentado um estudo conduzido em uma usina siderúrgica semi-integrada. Na qual se estuda uma maneira eficiente para reaproveitar o resíduo refratário, magnésia carbono, no próprio processo de origem.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de reciclo do resíduo originado na troca do revestimento de trabalho, magnésia carbono, de panelas e de forno elétrico a arco da aciaria Gerdau Charqueadas. Este material foi aplicado no processo de refino primário do aço na própria usina, como fonte de óxido de magnésio, substituindo parcialmente a cal dolomítica usado no processo de formação de escória.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Investigação da geração e caracterização do resíduo.
2. Propor uma metodologia para se beneficiar o resíduo.
3. Avaliação do desempenho como fonte de matéria-prima no processo de refino primário do aço.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo siderúrgico via aciaria elétrica

A qualidade do aço produzido será determinante na seleção da matéria-prima aplicada, sucata metálica e/ou ferro gusa. Após estratificação por qualidade e peso, a matéria-prima é carregada em um forno elétrico a arco por meio de um cestão. Este carregamento pode ocorrer em mais de uma etapa devido às diferenças de densidade da sucata em estado sólido e pelo volume de trabalho disponível no forno. Na etapa do forno elétrico ocorre a fusão da matéria-prima e o refino primário do aço, com o aço líquido em uma condição oxidante, ou seja, com um alto teor de oxigênio ativo, proporcionando reações fundamentais para eliminar determinados elementos do aço como o fósforo. Este processo está explicado em detalhes no tópico 2.2 (Forno elétrico a arco). Após, o aço líquido é vazado em uma panela responsável pelo transporte para o refino secundário, denominada Forno Panela. Esta etapa trabalha em uma condição redutora, responsável por eliminar determinados elementos, como o enxofre. Nesta etapa, também são realizadas adições de ferro-liga na panela para correção da composição química. Na última etapa do processo, tem-se o lingotamento contínuo, gerando o tarugo como produto final (5).



Figura 2.1: Desenho esquemático das etapas de processo de aços longos comuns (5).

2.2 Forno elétrico a arco

O forno elétrico a arco foi patenteado pelo Sr. William Siemens em 1878. Tomando propulsões maiores após a Segunda Guerra Mundial, devido à alta demanda pelo aço na reconstrução de uma Europa sucateada pela guerra e devido a menor necessidade de capital frente às usinas integradas (6).

Dentre algumas vantagens que o FEA proporciona estão à alta eficiência energética, aquecimento independente de reações químicas, não precisa trabalhar com carga líquida e versatilidade na escala de produção (7).

Os componentes que constituem um FEA estão apresentados na figura 2.2.

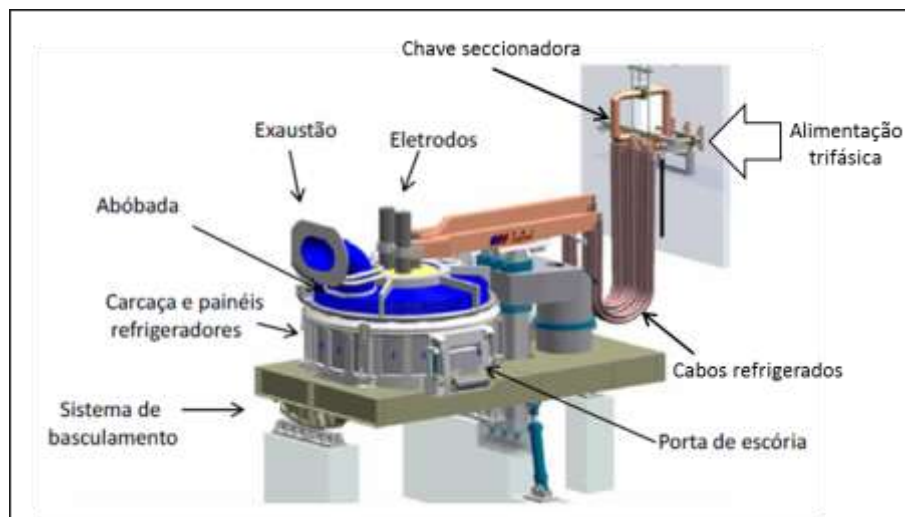


Figura 2.2: Esquemático de um forno elétrico a arco (8).

O equipamento é composto basicamente por uma carcaça metálica revestida por um material refratário e painéis refrigerados devido à alta temperatura do processo. A carcaça é coberta pela abóboda, através da qual descem eletrodos de grafita, atuando como condutores de eletricidade responsáveis pela formação do arco elétrico, fornecendo energia para sucata, objetivando-se a fusão da matéria-prima. De acordo com Figueira (2007), a máxima tensão de trabalho em um forno elétrico trifásico de corrente alternada é de 1200V, decorrente do limite de isolamento dos condutores do sistema elétrico. Esta limitação instigou o

desenvolvimento de métodos alternativos para um maior fornecimento de energia ao processo e, conseqüentemente, maior produtividade. Um exemplo é a energia química ofertada por reações exotérmica durante o processo, sendo catalisadas pela injeção de combustíveis por injetoras posicionadas na carcaça em pontos estratégicos do forno (pontos frios).

As etapas do FEA, entre a chegada da sucata e a entrega do aço líquido, podem ser divididas em:

- A. Carregamento da sucata e fundentes (carga fria);
- B. Fusão;
- C. Refino primário (oxidante);
- D. Vazamento;

O conjunto das quatro etapas (A, B, C e D) é usualmente chamado de corrida no meio siderúrgico. A figura 2.3 apresenta um fluxograma das etapas no processo do FEA.

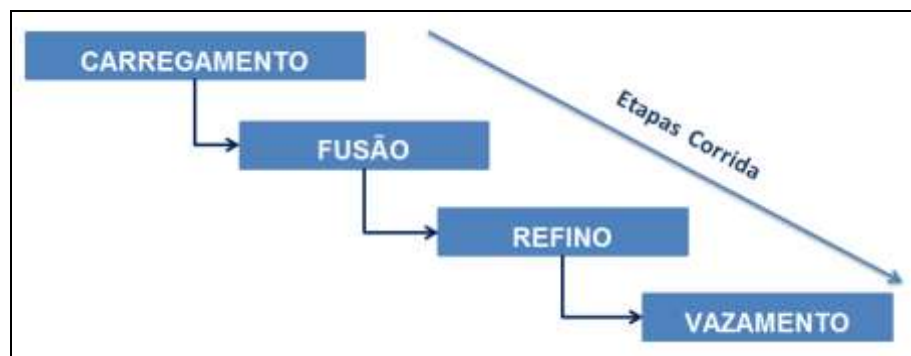


Figura 2.3: Fluxograma das etapas de um forno elétrico a arco.

2.2.1 Carregamento da sucata e fundentes (carga fria)

Primeiramente, a carga metálica e os fundentes são organizados em camadas estratégicas dentro de um recipiente denominado cestão, o qual é responsável por transportar o carregamento da matéria-prima para o FEA. O

conjunto abóboda e eletrodos sofrem um deslocamento lateral, permitindo o posicionamento do cestão concêntrico com a carcaça do forno, onde em poucos segundos pela ação da gravidade ocorre o abastecimento do FEA. A configuração de abastecimento infere diretamente na estratificação da sucata no cestão. Sendo a primeira camada de sucata com baixa densidade, a qual fará o primeiro contato com o fundo do forno (Soleira), de forma a reduzir o choque mecânico devido à alta densidade da segunda camada. A última camada também deve ser de baixa densidade, auxiliando na penetração dos eletrodos, protegendo a abóboda do forno da radiação dos eletrodos e reduzindo a emissão de ruídos (9). Os fundentes são posicionados no contorno do cestão evitando o contato direto com os eletrodos, e consequentemente evitando problemas na formação do arco elétrico devido ao isolamento elétrico (10). A figura 2.4 mostra um esquemático do carregamento de um forno a esquerda e na direita a estratificação da sucata no cestão.

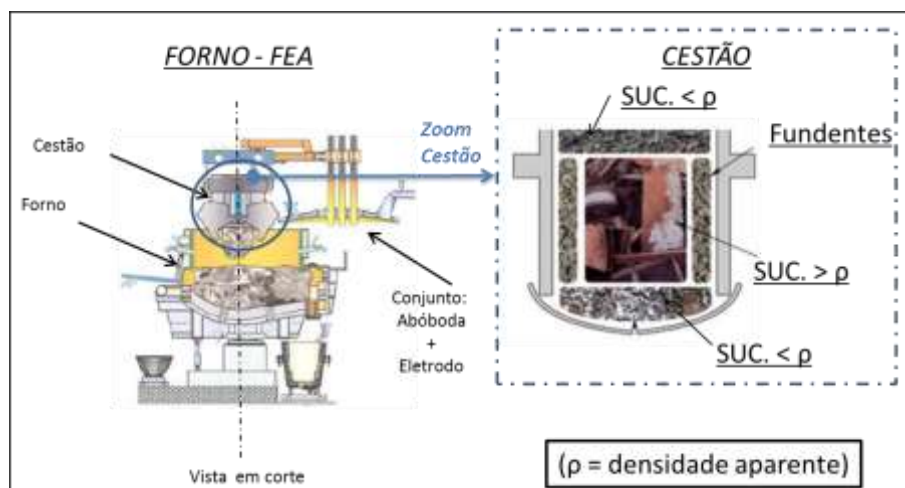


Figura 2.4: Esquemático de carregamento em um FEA e a estratificação da sucata no cestão (10) e (11).

2.2.2 Fusão

Finalizando o carregamento, o cestão é retirado e o conjunto abóboda e eletrodos retornam para posição de origem. Os eletrodos são baixados e aciona-se o arco elétrico. Nos primeiros minutos os eletrodos fundem a carga que está sob eles, o arco elétrico é configurado com uma tensão baixa, criando um arco elétrico curto, direcionado na vertical, preservando a abóboda e a parte superior do forno da radiação. Após alguns minutos a sucata é perfurada e aciona-se o arco elétrico com

uma alta tensão, formando um arco elétrico longo e direcionado na horizontal, o que facilita a fusão da carga fria. Portanto, o comprimento do arco é proporcional à tensão aplicada. A figura 2.5 apresenta as duas etapas básicas do arco elétrico durante a fusão.

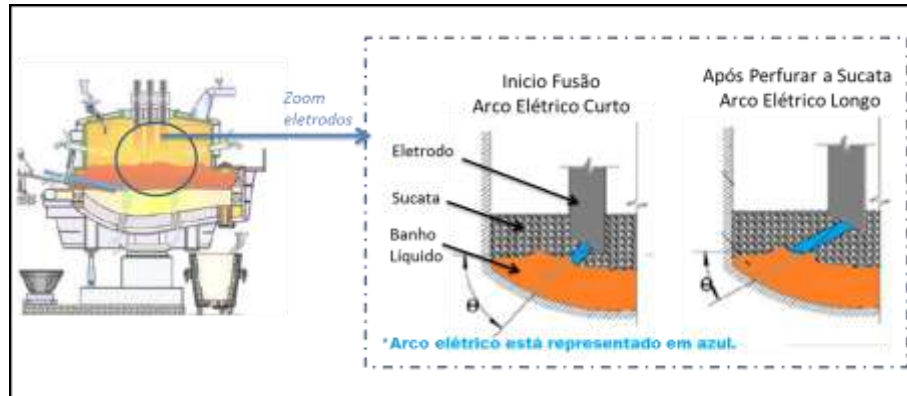


Figura 2.5: Esquemático de fusão em um FEA e detalhes do arco elétrico formado (11) e (12).

O fluxo de corrente aplicado define a seção transversal do arco, quanto maior a corrente, maior é a seção. A figura 2.6 ilustra os vetores com a direção preferencial do arco elétrico para fornos de corrente alternada. Esse se orienta de acordo com as forças magnéticas ($F = \text{Corrente} \times \text{indução magnética}$). A energia por volume do arco é estimada pela seção e comprimento do arco.

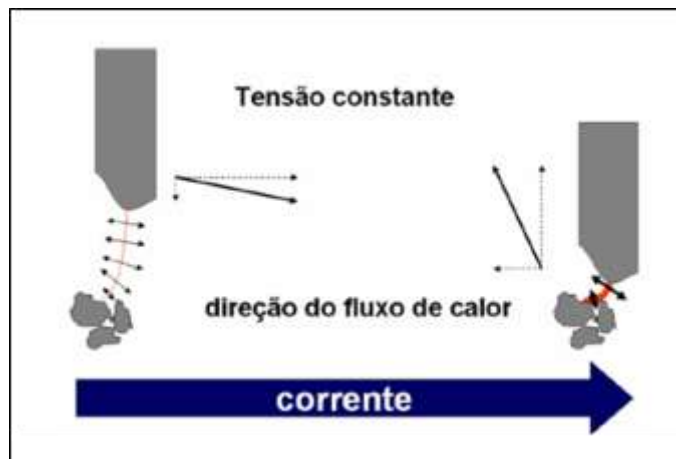


Figura 2.6: Característica do fluxo de calor do arco elétrico mediante a variação de corrente (6).

Os injetores de gases e queimadores atuam em paralelo com o arco elétrico, contribuindo com energia química ao sistema. Os queimadores realizam a combustão dos gases gerados no interior do forno, durante o refino do aço, oxidação de componentes da carga e dos combustíveis adicionado ao forno (9). A figura 2.7 esquematiza em uma vista de topo do forno elétrico a arco o posicionamento dos queimadores em três pontos frios.

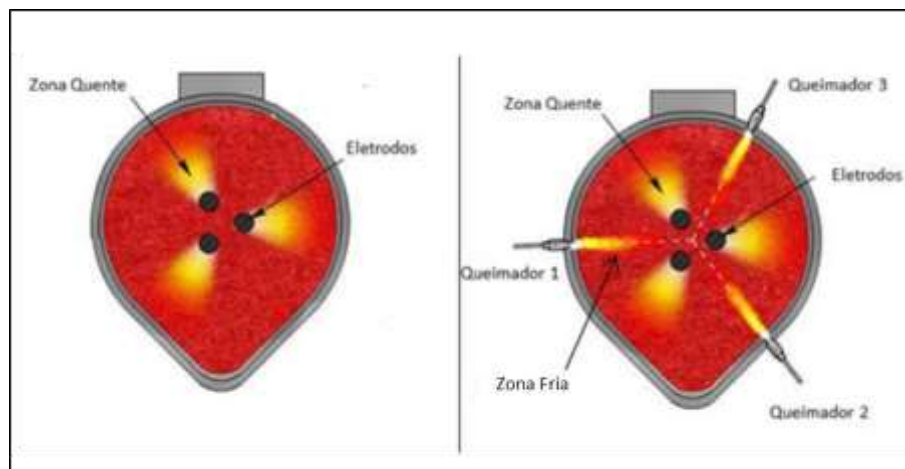


Figura 2.7: Característica do fluxo de calor do arco elétrico mediante a variação de corrente (6).

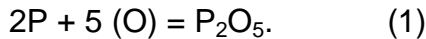
O final da fusão ocorre quando toda ou praticamente toda sucata carregada no forno é fundida. Neste momento, inicia-se o refino primário, com as etapas de descarburização e desfosforização (7).

2.2.3 Refino primário

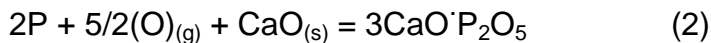
Durante a etapa do refino primário ocorre a remoção de elementos do aço líquido, para a escória pré-formada pelos fundentes adicionados na carga. Esta remoção ocorre por reações de oxidação. A retenção dos elementos tais como o fósforo, silício e alumínio na escória é uma função da temperatura, basicidade e teores de FeO na escória. Portanto, é importante garantir uma estabilidade da escória para evitar a redução desses elementos ao aço líquido. A retirada parcial da escória formada durante o refino também é uma prática adotada. O teor de fósforo

no aço é de extrema importância para garantir uma boa qualidade no produto final, justificando a importância da etapa de refino (13).

O processo de retirada de fósforo (desfosforação) ocorre na interface metal-escória e baseia-se na oxidação do fósforo e retenção simultânea no composto: $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. A reação de oxidação do fósforo (1):



A atividade do P_2O_5 deve ser muito baixa para que ocorra a desfosforação, logo a redução da atividade é realizada pela formação de um composto estável com o CaO , dada pela reação (2):



Para mensurar a eficiência do processo de desfosforação é possível realizar a razão de partição do fósforo (LP), a qual se faz a razão do $[\% \text{P}_2\text{O}_5]$ formado na escória pelo fósforo presente no aço ($\% \text{P}$) no final do refino, dada pela equação (3):

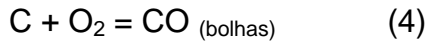
$$\text{LP} = \frac{[\% \text{P}_2\text{O}_5]}{(\% \text{P})} \quad (3)$$

Desta forma é possível mensurar a qualidade do refino, quanto à remoção de fósforo do aço.

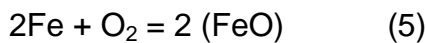
Outro ponto determinante para uma boa escória está na absorção da irradiação do arco elétrico. A barreira de carga fria formada anteriormente não está presente, deixando vulnerável o revestimento refratário e os painéis do forno. Além desta proteção, ocorre uma melhora na eficiência térmica do processo, pois a escória absorve o calor do arco, sendo posteriormente transferido para o aço líquido. Uma escória que atenda as características de operação citadas anteriormente é conhecida como “escória espumante”, detalhado no item: “2.2.3.1 Escória espumante”. A avaliação desse processo pode ocorrer pela estabilidade do arco elétrico, mensurado pela distorção harmônica total, detalhado no item: “2.2.3.2 Distorção harmônica total”.

2.2.3.1 Escória espumante

A escória espumante inicia pela injeção de oxigênio no aço líquido, ocorrendo a reação 4:



Após oxidação do carbono presente no aço líquido inicia a reação 5:



O FeO formado é retido na escória juntamente com os demais elementos oxidados (SiO_2 , Al_2O_3 , etc) e com os fundentes adicionados na carga (MgO e CaO). Nesta escória é injetado carbono, ocorrendo a reação com o FeO, produzindo bolhas de CO devido à redução do FeO, de acordo com a reação 6.



Em uma última etapa se faz uso da injeção de carbono e oxigênio de forma a acelerar a formação de bolhas de CO.

O tempo médio de percurso do CO na escória é usado para determinar a qualidade da “espumação”, este fenômeno é definido como índice de espumação. Este leva em consideração a altura da escória e a velocidade superficial do gás. Porém, o índice de formação de espuma passa ser constante após uma determinada velocidade de gás, revelando que o índice de espumação é função das propriedades físicas da escória como viscosidade, tensão superficial e densidade (14).

Uma baixa tensão superficial e um aumento da viscosidade na escória fundida melhoram a espumação, porém a presença de partículas suspensas (segunda fase) causam um efeito muito maior. As partículas são locais de nucleação de pequenas bolhas ideais para espumação. Conhecendo a quantidade de partículas de segunda fase e a viscosidade da escória líquida é possível determinar a viscosidade efetiva. Portanto, para uma boa espumação, a escória deve conter um

percentual específico de sólidos, objetivando uma escória “cremosa”, e não em excesso, pois uma escória muito dura não ira espumar (15). Na figura 2.8 é apresentada a influência da viscosidade da escória sobre o índice de espumação, onde o ponto ótimo está na transição da escória cremosa para dura.

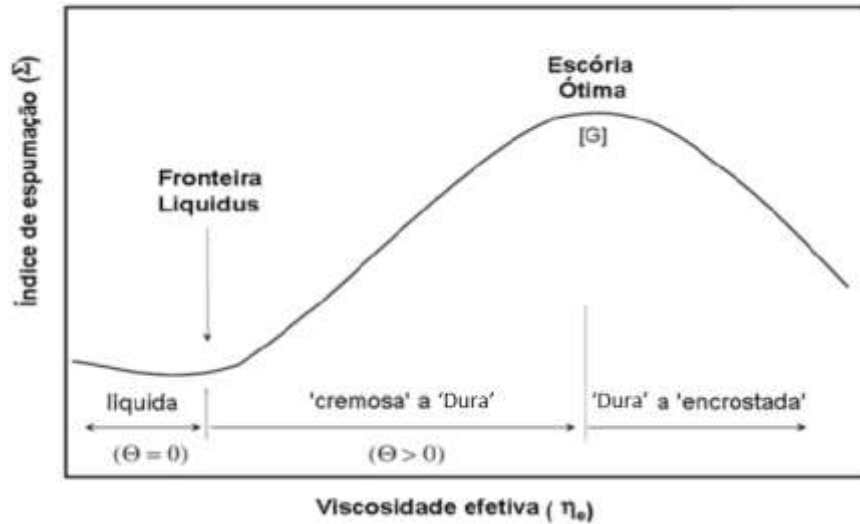


Figura 2.8: Variação das propriedades físicas da escória devido ao aumento da viscosidade efetiva (15).

A influência da composição química presentes na escória pode ser dividida em óxidos refratários e fluxantes, aumentando e reduzindo a viscosidade da escória, respectivamente. O CaO e MgO são óxidos refratários, e a adição destes aumentam a viscosidade da escória. Os óxidos fluxantes como SiO₂ e Al₂O₃ resultam numa fluidez da escória. O equacionamento desses óxidos pode ser apresentado pela basicidade da escória na figura 2.9 (15):

$$B2 = \text{CaO}/\text{SiO}_2;$$
$$B3 = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3);$$
$$B4 = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3);$$

Figura 2.9: Equações de basicidades: binária, ternária e quaternária (15).

A quantidade de FeO presente na escória é fundamental para uma boa espumação, formação de bolhas de CO pela redução do FeO e faz grande influência na viscosidade da escória.

A saturação de MgO na escória garante um aumento no índice de espumação devido a quantidade de partículas sólidas no meio, formando pontos de nucleação de bolhas de CO. A saturação protege o refratário de trabalho, normalmente composto por MgO-C, o qual pode apresentar altas taxas de corrosão em caso de escória não saturada (16).

Pretorius (1998) fez uso do diagrama quaternário CaO-MgO-SiO₂-FeO, compondo os principais óxidos da escória, para obter uma relação de saturação de MgO em função do FeO em determinadas basicidades e temperaturas. Originou-se diagrama de saturação isotérmico, conforme figura 2.10. A área líquida é formada pelos pontos C, A e B. O ponto de dupla saturação está no ponto A. Pretorius, sugeriu uma região de trabalho ótima para o índice de espumação, delimitada pela linha pontilhada e pelas linhas de saturação de MgO e CaO.

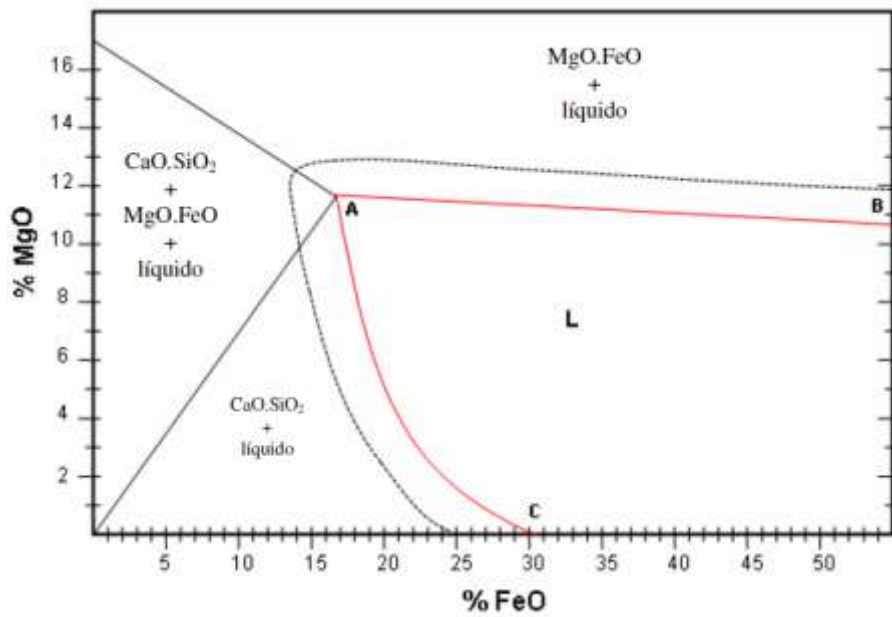


Figura 2.10: Diagrama de saturação isotérmica (ISD) do MgO em função do FeO, para uma basicidade e temperatura fixa (15).

O efeito da alumina na solubilidade do MgO na escória foi corrigido convertendo a basicidade binária (B2) em uma basicidade ternária (B3), gerando um fator de correção para recalculer a saturação de MgO em função do teor de alumina. A figura 2.11 mostra a influência de duas diferentes basicidades ternárias. O diagrama ISD à esquerda é calculado para uma basicidade ternária de três, delimita a sua área líquidos pelas letras A, B e C. Comparando com o diagrama à direita com uma basicidade ternária menor ($B3 = 2$), é a notável o aumento da área líquida no diagrama, alterando diretamente os pontos de saturação de MgO (15).

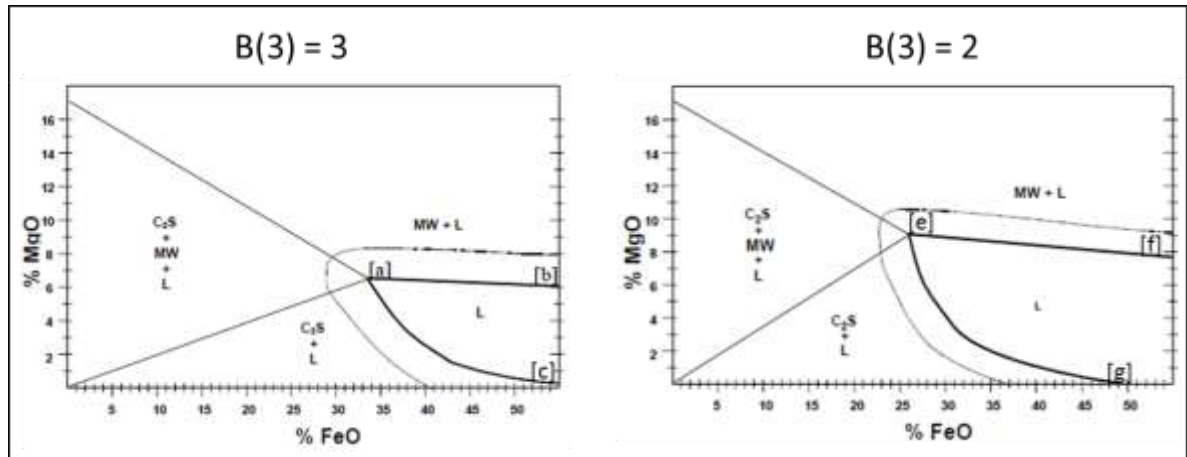


Figura 2.11: Comparativo de dois diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes basicidades ternárias 3 e 2 (15).

O efeito da temperatura foi calculado pelo diagrama ternário CaO-MgO-FeO, onde 100°C de variação produz deslocamentos de saturação de MgO na escória de 1,75%. A figura 2.12 mostra a influência de diferentes temperaturas no ponto de saturação do MgO. O acréscimo de temperatura aumenta a região líquida, impactando na saturação de MgO (15).

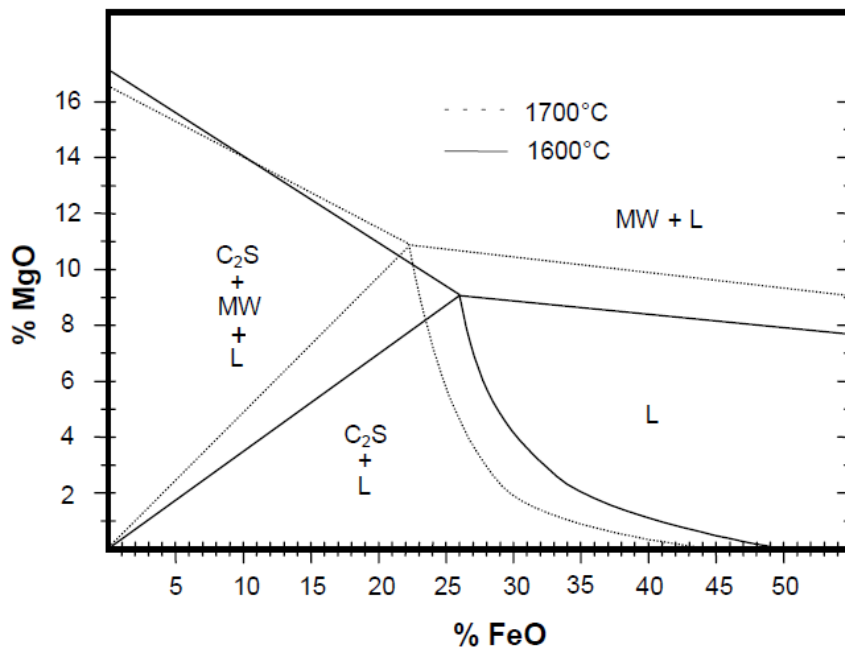


Figura 2.12: Comparativo de dois diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes temperaturas 1700°C e 1600°C (15).

A figura 2.13 mostra a efetividade de espumação para três diferentes condições de escória. É possível constatar que quanto maior a basicidade, menor é o percentual de saturação do MgO e maior o teor de FeO para um máximo de espumação (15):

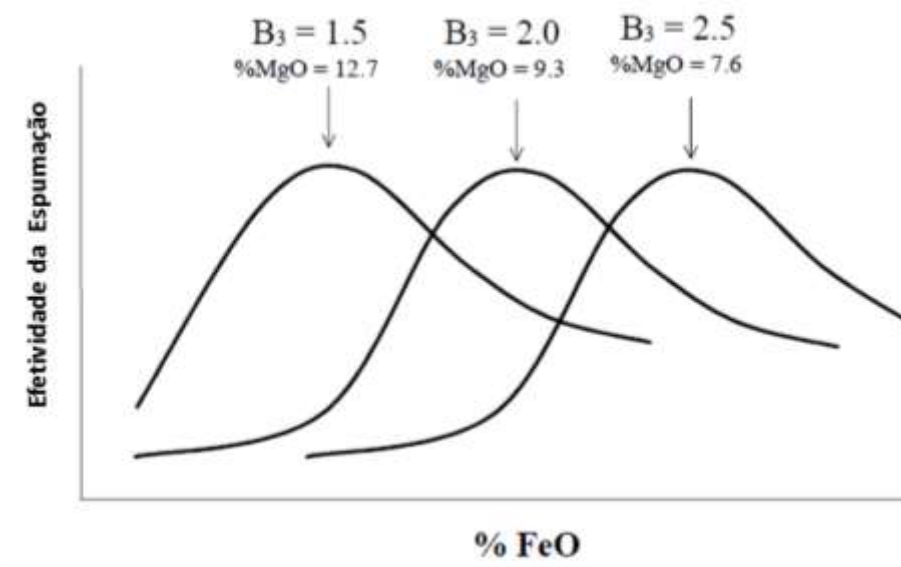


Figura 2.13: Influencia do percentual de FeO, MgO e basicidade na efetividade da espumumação da escória (15).

2.2.3.2 Distorção harmônica total

O arco elétrico em um forno de corrente alternada ocorre por meio de uma corrente elétrica de alta intensidade entre três eletrodos, em meio gasoso ionizado, cada eletrodo funciona como cátodo e ânodo alternadamente. A corrente que circula no sistema será acompanhada de harmônicos devido à presença de cargas não lineares ligadas a rede. As quedas de tensão provocadas pelos harmônicos nas impedâncias das linhas geram distorções nas tensões de alimentação.

A figura 2.14 (a), apresenta a tensão senoidal livre de ruídos e na figura 14 (b) observa-se a presença de uma harmônica duas vezes maior na sua frequência.

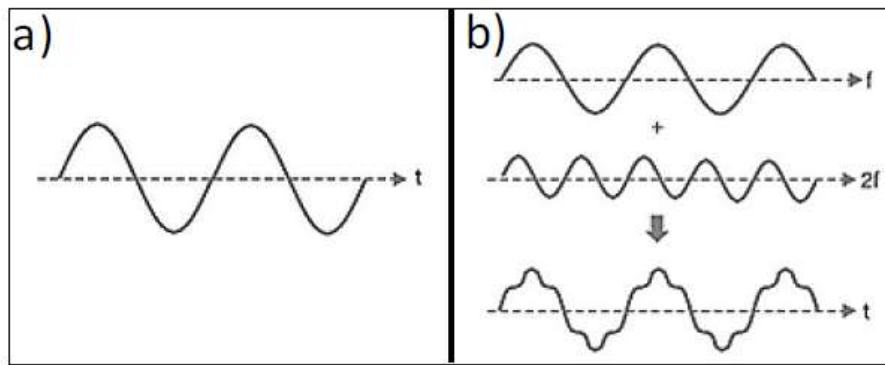


Figura 2.14: (a) Onda senoidal sem a presença de distorção e (b) onda senoidal somada com harmônica de frequências duas vezes maior (Fonte: <http://www.sinus-pq.dei.uminho.pt/>).

As distorções são maiores durante a fusão, devido dificuldades para ignição do arco elétrico em meio à carga fria. No início do refino a estabilidade aumenta significativamente apresentando apenas pequenas flutuações. A soma dos conteúdos dos harmônicos pode ser representada pela distorção harmônica total (THD), exemplificada em três corridas em sequencia na figura 2.15 (17).

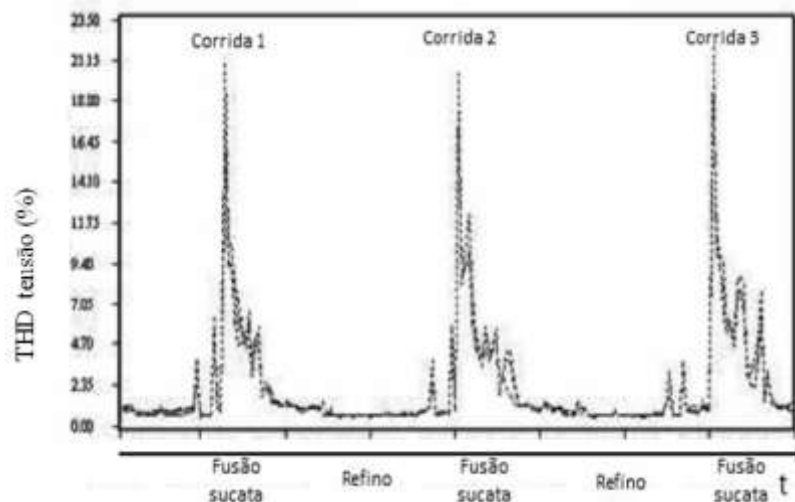


Figura 2.15: O resultado da distorção harmônica total em três corridas diferentes, separando o período da fusão e refino (17).

A qualidade da espumação da escória facilita o caminho feito pela corrente elétrica entre os eletrodos. Dehkordi (2011) apresentou o sistema “adaptive neuro

fuzzy inference system” (ANFIS), que relaciona a variação harmônica total de corrente, tensão, comparando os resultados com a qualidade de espumação da escória (ruim, média e boa). A figura 2.16 mostra a redução no valor da THD devido à qualidade de espumação na escória.

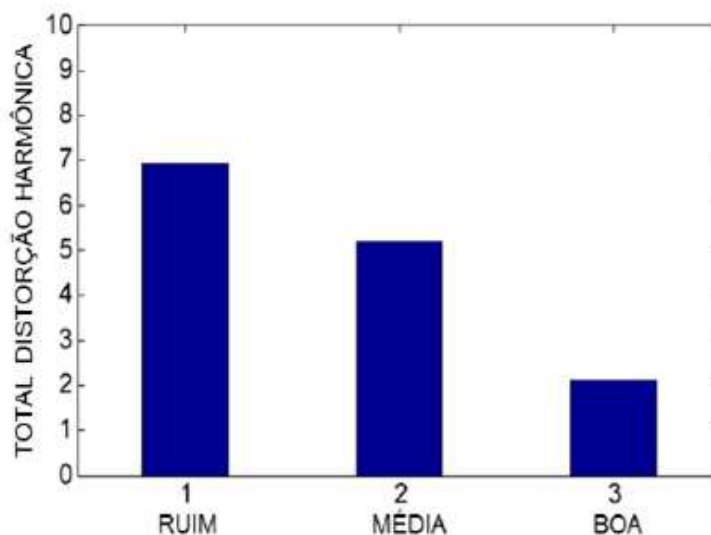


Figura 2.16: Diferença no valor da THD em função da qualidade da espumação da escória (ruim, média e boa) (18).

2.2.4 Vazamento

O final do refino primário é determinado quando se atinge a composição química desejada e a temperatura ideal de vazamento. Um canal de vazamento possibilita a retirada do aço com um mínimo de escória possível, esta quantidade vai depender do tipo de configuração de forno. Este canal é aberto e o forno inclina de modo a vazar o aço para uma panela. Adições de ferro ligas são calculadas a partir da última prova de composição química do aço, objetivando o alvo da qualidade do aço a ser produzida. Desoxidantes como alumínio ou silício são adicionados, para reduzir o teor de oxigênio. Produzindo uma nova escória na panela, a qual irá trabalhar em meio redutor. A necessidade de ter uma nova escória na panela justifica o cuidado na passagem de escória durante o vazamento. A figura 2.17 exemplifica a etapa de vazamento em duas configurações de forno. À esquerda, o

forno com bica convencional, com um baixo desempenho, devido ao alto volume de escória que passa para panela. E à direita, a configuração EBT “*Eccentric botton tapping*”, mostrando maior eficiência na retenção da escória do forno (6).

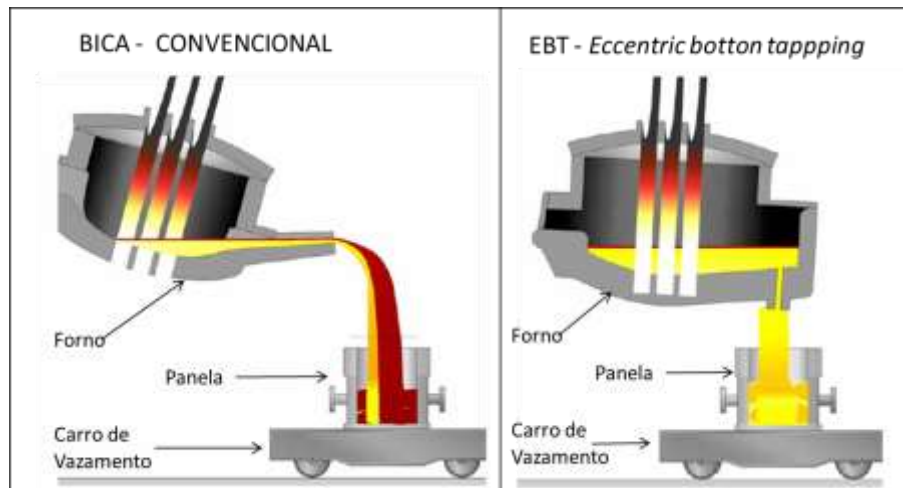


Figura 2.17: A esquerda modelo de esgotamento de forno convencional. E a direita modelo esgotamento EBT “*Eccentric botton tapping*”(6).

2.3 Reciclagem de resíduos refratários

Um projeto refratário deve estar alinhado com as seguintes exigências:

1. Atender os requisitos de transporte e instalação;
2. Resistir às condições de serviço e agregar na qualidade do produto;
3. Ser reciclável e gerar o mínimo de resíduo de descarte;

Justificando a qualificação de profissionais habilitados a conduzir um projeto de engenharia na área de refratários, as pesquisas científicas promovem novas soluções, por exemplo em (19).

O tópico de reciclagem do resíduo do refratário é um assunto recorrente na indústria, pois o custo gerado por aterro em determinados locais é extremamente elevado. Além do compromisso das empresas na busca de alternativas verdes, ou seja, reduzir o impacto ao meio ambiente (4).

2.3.1 Reciclagem do resíduo magnésia carbono

Alternativas de reciclagem do resíduo de refratários MgO-C, originalmente constituído por óxido de magnésio e carbono (20), foram apresentadas por diversos autores. Por exemplo, Kwong (4) e Conejo (21) estudaram o reaproveitamento do tijolo MgO-C adicionando em fornos. Os resultados comprovaram a possibilidade de reciclagem e apresentaram um bom desempenho em indicadores do forno elétrico a arco. (4) e (21). A tabela 1 apresenta alguns resultados obtidos por Conejo:

Tabela 1: Comparativo de indicadores do FEA com ou sem o uso do tijolo reciclado apresentados por Conejo (21).

Média de resultado em escala industrial (70 corridas)			
Indicadores	Padrão (A)	Reciclado (B)	Diferença (B - A)
MgO (%)	7,6	9,5	+1,9
Energia (KWh/t)	613,6	586,9	-26,7
Power On (min/corrída)	61,9	59	-2,9
Cales (t/corrída)	12,5	11,2	-1,3

A figura 2.18 apresenta de forma simplificada quatro etapas do ciclo de trabalho do refratário magnésia carbono desde sua origem até o beneficiamento do resíduo. Em resumo:

1. Extração da matéria-prima ($MgCO_3$);
2. Fabricação do tijolo refratário (grãos eletrofundidos ou sinterizados). (20);
3. Geração do resíduo (revestimento de fornos e painéis de aciaria, etc);
4. Beneficiamento do resíduo (via equipamentos de britagem). (22);

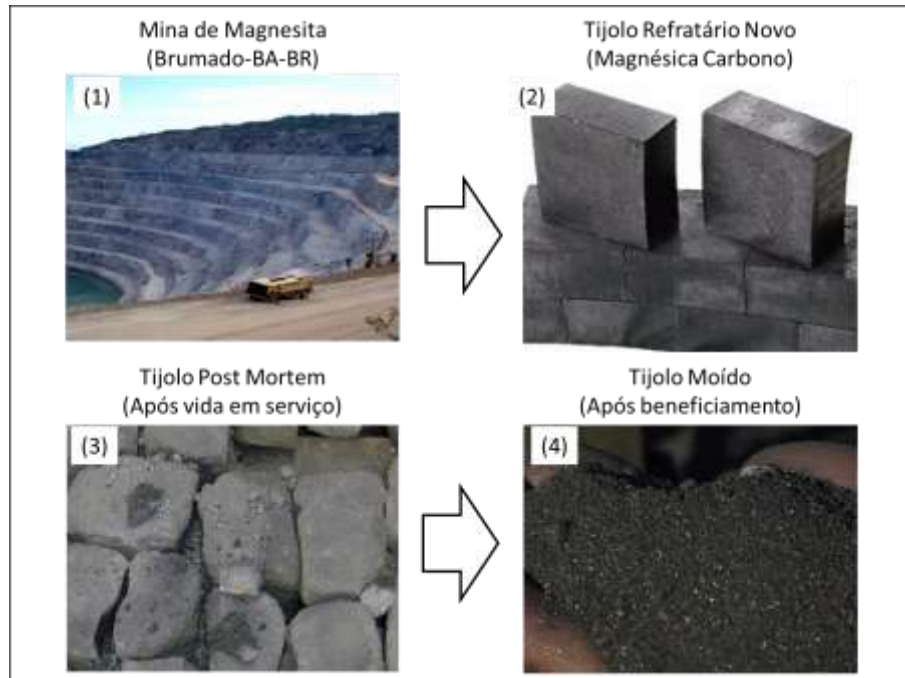


Figura 2.18: Ciclo simplificado desde a origem até o beneficiamento do resíduo refratário MgO-C. (3) e (21).

3 MATERIAIS E METÓDOS

3.1 Identificação do resíduo de refratário

Primeiramente, foi realizada uma análise de todos os resíduos refratários gerados na aciaria, verificando a origem e destino. A partir dessas informações, foi possível investigar o percentual gerado, baseando-se na composição química predominante (óxido de magnésio e alumina). O consumo de refratário no ano de 2015, aciaria Gerdau Charqueadas, foi a base de dados usada para estimar a geração, portanto, há uma certa imprecisão nos dados, o que é inevitável. Porém, esta é a única fonte de controle disponível e para um estudo inicial, espera-se atender as expectativas. A tabela 2 compila estas informações.

Tabela 2: Geração de resíduo refratário estratificado por origem e tipo de refratário.

Logística		Geração		
Origem	Destino	Magnesianos	Aluminosos	Outros
FEA	Aterro 1	95%	4%	1%
FP	Aterro 1	70%	20%	10%
LC	Aterro 2	65%	23%	12%

A geração de resíduo refratário magnésiano é predominante nos três pontos de origem. No entanto, existem diferentes variações no percentual de outros refratários, tornando-se um ponto determinante na escolha do resíduo a ser estudado. Pois, o domínio na composição química é um facilitador na etapa de beneficiamento.

Os resíduos gerados no forno elétrico a arco (FEA) e no forno panela (FP) são aprofundados nos tópicos 3.1.1 (Post mortem gerado no FEA) e 3.1.2 (Post mortem gerado no FP), já que são os que melhor atendem a composição química magnésiana como predominante e possuem um aterro comum. Reforçado também pela literatura base no item 2.3.1 (Reciclagem do resíduo magnésia carbono).

3.1.1 Post mortem gerado no FEA

A tabela 3 apresenta a composição química dos principais refratários que constituem o forno elétrico a arco.

Tabela 3: Composição química dos principais refratários do forno elétrico a arco (Fonte: fornecedor de refratários RHI. Norma certificado: EM ISO12677).

Material	% MgO	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% CaO	% Fe ₂ O ₃	% C
Massa de sola	72,4	0,4	0,8	23	3,4	-
Massa de rampa	71,9	0,5	1,3	21	5,3	-
Tijolo LE	91,2	6,2	0,8	1	0,6	14
Tijolo LM	96,2	0,4	1	1,4	0,8	10
Canal	-	73%	-	-	-	-

Na figura 3.1 é apresentada a carcaça do forno elétrico a arco (FEA), aguardando a retirada do resíduo gerado durante uma campanha de produção.

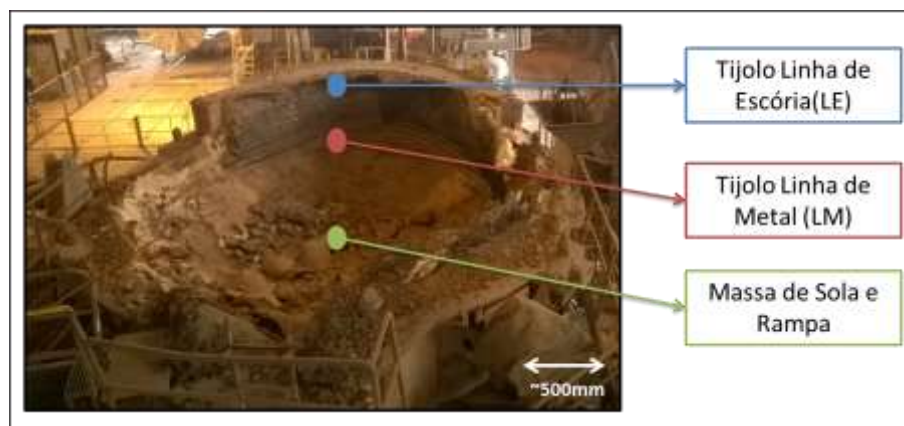


Figura 3.1: Carcaça do forno elétrico a arco aguardando limpeza e preparação.

3.1.2 Post mortem gerado no FP

A tabela 4 apresenta a composição química dos principais refratários que constituem a panela da aciaria.

Tabela 4: Composição química dos principais refratários da panela de aciaria (Fonte: fornecedor de refratários RHI. Norma certificado: EM ISO12677).

Material	% MgO	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% CaO	% Fe ₂ O ₃	% C
Tijolo Sobre Linha	97,1	0,2	0,8	1,1	0,6	10
Tijolo L. de Escória	90,2	7,5	0,5	1	0,6	15
Tijolo L. de Transição	98	0,1	0,4	1,1	0,4	10
Tijolo L. de Metal	97,1	0,2	0,8	1,1	0,6	10
Tijolo de Fundo	8	89	1	-	0,2	7
Plug	-	96	0,1	-	-	-
Sede-valvula	5,5	92	0,1	2,2	0,1	-
Sede-plug	1,5	95,9	0,1	-	-	-

Na figura 3.2 é apresentada em detalhes a panela da aciaria, com desenho da posição dos principais refratários à esquerda e à direita na foto do revestimento de trabalho aguardando a manutenção.

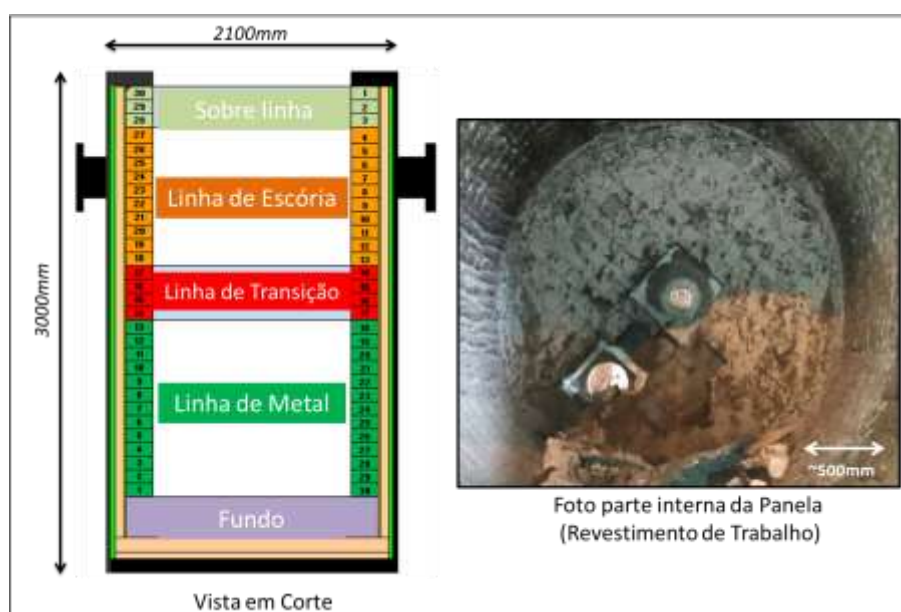


Figura 3.2: Detalhes da posição dos refratários a esquerda e a direita foto do revestimento de trabalho aguardando manutenção.

3.1.3 Armazenamento

O resíduo refratário provindo do FEA e das panelas da aciaria é classificado como resíduo sólido classe II (CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NORMA

ABNT NBR 10.004:2004). O qual aguarda no próprio pátio da usina a sua remoção para um aterro especializado. A figura 3.3, apresenta uma foto do pátio de resíduos.



Figura 3.3: Área reservada para armazenar o resíduo refratário provindo do FEA e painelas.

A geração média no ano de 2015 foi de aproximadamente 750t. A figura 3.4 apresenta uma imagem de satélite da área reservada para armazenamento pré-aterro, estimada em 500m².



Figura 3.4: Imagem de satélite da área de resíduo refratário provindo do FEA e painelas. (Fonte: <https://www.google.com.br/maps/place/29°56'55.9''S+51°36'43.8''W>).

3.2 Processamento do resíduo

O processamento do material ocorreu em uma planta de beneficiamento de escória, disponível na própria usina geradora. O equipamento dispõe de meios mecânicos (britador de mandíbula e peneiras vibratórias) e seleção magnética (tambor eletromagnético). A planta disponibiliza ajustes para ativar e desativar recursos. O resíduo estudado foi processado em uma única rota, gerando dois materiais com diferentes granulometrias, 50% em volume para cada material. A rota de beneficiamento está disposta na figura 3.5.

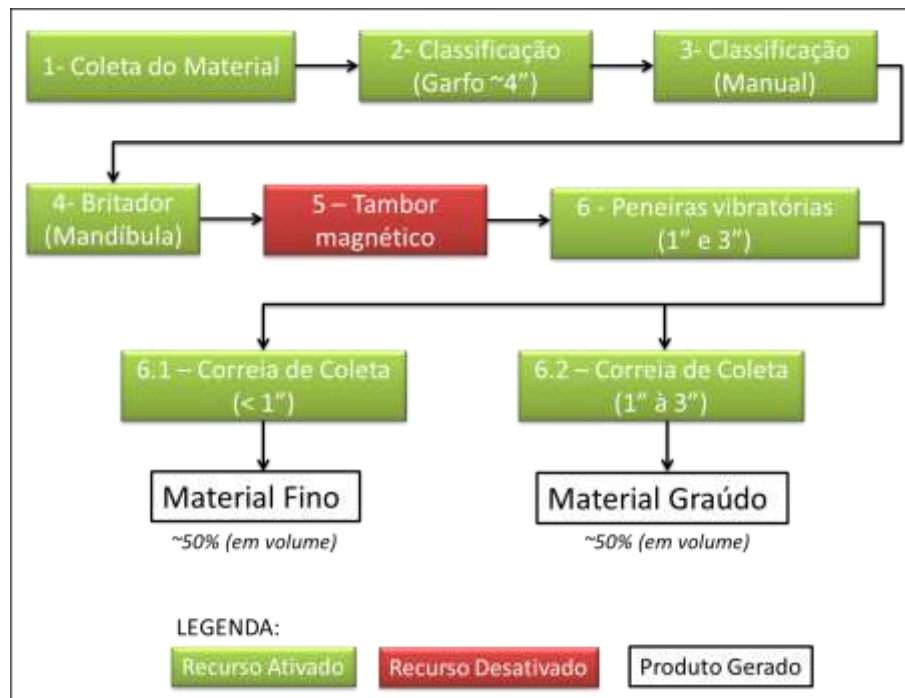


Figura 3.5: Fluxograma de beneficiamento do resíduo refratário.

Os diferentes materiais foram nomeados como: “Material Fino” e “Material Graúdo”, conforme figura 3.6.



Figura 3.6: Resíduo refratário antes e após o beneficiamento.

3.3 Caracterização do resíduo

3.3.1 Análise de fluorescência de raios X

A composição química dos dois resíduos beneficiados após processamento foi analisada pelo espectrômetro de raios X modelo PW 2600 XRAY SPECTROMETER (figura 3.7).



Figura 3.7: Espectrômetro de raios X modelo PW 2600 XRAY SPECTROMETER.

O material é amostrado em bags de 500kg/cada, o qual será aplicado no processo industrial. A amostragem realizada contém inicialmente 5kg de material, coletados sem nenhum método de quarteramento, de forma aleatória. Foram realizados 13 amostragens para o material fino (total 19 bags) e 7 amostragens para o material graúdo (total de 7 bags). Não foi possível seguir uma norma adequada para amostragem em bags, devido a dificuldades operacionais na realização do serviço. Entretanto, o material durante o beneficiamento e ensacamento, sofre uma homogeneização indireta.

O material amostrado no “bag” sofre um quarteramento em laboratório. A amostra separada é moída e posteriormente em forma de briquete para análise no espectrômetro de raios X.

O padrão utilizado é aplicado para análise de escórias. Para se validar a análise foi realizado ensaios com o material de interesse virgem, ou seja, um tijolo refratário novo. Comparando-se o valor da análise com a ficha técnica do fornecedor, percebeu-se uma boa resposta do padrão de escória frente ao material de interesse. A tabela 5 apresenta os resultados da validação.

Tabela 5: Composição química especificada na ficha técnica RHI e análise de raio X Gerdau. (Fonte: fornecedor de refratários RHI. Norma certificado: EM ISO12677).

Padrão RHI		Análise Gerdau	
Ficha de especificação		Raio X (Padrão de Escórias)	
MgO	Al ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
97,1%	0,2%	95,8% (+ / - 0,2)	0,47% (+ / - 0,1)
90,2%	7,5%	86,6% (+ / - 1,7)	9,1% (+ / - 2,5)

3.3.2 Determinação do teor de carbono.

O teor de carbono foi medido nos dois materiais gerados (13 amostras fino e 7 amostras graúdo) após a reação, em um equipamento Leco, modelo CS 230, utilizando um cadinho de zircônia. A análise baseia-se na combustão do carbono

presente na amostra e na dosagem de CO₂ formado, considerando que todo carbono tenha sido convertido nesta forma. A figura 3.8 apresenta o equipamento.



Figura 3.8: Equipamento Leco, modelo CS 230.

3.3.3 Granulometria

A distribuição granulométricas das amostras “Material Fino” foram realizadas pelo seguinte conjunto de peneiras ASTM, de abertura em milímetros (mm): 25; 15,9; 6,35; 3,5. A figura 3.9 apresenta o conjunto de peneiras usadas.



Figura 3.9: Conjunto de peneiras ASTM.

A partir do conjunto de 5 amostras de 5kg/bag foi realizado uma mistura e posteriormente um quarteamento resultando em 2,5kg de amostra. A qual foi realizada o ensaio de granulometria.

As amostras graúdas não foram analisadas devido à indisponibilidade de peneiras apropriadas.

3.4 Teste industrial

O teste industrial consistiu em comparar uma sequência de corridas (corrida = quatro operações básicas do FEA), utilizando o resíduo beneficiado como substituto parcial da cal dolomítica (CDOL) no processo, com uma sequência de corridas utilizando a adição original de “cales” (CDOL e cal). Um acréscimo na adição de cal foi necessário para compensar o valor de CaO provindo da cal dolomítica. Foi limitado o padrão de carga fria e a sequência das corridas comparadas, buscando-se reduzir a influência da carga fria no resultado. O carregamento e fusão do forno são divididos em duas etapas, pois a densidade da sucata inviabiliza o carregamento único. A adição de cales na corrida ocorre durante o carregamento do cestão, sendo o 1º cestão responsável por cerca de 85% do total de cales e quando adicionado 100% da adição de resíduo beneficiado. A figura 3.10 apresenta o esquemático de uma corrida.

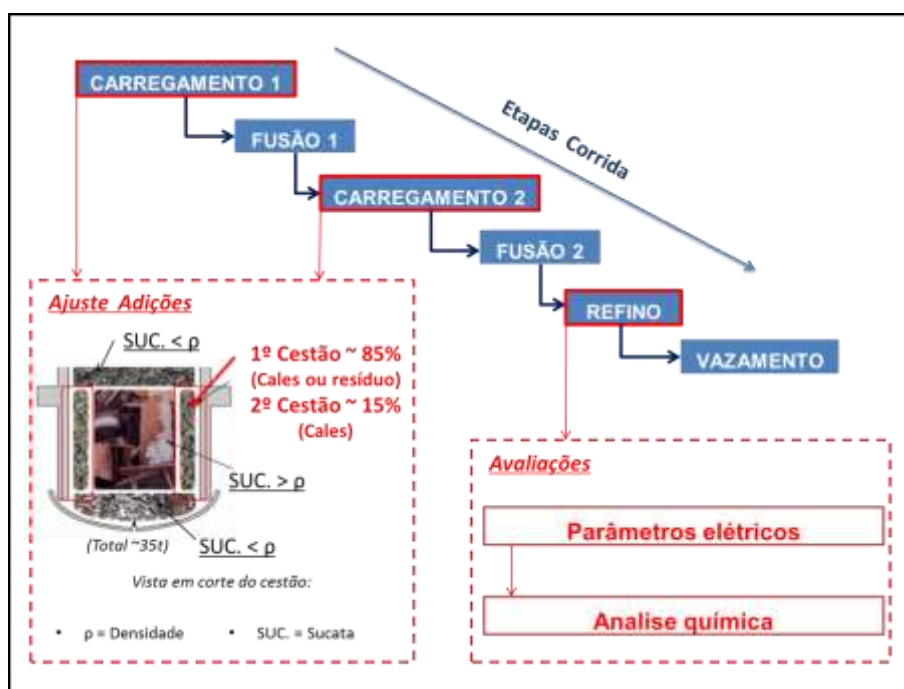


Figura 3.10: Esquemático de uma corrida.

Constam neste trabalho 5 diferentes cargas (A, B, C, D e E). Para cada carga foram separadas corridas teste e padrão. As corridas padrão fazem uma adição convencional de cales e nas corridas teste o material reciclado entra com um peso fixo de cada bag de 500kg. As cargas “A” e “B” atendem uma adição de MgO na mesma proporção (MgO = 1:1). As cargas “C”, “D” e “E” fazem um adicional de 50% na adição de MgO (MgO = 1:1,5). Todas as cargas passaram por uma análise de escórias separadamente. Os parâmetros elétricos foram filtrados pela proporção de MgO adicionada. A tabela 6 compila estas informações e complementa os demais detalhes.

Tabela 6: Resumos das cargas analisadas nesse trabalho.

Carga	Proporção de MgO (padrão:teste)	Nº corridas padrão	Nº corridas teste	Material	*Análise Química	**Análise Elétrica
A	MgO (1 : 1)	3	4	Fino	Sim	Sim
B	MgO (1 : 1)	6	6	Fino	Sim	
C	MgO (1 : 1,5)	3	2	Fino	Sim	Sim
D	MgO (1 : 1,5)	7	5	Fino	Sim	
E	MgO (1 : 1,5)	3	2	Graúdo	Sim	Não

*Análise química: composição química da escória ao final da corrida (pré-vazamento).

**Análise elétrica: avaliação de parâmetros elétricos do forno (energia elétrica acumulada, Power On e THD). Obs. Corridas com tempo de interrupção foram excluídas da análise.

A figura 3.11 exemplifica o método aplicado para a proporção de MgO de 1:1, mostrando os ajustes nas adições de cada insumo. As corridas padrão e teste somam um total de MgO igual, porem com diferentes fontes (resíduo beneficiado ou CDO+CCAL).

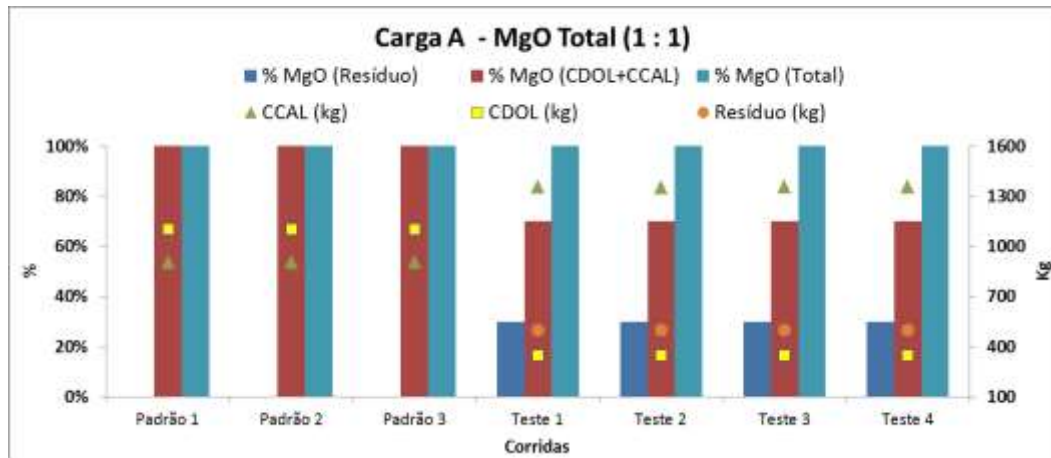


Figura 3.11: Adições de MgO em carga de proporção 1:1 (Exemplo: carga A).

A figura 3.12 exemplifica o método aplicado para a proporção de MgO de 1:1,5, mostrando os ajustes nas adições de cada insumo. As corridas teste somam um total de 50% a mais de MgO em relação as corridas padrão.

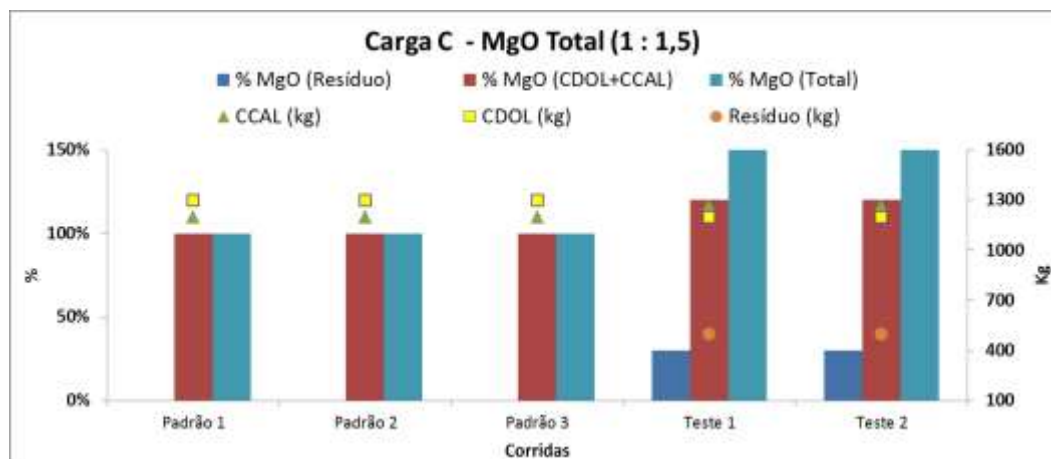


Figura 3.12: Adições de MgO em carga de proporção 1:1,5 (Exemplo: carga C).

3.4.1 Análise química

A amostragem de escória e aço de cada corrida no forno ocorre no momento que antecede o vazamento da corrida, ou seja, no final do refino (Figura 3.13). A

análise de escória segue o mesmo procedimento descrito no item 3.3.1 (Análise de fluorescência de raios X), eliminando a etapa de amostragem em bags.



Figura 3.13: Retirada de escória do forno (superior) e amostra aguardando análise (inferior).

A partir dos resultados foi realizada uma análise estatística (Boxplot) buscando-se entender o comportamento da composição química da escória e a eficiência da desfosforação (LP).

O diagrama de saturação isotérmico (ISD) do MgO em função do FeO também foi aplicado. Este diagrama foi disponibilizado pela empresa RHI Refratários. Ele foi desenvolvido e elaborado conforme Pretorius (1998), mas calculado para um número maior de faixas de basicidade (B3), buscando-se maior precisão. Importante destacar a diferença encontrada na linha (vermelha) de equilíbrio entre fases: Líquido, Magnésia Wustita (MW) e Dissilicato de cálcio (C2S). Esta segue um comportamento diferente do estudo original realizado por Pretorius, contudo, sem prejuízo para este trabalho onde o interesse está nas linhas de saturação de MgO e CaO. A figura 3.14 mostra os diagramas desenvolvidos pela RHI, em 4 diferentes faixas de basicidades para uma temperatura de 1600°C.

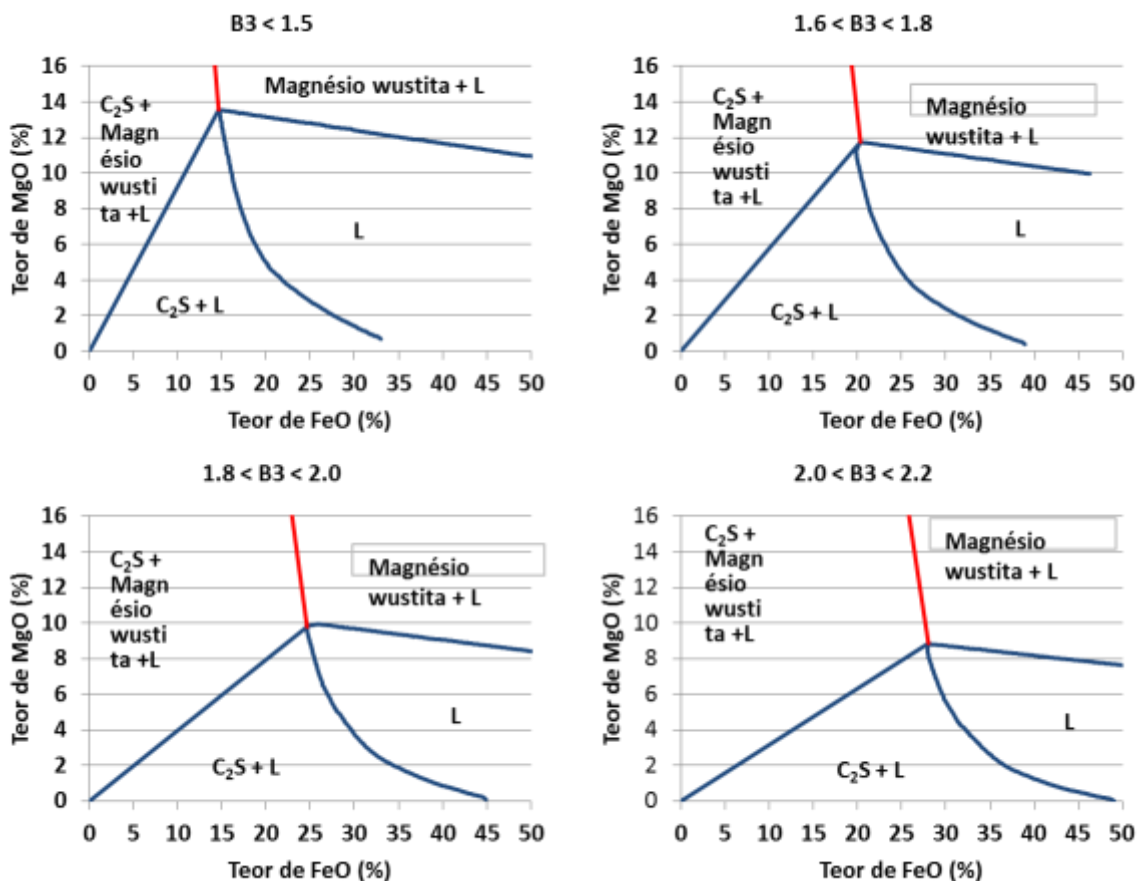


Figura 3.14: Diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes faixas de basicidades ternárias, na temperatura de 1600°C, desenvolvido pelo fornecedor RHI Refratários.

A capacidade de desfosforação também foi avaliada,

3.4.2 Análise dos parâmetros de eficiência elétrica

O parâmetro elétrico de cada corrida realizada foi consultado via o “supervisório de controle de parâmetros do forno” e estão disponíveis no final de cada corrida: energia elétrica acumulada, tempo de forno ligado (Power ON), total de distorção harmonizada em cada fase (THD), etc. Assim, é possível uma avaliação comparativa entre corridas, aplicando-se o resíduo refratário como matéria-prima e comparando-o com as corridas utilizando a fonte regular de cal e cal dolomítica. As corridas com tempo de interrupção acima do normal foram analisadas e excluídas, reduzindo o erro por outras variáveis.

A análise de THD foi realizada apenas no período de refino da corrida, o qual é delimitado pela receita estabelecida em supervisorio. Este procedimento foi adotado devido a grande instabilidade nas etapas de fusão, conforme abordado no item 2.2.3.3 (Distorção harmônica total). A figura 3.15 apresenta a THD ao longo de uma corrida destacando cada fase da corrida (fusões e refino).

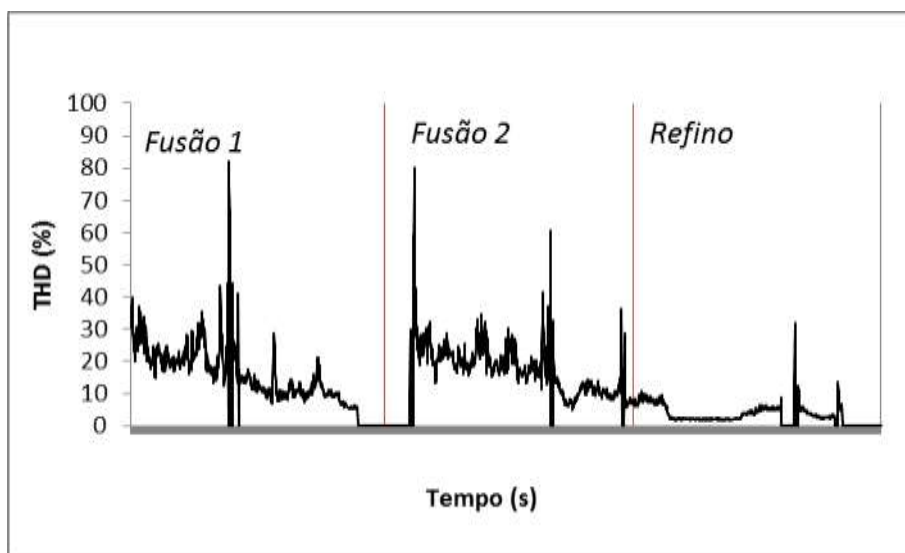


Figura 3.15: THD ao longo de uma corrida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do resíduo beneficiado

Os principais componentes encontrados no material reciclado foram: MgO, Al₂O₃, CaO, FeO e C (Carbono). A figura 4.1 e 4.2 mostra o 'Boxplot' dos principais óxidos no "Material Fino" e no "Material Graúdo", respectivamente.

Em cada teste, considera-se uma composição química média das amostragens de cada bag de 500kg, conforme metodologia item 3.3.1 (Análise de fluorescência de raios X).

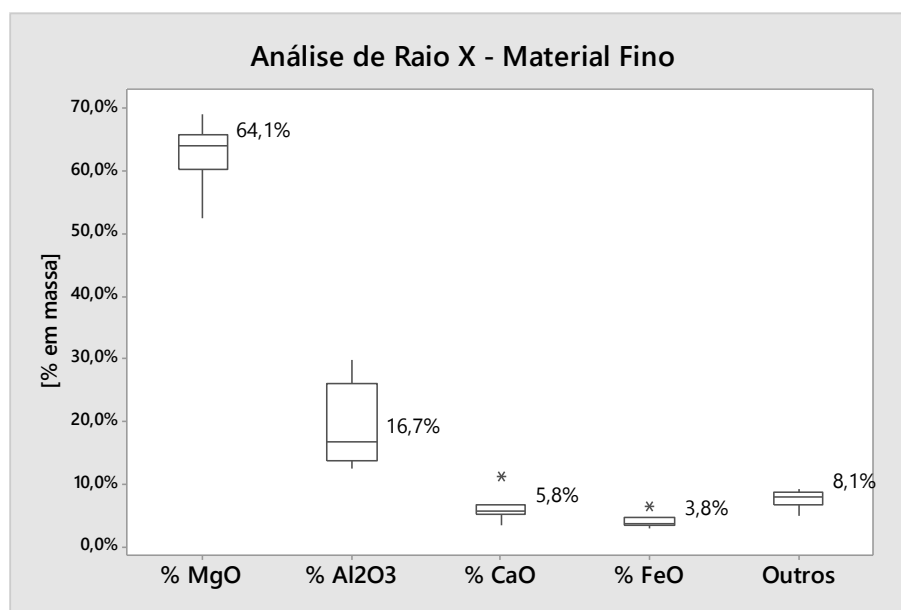


Figura 4.1: Boxplot do percentual em massa dos principais óxidos no "Material Fino", em 13 amostragens.

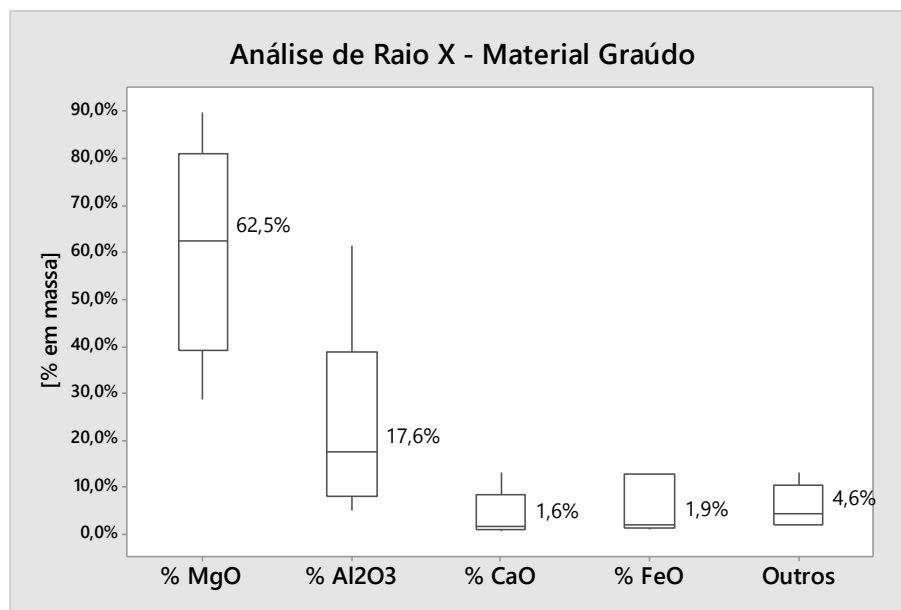


Figura 4.2: Boxplot do percentual em massa dos principais óxidos no “Material Graúdo”, em 7 amostragens.

Os valores médios encontrados nos óxidos predominantes (MgO e Al₂O₃) possuem valores próximos, porém a dispersão encontrada no “Material Graúdo” é muito maior. Possivelmente, isto pode ser relacionado aos diferentes tipos de refratários no material de origem. Logo, apresentam um comportamento diferente frente condições de beneficiamento.

A tabela 7 mostra valores de composição química obtidos na literatura e o valor de mediana encontrado para o material “Fino” e “Graúdo. (4) (21).

Tabela 7: Comparativo de composição química para diferentes resíduos.

Material	%MgO	%Al ₂ O ₃	%CaO	%FeO	%C
Kwong (4)	86,06%	6,07%	1,99%	0,56%	6,61%
Conejo (21)	74,21%	1,61%	2,83%	-	17,2%
“Material Fino”	64,1%	16,7%	5,8%	3,8%	8,0%
“Material Graúdo”	62,5%	17,6%	1,6%	1,9%	6,5%

A diferença no percentual em massa de Al_2O_3 no material beneficiado (Fino e graúdo) é superior a 100% em relação aos materiais referência. Ocorre também um decréscimo no percentual de MgO .

A investigação realizada na origem do resíduo mostrou que os materiais refratários utilizados no fundo da panela e no canal de vazamento do FEA são as maiores fontes de alumina no resíduo.

A distribuição granulométrica foi realizada apenas para o “Material Fino”, devido à falta de peneiras adequadas para o “Material Graúdo”. Entretanto, pela configuração da planta de beneficiamento, sabe-se que o material graúdo possui uma granulometria de uma a três polegadas (1” – 3”).

A figura 4.3 mostra o resultado da distribuição granulométrica. A maior parte do material está na granulometria abaixo de 3,5mm (62,3%). E o retido encontrado na faixa de 25mm apresenta a segunda maior parte. A figura 4.4, mostra o material retido nas granulometrias predominantes.

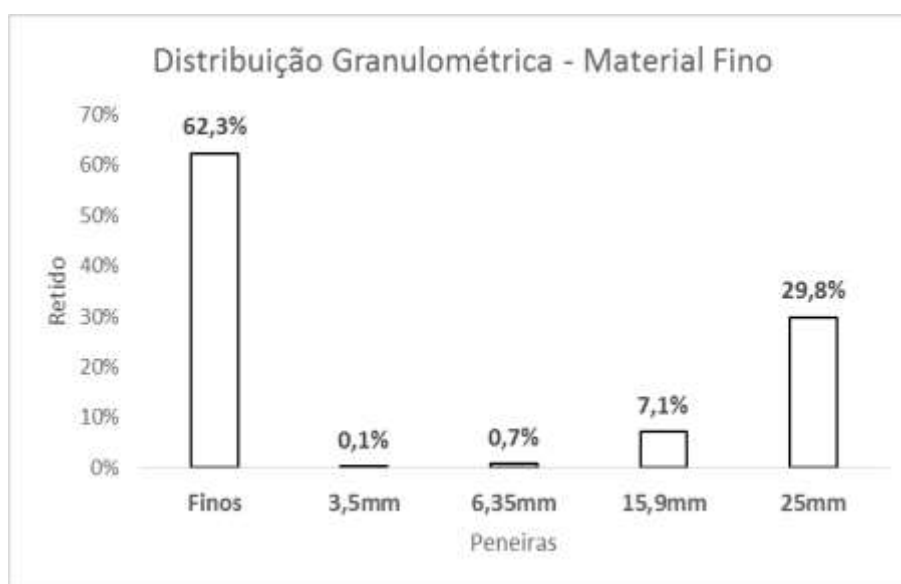


Figura 4.3: Retido vs. abertura de peneira.



Figura 4.4: Material retido na peneira de 25mm a esquerda e a direita finos.

O material fino apresenta uma diferença de granulometria frente aos materiais referência. Uma média de 30% retido na peneira de 25 mm pode prejudicar a desempenho do material. Conejo (21), recomenda uma granulometria menor que 3 mm, garantindo não haver prejuízo ao processo por dissolução incompleta ou perda pela captação de gases. Entretanto, o método de adição no forno aplicado por Conejo é na modalidade contínua, diferente do sistema apresentado neste trabalho.

A figura 4.5, mostra a cal dolomítica substituída em dada proporção pelo resíduo beneficiado.



Figura 4.5: Cal dolomítica (10 a 50mm conforme ficha técnica do fornecedor).

Portanto, considerando a granulometria usual de processo e a adição do material no início da corrida, são fatores positivos para se ter uma dissolução completa.

4.2 Testes na indústria

4.2.1 Avaliação da composição química da escória

Conforme apresentado no item 2.2.3.1 (Escória espumante), a composição química da escória é fundamental para um bom desempenho do processo. Sabe-se que as maiores concentrações de óxidos presentes no material reciclado teste é o óxido de magnésio e alumina. Assim, justifica-se uma análise comparativa da resposta desses óxidos na escória formada com ou sem material reciclado. A figura 4.6 e 4.7 apresenta o percentual em massa de MgO e Al_2O_3 , respectivamente para as cargas A e B (padrão e teste).

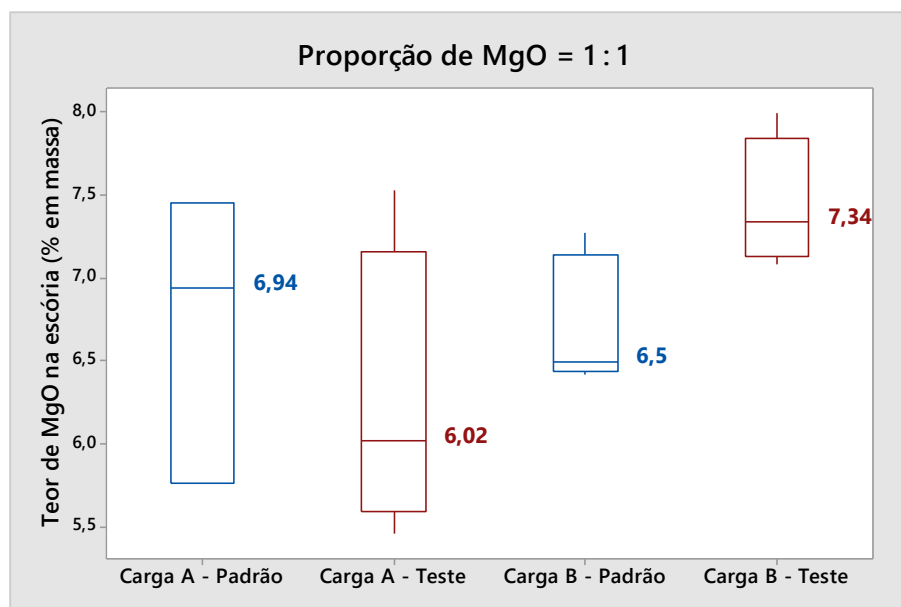


Figura 4.6: Boxplot do teor de MgO (% em massa) para duas cargas, em 19 corridas (7 p/ carga A e 12 para carga B).

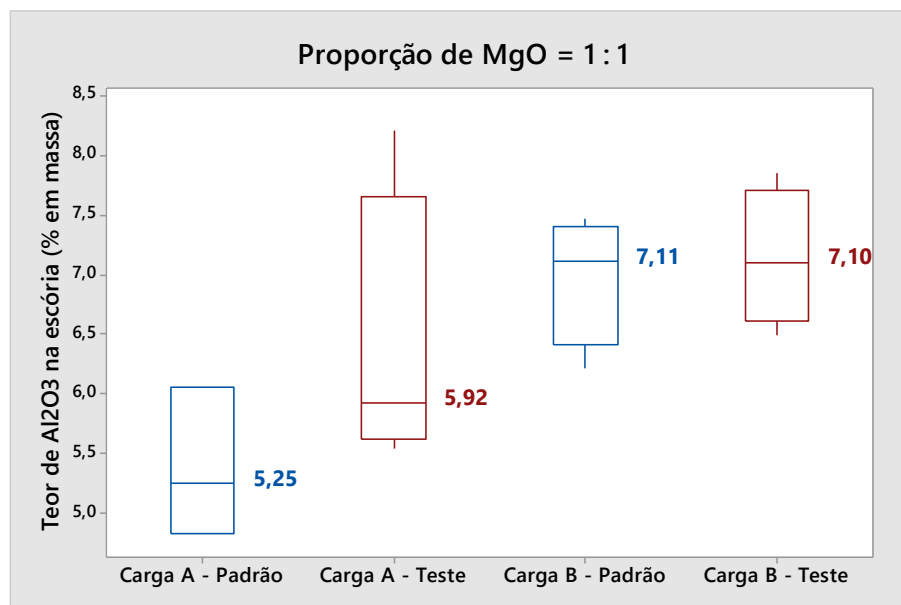


Figura 4.7: Boxplot do teor de Al₂O₃ (% em massa) para duas cargas, em 19 corridas (7 p/ carga A e 12 para carga B).

Em relação ao teor de MgO na figura 4.6, é possível verificar uma dispersão semelhante entre cargas padrão e teste. Na figura 4.7 ocorre uma dispersão maior no teor de alumina na carga “A” e na carga “B” se mantém estável.

As cargas com um adicional de 50% no peso de MgO, apresentaram um salto positivo de MgO conforme previsto (Figura 4.8). A alumina apresentou um comportamento semelhante entre cargas com exceção da carga “Padrão D”, a qual foi abaixo da média (Figura 4.9).

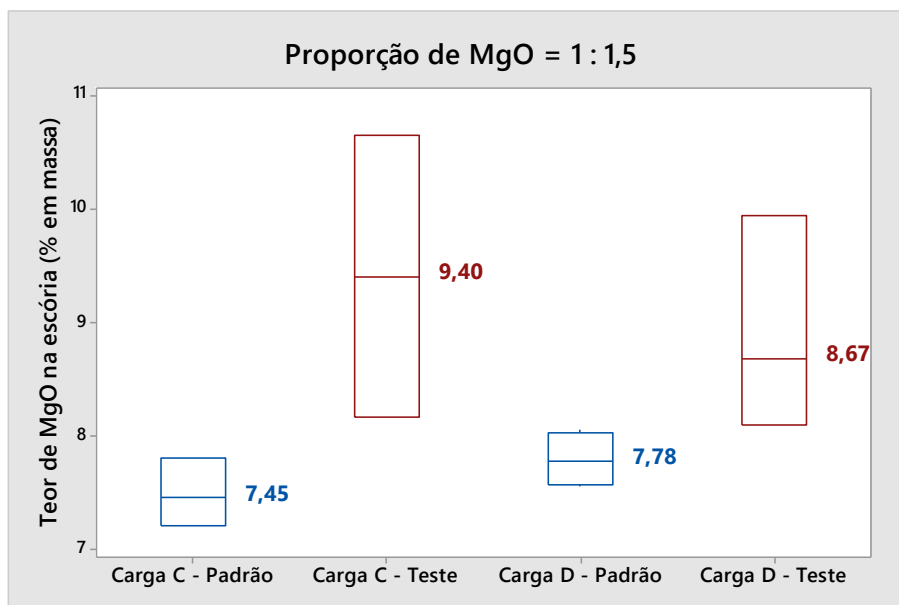


Figura 4.8: Boxplot do teor de MgO (% em massa) para duas cargas, em 17 corridas (5 p/ carga C e 12 para carga D).

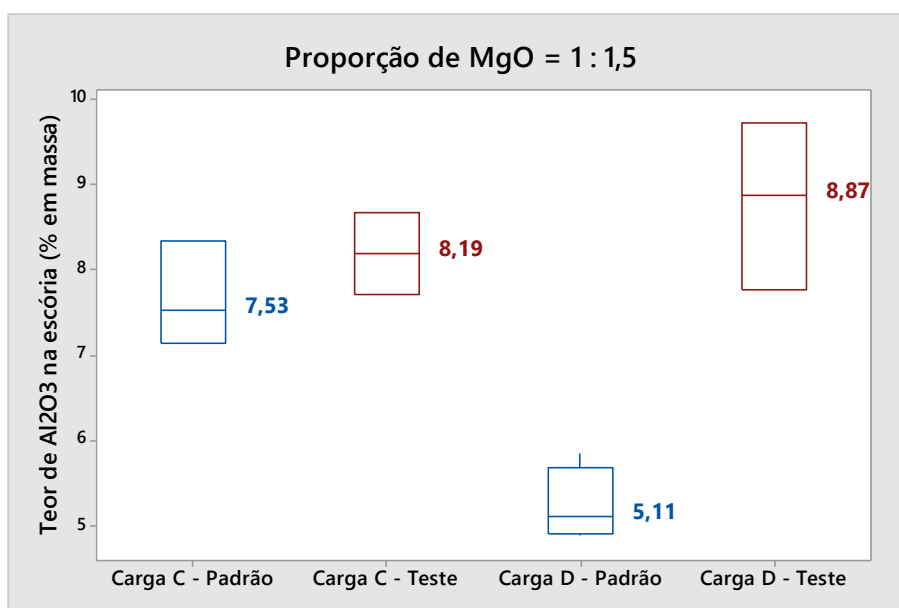


Figura 4.9: Boxplot do teor de Al₂O₃ (% em massa) para duas cargas, em 17 corridas (5 p/ carga C e 12 para carga D).

A capacidade de desfosforação da escória também foi avaliada pelo coeficiente de partição do fósforo ($LP = [P_2O_5]/[P]$), fazendo a relação do fósforo

presente na escória pelo fósforo presente no aço. Portanto, quanto maior o valor LP, mais eficiente será a remoção de fósforo do aço.

As figuras 4.10 e 4.11 apresentam os valores de LP calculados para ambas as proporções de MgO. Na proporção de 1:1, ocorreu uma dispersão semelhante. Na proporção de 1:1,5 nota-se uma redução no LP das cargas testes.

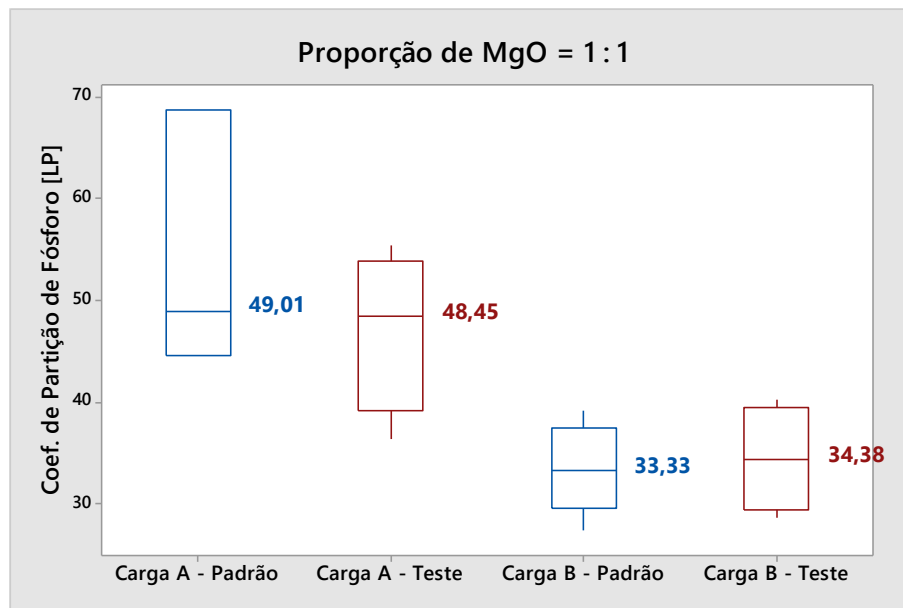


Figura 4.10: Boxplot do coeficiente de partição de fósforo, em 19 corridas (7 p/ carga A e 12 para carga B).

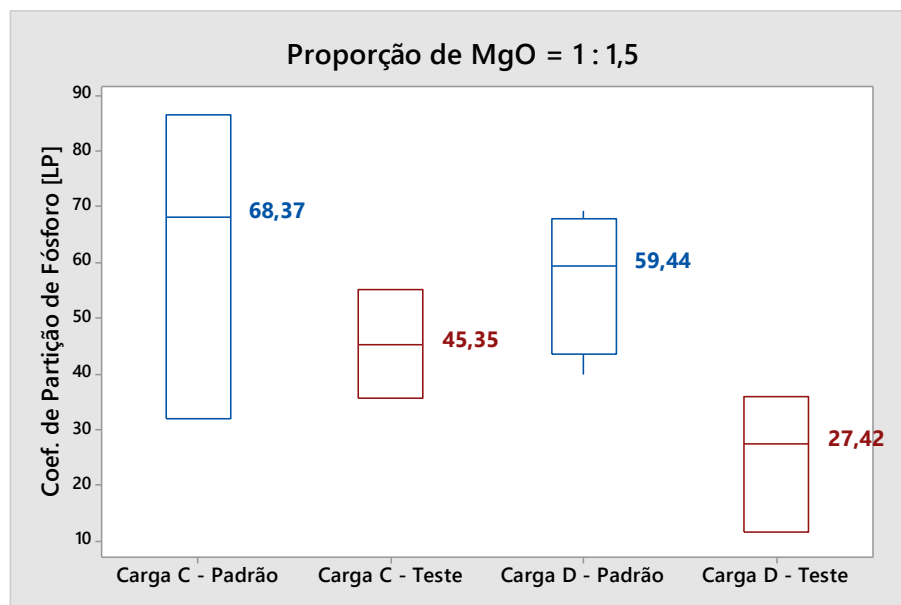


Figura 4.11: Boxplot do coeficiente de partição de fósforo, em 17 corridas (5 p/ carga C e 12 para carga D).

A figura 4.12 mostra uma relação de Bas. (B3) versus LP, logo é possível verificar uma dependência direta na eficiência do coeficiente de partição do fósforo, pela basicidade.

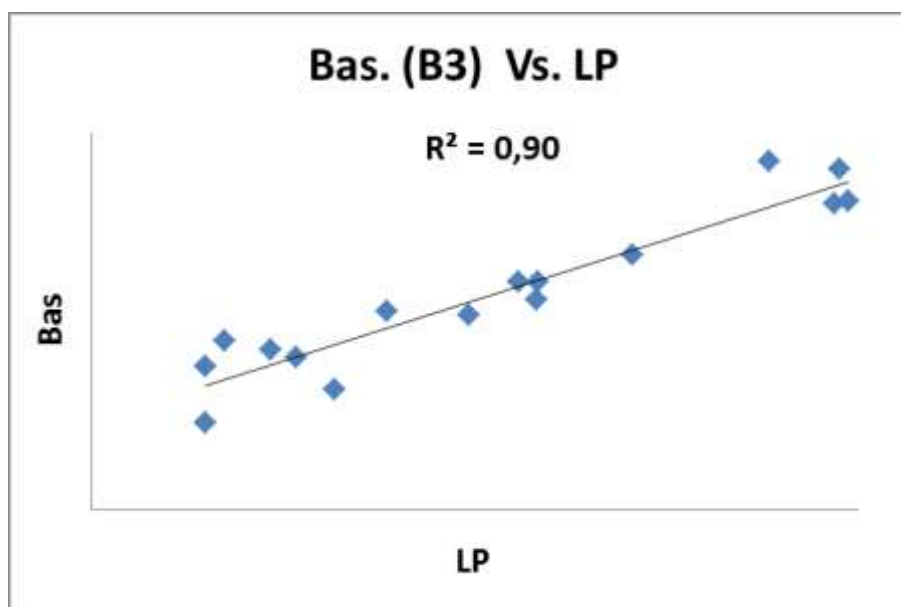


Figura 4.12: Influência da basicidade (bas), em relação a capacidade de desfosforação (LP), para duas cargas, total de 16 corridas (25% corridas/carga avaliadas). Obs. Dados para uma temperatura média de 1660°C.

A redução no LP em praticamente todas as corridas, como mostrados nas Figuras 4.10 e 4.11, pode estar relacionada ao aumento do teor de Al_2O_3 , possivelmente, originado no resíduo refratário, pois a basicidade irá reduzir, conforme equação 1:

$$\mathbf{B3 = CaO/(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (1)$$

A figura 4.13 apresenta os diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO para controle de espumação no FEA. Eles foram aplicados para as cargas “A” e “B”, proporção de (MgO 1:1). As corridas foram alocadas de acordo com a basicidade B3.

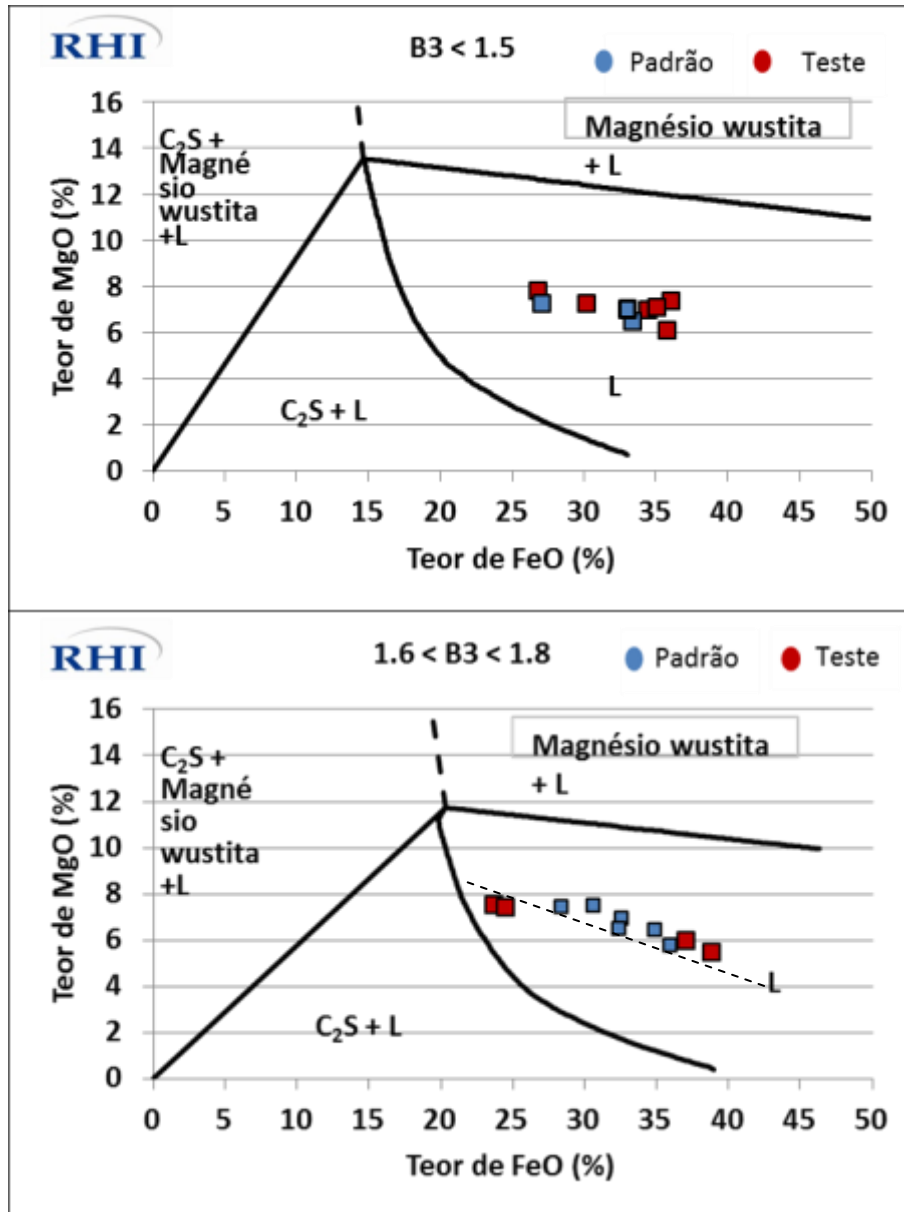


Figura 4.13: Diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes faixas de basicidades ternárias ($B_3 < 1,5$ gráfico superior e $1,6 < B_3 < 1,8$ gráfico inferior).

Aplicados as cargas A e B (MgO = 1:1)

Aproximadamente 60% das corridas teste e 33% das corridas padrão apresentaram uma basicidade $B_3 < 1,5$. Indiferentemente, o teor de MgO permaneceu na faixa de 6% à 8%, respeitando o comportamento de diluição do FeO. O distanciamento dos pontos em relação à curva de saturação de MgO foi a motivação para se testar uma adição maior de MgO na carga.

A figura 4.14 apresenta os diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO. Aplicado para as cargas “C” e “D”, proporção de (MgO 1:1,5). As corridas foram alocadas de acordo com a basicidade B3.

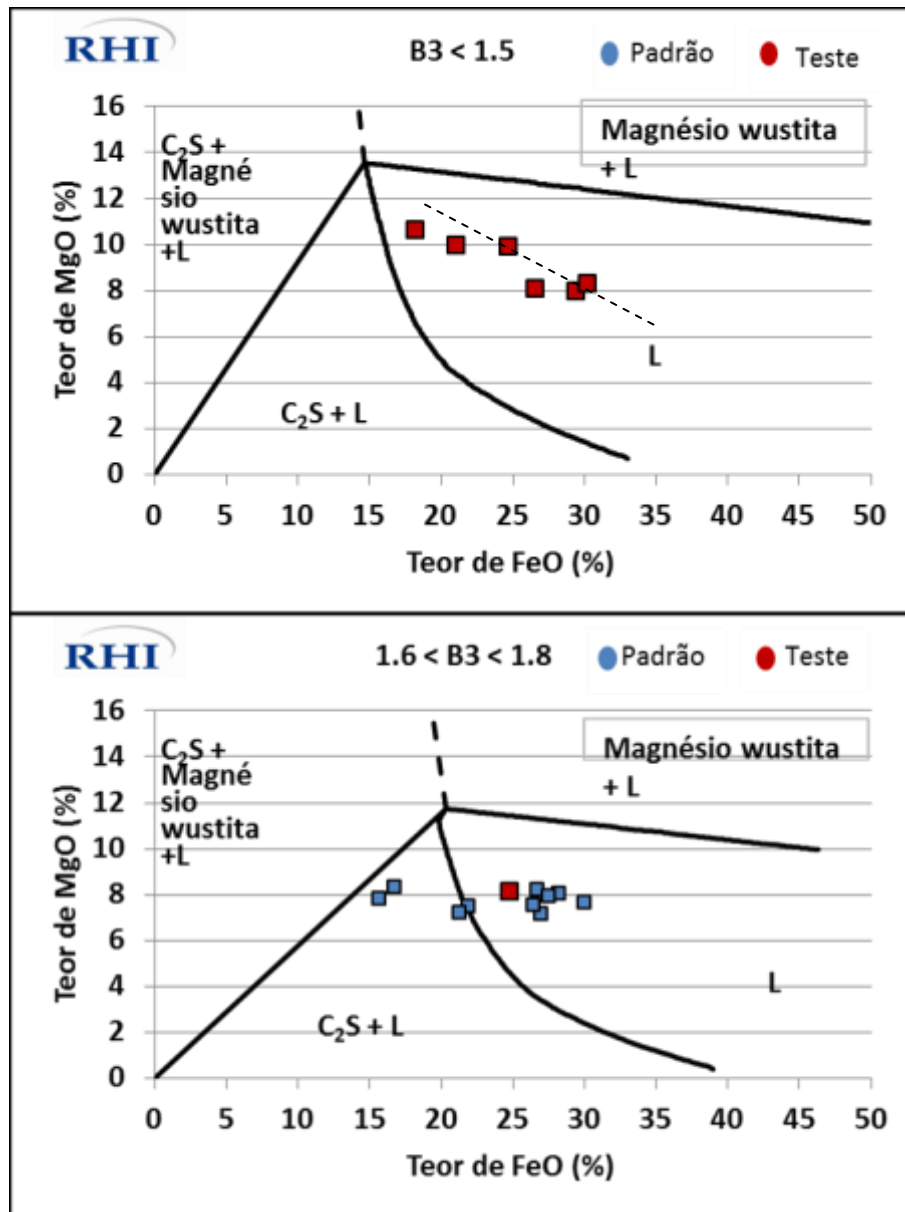


Figura 4.14 Diagramas de saturação isotérmicos (ISD) do MgO em função do FeO, para diferentes faixas de basicidades ternárias ($B_3 < 1,5$ gráfico superior e $1,6 < B_3 < 1,8$ gráfico inferior). Aplicados as cargas C e D (MgO = 1:5)

As corridas de teste com a proporção de MgO de 1:1,5 apresentaram predominantemente um teor de MgO acima de 8%, conforme esperado. Ocorreu um aumento no percentual de corridas testes com basicidade B3 <1,5 (85%).

As diferentes faixas de FeO entre as cargas com proporção de MgO de 1:1 e 1:1,5 é justificada pela faixa de oxigênio ativo de vazamento do aço em questão. As corridas com adição de 1:1, trabalharam com uma faixa de O₂ ativo > 600ppm, portanto, maior oxidação (85% das corridas com FeO > 30%). As corridas com adição de 1:1,5, trabalharam com uma faixa de O₂ ativo < 600ppm, portanto menor oxidação (82% corridas com FeO < 30%).

A figura 4.15 e 4.16 apresenta o percentual em massa de MgO e Al₂O₃ para a carga (E), onde estão inseridas as corridas teste com material graúdo. Foi possível verificar um aumento no teor de MgO, conforme esperado. A alumina apresentou um aumento na sua dispersão.

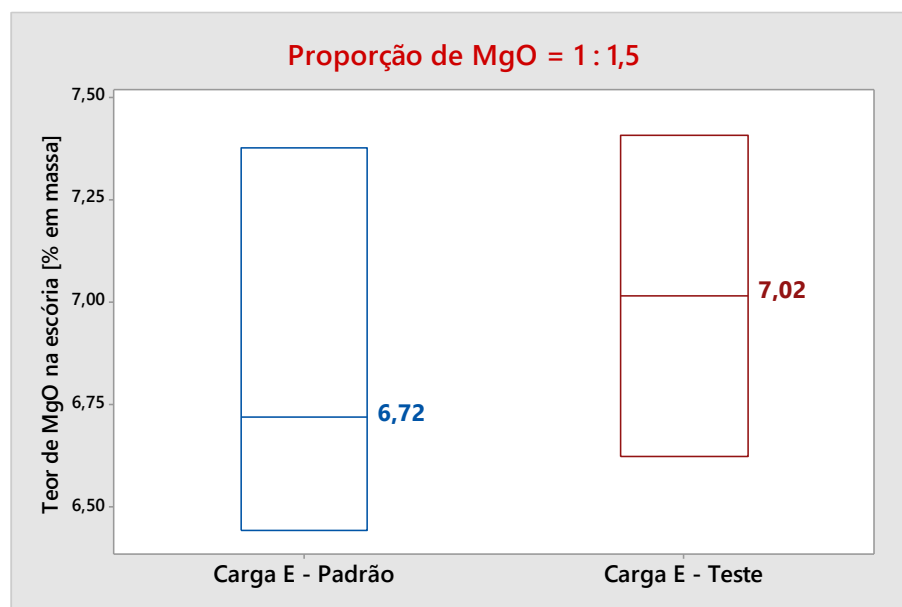


Figura 4.15: Boxplot do teor de MgO (% em massa), em 5 corridas aplicadas na carga E.



Figura 4.16: Boxplot do teor de Al₂O₃ (% em massa, em 5 corridas aplicadas na carga E.

A figura 4.17 mostra uma redução de aproximadamente 50% no coeficiente de partição do fósforo. Analisando as corridas foi constatado um aumento no percentual de SiO₂ nas corridas teste (1,5% em massa), provavelmente por sucata contaminada. O fator sucata em conjunto com a dispersão da alumina, pode justificar este decréscimo no valor de LP.

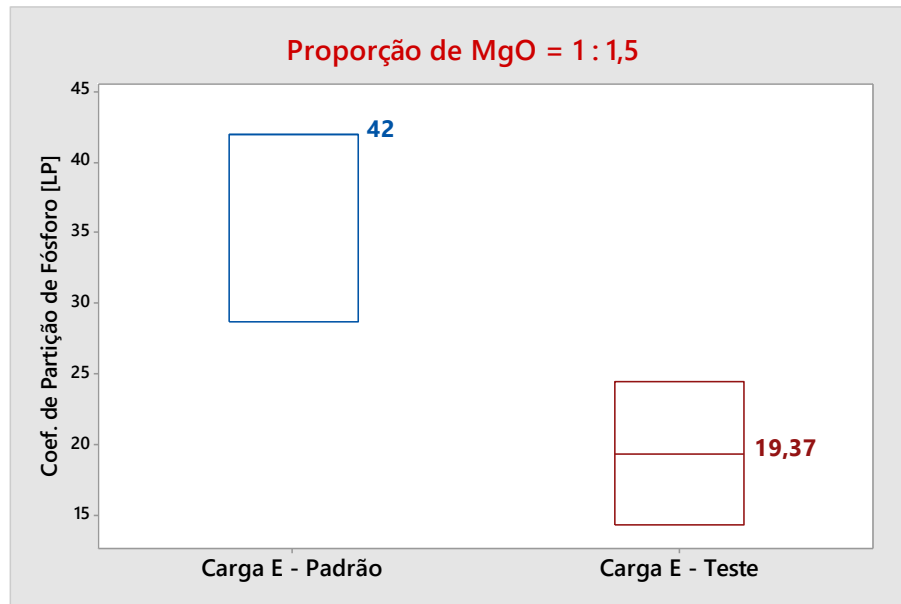


Figura 4.17: Boxplot do coeficiente de partição de fósforo, em 5 corridas aplicadas na carga E.

A alta dispersão na composição química do material graúdo, limitou o uso desse material em apenas 2 corridas.

4.2.2 Avaliação de parâmetros elétricos.

A figura 4.18 e 4.19 apresenta a energia acumulada por corrida (padrão e teste) nas proporções de MgO 1:1 e 1:1,5, respectivamente.

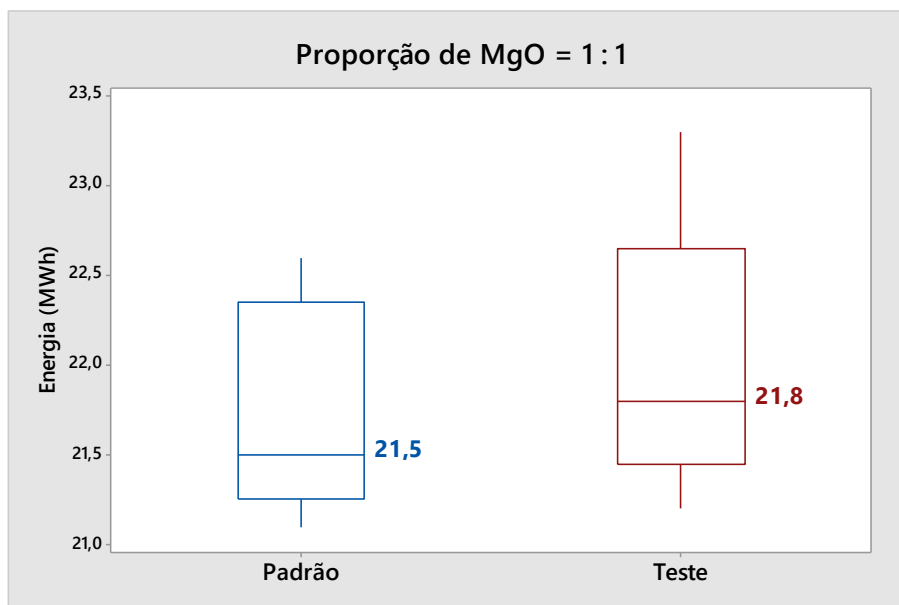


Figura 4.18: Boxplot da energia acumulada por corrida, em 10 corridas (5 padrão e 5 teste).

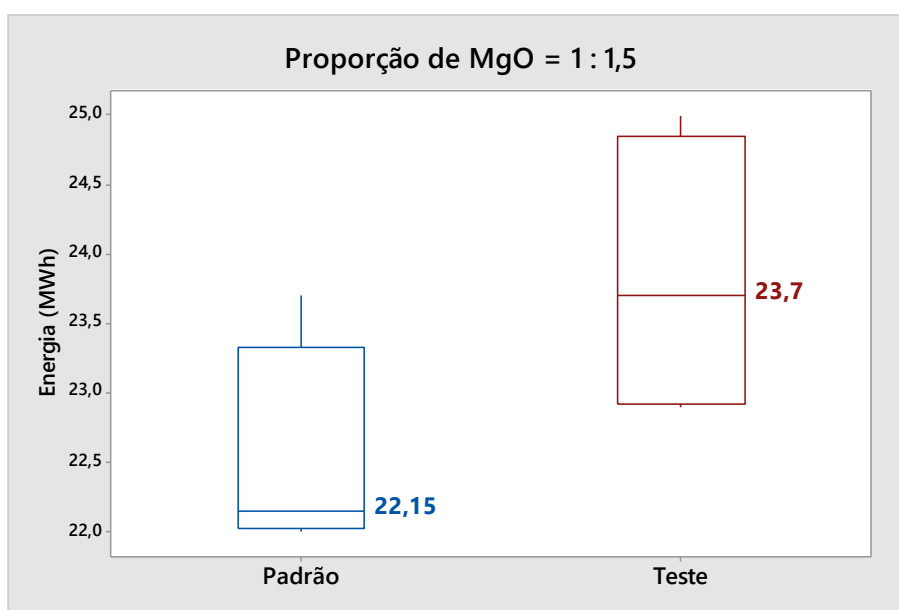


Figura 4.19: Boxplot da energia acumulada por corrida, em 8 corridas (4 padrão e 4 teste).

O teste com a proporções de MgO 1:1, mostrou uma dispersão dentro da faixa das corridas de referência. Entretanto, o teste com 1:1,5, gerou um acréscimo médio de 1,5MWh. A figura 4.20 e 4.21 apresenta o Power On acumulado por corrida (padrão e teste) nas proporções de MgO 1:1 e 1:1,5, respectivamente.

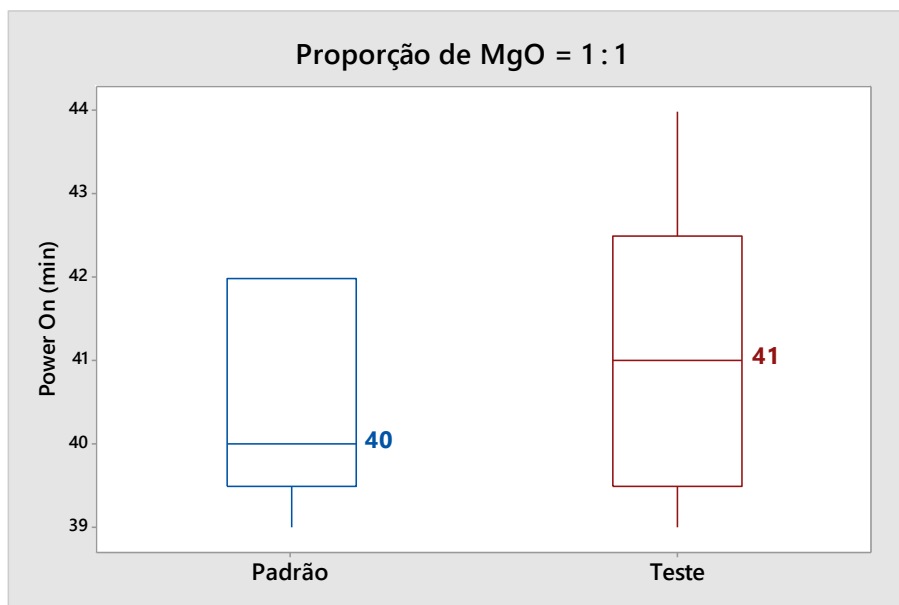


Figura 4.20: Boxplot do Power On por corrida, em 10 corridas (5 padrão e 5 teste).



Figura 4.21: Boxplot do Power On por corrida, em 8 corridas (4 padrão e 4 teste).

Em ambos os testes foi observado um acréscimo de 1min frente as respectivas corridas padrão.

O material com proporção de 1:1,5, apresentou um aumento no peso teórico de escória em 20%, com uma acréscimo de 7% na energia acumulada. O

rendimento médio nas corridas também foi menor (-4%), provavelmente pela maior perda de FeO na escória, gerando um aumento de sucata na carga, o qual impacta diretamente no aumento de energia consumida.

Outro ponto está no aumento da adição de formadores de escória. O qual pode gerar um acréscimo na energia consumida, devido a maior quantidade de material a ser fundido.

Em contrapartida, as corridas com proporção padrão de 1:1, apresentaram um aumento no peso teórico de escória inferior a 1% e um aumento no rendimento de 0,3%.

Conforme explicado no item 2.2.3.2 (Distorção harmônica total), pode-se fazer uma avaliação da estabilidade do arco elétrico, mensurando-se a distorção harmônica total da corrida. A figura 4.22, mostra a THD para duas corridas (padrão e teste). Nas duas primeiras partes da corrida, ocorre uma alta instabilidade do arco, devido aos períodos de fusão (1º e 2º cestão). No último período das corridas (“zoom”) é possível avaliar a redução da instabilidade no comportamento da THD. O qual sofre grande influência da espumação da escória.

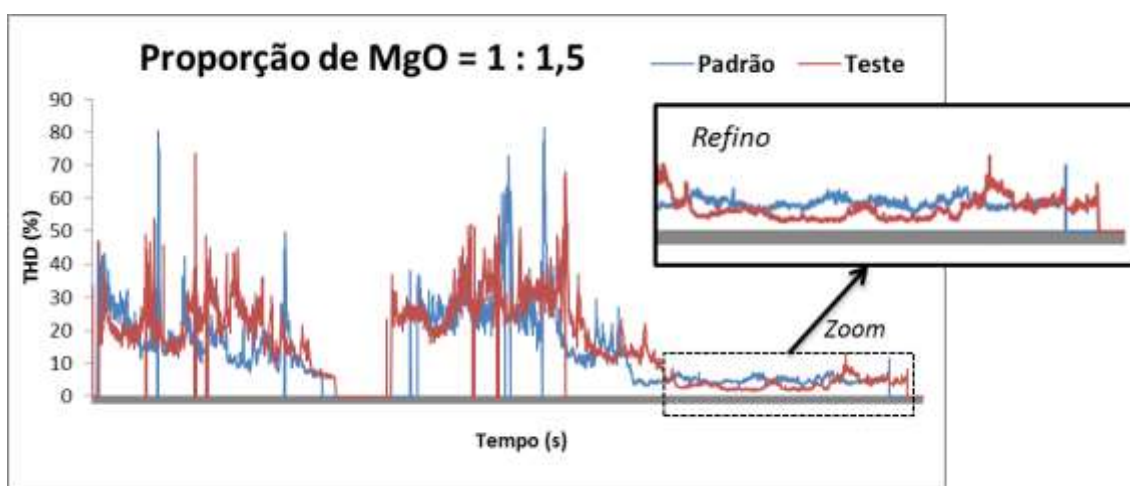


Figura 4.22: THD ao longo de duas corridas: padrão (s/ resíduo) e teste (c/ resíduo).

A figura 4.23 e 4.24 apresenta a THD média durante o refino nas corridas (padrão e teste) em proporções de MgO 1:1 e 1:1,5, respectivamente.

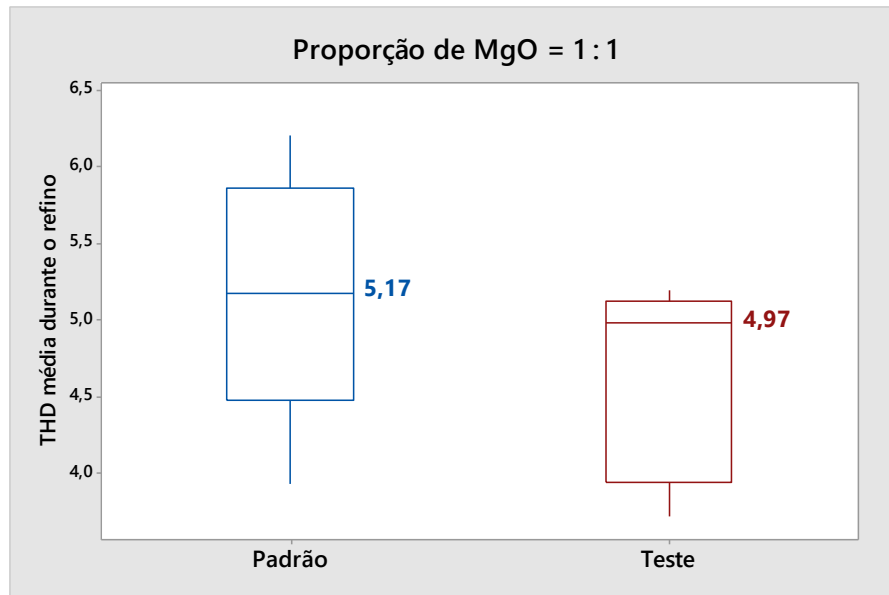


Figura 4.23: THD média durante o refino, em 10 corridas (5 padrão e 5 teste).

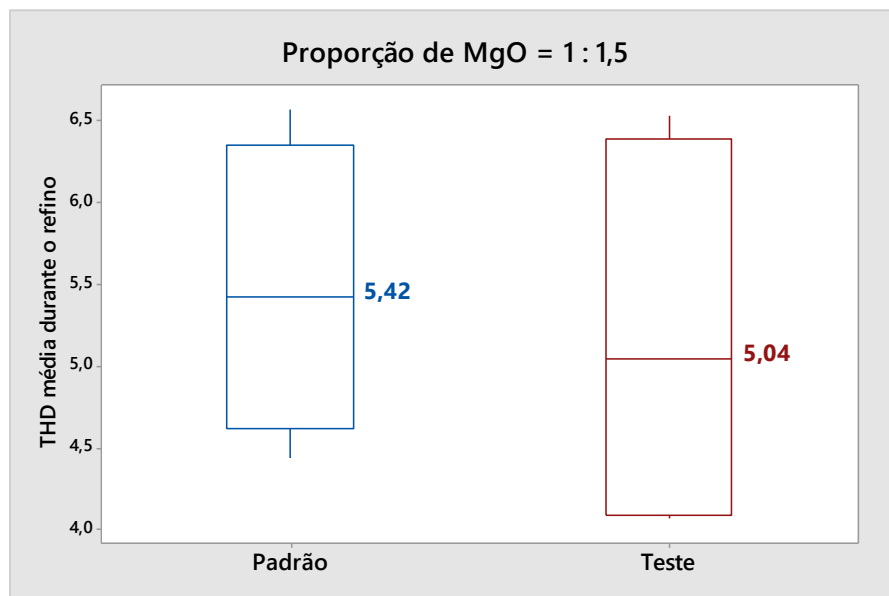


Figura 4.24: THD média durante o refino, em 8 corridas (4 padrão e 4 teste).

Na proporção de MgO de 1:1 a THD média reduziu 4%. Já nas cargas com uma maior adição de MgO (1:1,15) foi encontrado uma redução de 7%. O aumento no teor de MgO na maioria das cargas teste pode justificar este ganho em estabilidade, pois a saturação adequada de MgO na escória garante um aumento no índice de espumação, conforme item 2.2.3.1 (Escória espumante).

5 CONCLUSÕES

Os testes industriais realizados com o resíduo “material fino” em uma proporção de MgO adicionado de 1:1 e de 1:1,5, em relação a quantidade usual, determinaram uma composição química na escória, compatível com o esperado. Entretanto, uma redução no coeficiente de partição de fósforo (LP) foi constatada. Essa pode ser justificada pelo aumento no percentual de Al_2O_3 , provavelmente originado na carga do reciclado.

A caracterização dos dois materiais disponíveis, após beneficiamento, mostrou que a composição química do material de maior granulometria (“Material graúdo”) tem uma dispersão maior frente ao material de menor granulometria (“Material fino”). Ambos os materiais apresentaram um valor de médio próximos para os óxidos predominantes (MgO , Al_2O_3), no entanto, a dispersão nos valores encontrados no material graúdo, torna-o menos atrativo para reuso em um processo industrial, o qual requer estabilidade da composição da matéria-prima.

O “material graúdo” foi testado apenas em duas corridas, as quais apresentaram uma redução de 50% no valor do LP, possivelmente pela dispersão no aumento de Al_2O_3 e por problemas na qualidade da sucata metálica.

A energia acumulada e o Power On nas corridas ‘teste’ apresentaram um comportamento similar ao das corridas padrão para a proporção de MgO 1:1. Contudo, na proporção 1:1,5 foi encontrado um aumento de 7% na mediana final de energia e uma maior dispersão no valor de Power On. A provável consequência está no aumento de carga metálica em função do baixo rendimento gerado pela maior quantidade de escória.

A THD média durante o refino mostrou uma redução para ambos os testes (1:1 e de 1:1,5), comprovando a eficácia do MgO reciclado na espumação da escória.

A utilização do resíduo refratário como matéria-prima nas proporções de 1:1, gerou uma redução direta no custo com cales de 2,5%. Os cálculos consideram:

redução na matéria-prima original, corte no custo por aterro e o acréscimo gerado pelo beneficiamento do resíduo. Além dos ganhos financeiros pode-se somar a redução no impacto ambiental e o estímulo da equipe pela oportunidade de uma nova atividade rentável na própria usina.

Apesar do baixo número de corridas teste, frente à complexidade do processo industrial, pode-se concluir que o resíduo refratário apresentou um potencial de reúso no refino primário do aço na substituição parcial de cal dolomítica, na Aciaria Gerdau Charqueadas. Um maior número de testes é necessário para validar os resultados apresentados.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os dados obtidos em um simulador termodinâmico de escórias;
- Ampliar o número de corridas teste para validar os ganhos sugeridos nesse trabalho e buscar novos ganhos, como por exemplo: consumo refratário de trabalho do forno;
- Estudar alternativas de injeção do material beneficiado no forno de forma a buscar resultados semelhantes aos trabalhos de Kwong (4) e Conejo (21);
- Estudar alternativas de beneficiamento do resíduo para reduzir a dispersão de valores da composição química e da distribuição granulométrica do material;
- Buscar novas alternativas de resíduos para reuso na aciaria.

7 REFERÊNCIAS

- (1) World Steel Association; Crude steel production, 2016-2015.
- (2) Instituto Aço Brasil; Desempenho Ambiental, 2016.
- (3) Magnesita; Resíduos Refratários Logística Reversa, 2009.
- (4) Kwong, K-S.; Bennett, J.P.; Recycling Practices of spent MgO-C refractories; Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering; 2002, Vol. 1, No.2, pp69-78.
- (5) Grupo Gerdau; Fonte Interna; 2011.
- (6) Figueira R. M F.; Operação de forno a arco elétrico; Gerdau, 2007.
- (7) Silva, A. C.; Aços e ligas especiais. Ed. Blucher, 2011, p.1.
- (8) Chevrand, L. J. S.; Aciaria elétrica; São Paulo, ABM, 2007.
- (9) Araujo, L. A.; Manual de Siderurgia. Ed. Arte e Ciência, 2009.
- (10) Granado, E. et. al; Curso de Aciaria elétrica, Módulo de Materiais-Primas; São Paulo, ABM, 2007.
- (11) Rizzo, E. M. S.; Curso de introdução aos processos siderúrgicos; São Paulo, ABM, 2005.
- (12) Candido, M. R.; Aplicação da transformação Wavelet na análise da qualidade de energia em FEA; Dissertação, São Paulo, USP, 2008.
- (13) Constantin, N.; Refining Steels Produced in Electric Arc Furnace; 2013, Vol. 75.
- (14) Zhu, T. X.; Progress in Slag Forming in Metallurgical Processes; 2012, Vol. 43.
- (15) Pretorius, E. B.; Foamy Slag Fundamentals and Their Pratical Application to Electric Furnace Steelmaking, Baker Refractories, 1998.

- (16) Zhang, W. E. L.; Use Of Phase Diagrams In Studies Of Refractories Corrosion; 2000, Vol. 45.
- (17) Gandhare, W. Z.; Analyzing Electric Power Quality in Arc Furnaces, 2007.
- (18) Dehkordi, B. M.; Predicting Foaming Slag Quality in Electric ArcFurnace Using Power Quality Indices and Fuzzy Method, 2011, Vol. 60.
- (19) Bragança, S. B.; Apostila de aula, UFRGS, 2015.
- (20) Schacht; C.A.; Refractories Handbook; Ed. CRC Press, 2004.
- (21) Conejo, A.N.; R.G. Lule; F. Lopéz; R. Rodriguez; Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces; Resources Conservation and Recycling, 2006, 49, pp14-31.
- (22) Figueira, H. V. O.; Almeida S. L. M.; Luz, A. B.; Cominuição; In: Tratamento de Minérios, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, 2004, cap. 4.