

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM NAS PROPRIEDADES DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD

Suzy Magaly Alves Cabral de Freitas¹ (suzymacfreitas@gmail.com), Marina do Carmo Carias¹ (marinacarias@yahoo.com.br), Paulo Santos Assis¹ (assis.ufop@gmail.com), Máximo Eleutério Martins¹ (maximomartins@gmail.com)

1 UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

RESUMO

As empresas siderúrgicas produzem durante seu processo de fabricação do aço, subprodutos como escória de alto-forno e escória de aciaria. A escória de aciaria, porém, possui em sua composição óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) que em contato com água produzem expansibilidade da escória compacta. Este fator limita a aplicação da escória de aciaria, necessitando maior controle de suas propriedades. O presente trabalho visa avaliar a influência do tempo de estocagem (5 dias, 60 dias e 1 ano) da escória de aciaria em suas propriedades físicas e químicas. A caracterização física é determinada por testes de umidade, granulometria, densidade real, superfície específica, massa específica aparente e porosidade. A caracterização química foi semi quantitativa. Pela análise química, comprovou-se a hidratação dos compostos CaO e MgO para maiores tempos de envelhecimento. De maneira geral, a escória com tempo de estocagem de sessenta dias (T60), apresentou melhores resultados físicos e químicos, inclusive quando comparada a materiais cerâmicos.

Palavras-chave: Escória de Aciaria LD; Tempo de Estocagem; Reciclagem.

INFLUENCE ASSESSMENT OF STORAGE TIME ON PROPERTIES STEEL SLAG LD

ABSTRACT

Steel companies produce during its steelmaking process, by-products such as basic furnace slag and steel slag. Steel slag, however, has in its composition calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO) which in contact with water cause expansion of the compact slag. This factor limits the application of steel slag, requiring greater control of their properties. This study aims to evaluate the influence of steel slag of storage time on their physical and chemical properties. The physical characterization is determined by moisture testing, particle size, density, specific surface area, apparent density and porosity. In chemical characterization, the semi quantitative analysis. By chemical analysis has proven to be the hydration of CaO and MgO compounds for further aging times. In general, the slag with sixty days storage time (T60) showed better physical and chemical results even when compared to ceramic materials. Chemical analysis confirms the hydration of CaO and MgO compounds for larger aging times. In general, the slag with sixty days storage time (T60) showed better physical and chemical results, including when compared to ceramic materials.

Keywords: Steel Slag LD; Storage Time; Recycling.

1. INTRODUÇÃO

A indústria, embora seja um fator extremamente importante para o desenvolvimento do país, gera em seus processos grande quantidade de resíduos, depositados em grandes áreas.

O Quadrilátero Ferrífero, mundialmente reconhecido por suas riquezas minerais, e por consequência, pela existência de várias siderúrgicas e mineradoras, é um território com ampla disponibilidade de resíduos sólidos industriais diversos. Segundo o World Steel Association, em 2015 a produção de aço bruto chegou a 1.62 bilhões de toneladas, sendo 1.20 bilhões de toneladas utilizando convertedores à oxigênio. No Brasil, utilizando este processo produtivo, esse montante foi de 26Mt. Em 2014 foram gerados cerca de 19Mt de resíduos, sendo que a escória de

aciaria representou 29% (IABr, 2014), uma vez que para cada tonelada de aço foram produzidos 120 kg de escória LD/BOF (WIMMER et al., 2014).

Nota-se que, a produção de aço na Europa em 2012 pelo processo BOF representou 58,3%, enquanto o processo EAF ficou com 41,7% da produção (DAHLMANN et al., 2014).

A escória de aciaria tem sua aplicação limitada em razão da instabilidade volumétrica causada pela expansão dos óxidos de cálcio e magnésio quando hidratados, sendo necessário o processo de cura para estabilização química. Ainda assim, em função dos grandes volumes gerados e custos com sua gestão, muitos estudos fomentam a maior diversidade na aplicabilidade, bem como ganhos tecnológicos, energético e ambiental de forma a agregar valor econômico a este coproduto.

A aplicação mais comum da escória é na construção civil, como agregado para lastro ferroviário e para pavimentação de estradas. Podem ser utilizadas ainda, como fertilizantes e corretivos do solo, construção hidráulica, proteção de taludes, fundentes e materiais cerâmicos (BARBOSA, 2013, p.158).

Como é sabido que o armazenamento da escória de aciaria muitas vezes é feito sem rigor quanto à geometria das pilhas e condições ambientes, espera-se que a caracterização física e química deste material em função do tempo de armazenamento contribua com uma melhor compreensão sobre os processos atuantes e uma gestão de resíduos eficaz, aumentando assim a confiabilidade técnica do material. As características foram avaliadas com maior ênfase para os resultados de interesse na indústria cerâmica.

1.1. Características química e física da escória de aciaria LD

As propriedades das escórias podem variar segundo a matéria-prima utilizada, processo de produção, revestimento do conversor, tipo de aço produzido, forma de resfriamento da escória e sua armazenagem (RODRIGUES, 2007, p.171).

A umidade é o principal fator de estabilização dos óxidos reativos (CaO e MgO) cerâmicos (BARBOSA, 2013), sendo esta uma propriedade importante para que o material não sofra desintegração e enfraquecimento por diferença volumétrica ocorrida devido as reações de hidratação destes óxidos.

A distribuição granulométrica constitui um indicativo indireto muito importante de características como resistência à quebra, resiliência, acumulação de deformação plástica e resistência ao cisalhamento (SOUSA, 2007, p.124).

A porosidade é um fator que também influencia a expansão da escória de aciaria devido ao CaO e MgO. Para Raposo (2005, p.163) “quanto maior for a porosidade do material, mais superfície é exposta e mais rápida será a hidratação do CaO”, seguindo o mesmo para o MgO.

A superfície específica é usada para determinar a finura de moagens, onde quanto maior a finura do cimento, maior a quantidade de componentes hidratados, e assim, maiores a resistência da pasta de cimento (COSTA, 2002, p.66).

1.2. Tempo de Estocagem e Suas Implicações

Raposo (2005) em seus estudos utilizando escória de aciaria LD nos tempos 2 meses, 4,5 meses e 9 meses de estocagem observou quanto as análises químicas que, aparentemente, existiram transformações nos óxidos de cálcio, óxido de magnésio e óxido de cálcio livre que reduziram as quantidades percentuais destes compostos com o tempo. Os resultados granulométricos apontaram uma granulometria um pouco mais grossa na de maior tempo estocada, justificado pela heterogeneidade do material, sendo as duas primeiras classificadas como areia bem graduada com pedregulhos (49%) e poucos finos (5%), e a última como pedregulho mal graduado com areia (38%) e poucos finos (4%). Quanto os resultados para a massa específica, observou-se que a massa específica dos grãos retidos na peneira de 4,8mm é superior a massa específica dos grãos que passam nesta mesma peneira para as 3 amostras estudadas, devido a maior concentração de metais nas faixas de maior granulometria. A massa específica dos grãos de material total foi praticamente igual entre as 3 amostras, em torno de 3400 kg/m³. Este valor

elevado influência negativamente no transporte, porém, é uma vantagem quando se quer algum tipo de estabilização por ação da gravidade e resistência a erosão por ação de água.

Um estudo realizado por Belhadj et al. (2012), utilizando escória de aciaria (BOF) para avaliar o potencial hidráulico em amostras com diferentes origens e idades, constatou que escórias recentes tem uma atividade hidráulica pobre, sendo esta propriedade pode ser melhorada com adição de cloreto de cálcio. Observaram também que o envelhecimento causa hidratação e carbonatação da cal livre e, conseqüentemente, uma diminuição de densidade. Este parâmetro pode chegar a uma média de 3300 kg/m³ após 6 meses de envelhecimento. Quanto à análise granulométrica, a amostra fresca apresentou uma maior quantidade de finos.

2. OBJETIVO

Avaliar a influência do tempo de estocagem nas propriedades físicas e químicas da escória de aciaria LD.

3. METODOLOGIA

As amostras de escória foram fornecidas pela empresa CCVL, localizada em Timóteo – Minas Gerais, na região do Vale do Aço.

A escória encontrava-se estocada em pilhas, com alturas de até 4,6 metros, nos pátios da empresa. Antes da estocagem, elas foram resfriadas bruscamente com água, passaram por um processo de separação magnética, britagem e classificação granulométrica, encontrando-se em uma faixa granulométrica de até 60 mm.

As amostras foram retiradas das pilhas com auxílio de pás para o ensaio físico e químico, em pilhas com três diferentes tempos de estocagem (5 dias, 60 dias e 1 ano).

3.1. Caracterização Física e Química

O ensaio de umidade foi determinado segundo a norma NBR 6457.

O ensaio granulométrico foi realizado de acordo com ABNT NBR NM 248.

O ensaio de densidade real foi feito via Multiplicnômetro à hélio.

A determinação da superfície específica seguiu a ABNT NBR NM 76 (Blaine), utilizando um permeabilímetro.

Por fim, o ensaio de massa específica aparente seguiu a ABNT NBR NM 52.

A partir dos valores da densidade real e da massa específica aparente foi possível determinar a porcentagem de poros (% poros) através da Equação 1.

$$\text{poros} = \frac{d_r - \text{MEA}}{d_r} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

d_r é a densidade real

MEA é a massa específica aparente

A caracterização química da escória foi feita utilizando o MEV EDX-720 Energy Dispersive X-Ray Spectrometer - marca Shimadzu, onde a composição química foi expressa em termos de óxidos e elementos presentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os valores encontrados para as escórias com diferentes tempos de estocagem.

Tabela 1: Resultados ensaios físicos

Amostra	Umidade (%)	Densidade Real (kg/m ³)	BSA (cm ² /g)	MEA (g/cm ³)	Porosidade
T5	1,98	2900	2669	1,56	0,46
T60	1,74	2800	2534	1,47	0,48
T365	2,15	2750	3247	1,32	0,56

Nas Figuras 1 e 2 pode se visualizar a distribuição granulométrica grossa e fina, respectivamente, encontrada para as escórias.

Ensaio Granulométrico Grosso

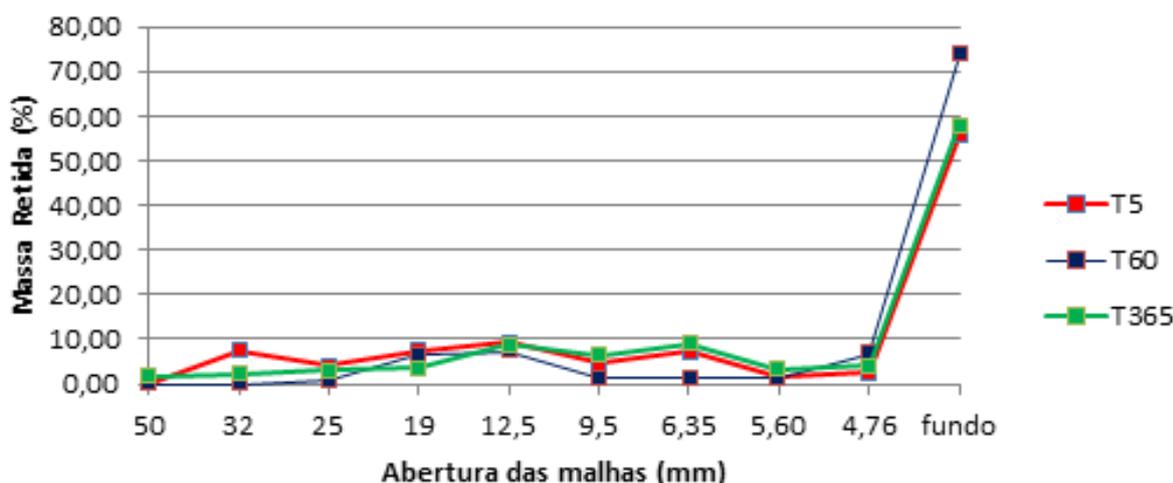


Figura 1: Distribuição granulométrica grossa das amostras de escória de aciaria denominadas T5, T60 e T365, referenciando os três tempos de estocagem.

Nota-se que todos os três tempos de estocagem da escória apresentou uma massa retida maior nas frações <4,76 mm que compôs o ensaio granulométrico fino. Para o ensaio granulométrico grosso, a escória T60 foi a que apresentou maior quantidade de partículas finas, com um percentual de massa retida de 74,14% no fundo.

Na faixa entre 4,76 e 50 mm, o percentual retido soma-se 41,70% para a escória mais recente (T5), apresentando-se, portanto, uma granulometria um pouco mais grossa do que as estocadas há mais dias, justificado por uma menor desintegração física do material em função do reduzido tempo de armazenamento, como observado por Cardoso (2009).

Quanto ao ensaio granulométrico fino, observa-se que, na faixa indicada para uso em material cerâmico ($\leq 0,600$ mm), as escórias T5 e T60 apresentaram maior fração granulométrica de massa retida, ao passo que para a escória T365, a maior porcentagem de massa retida encontra-se entre 4,76 e 1,18 mm, somando-se 45,13%.

Ensaio Granulométrico Fino

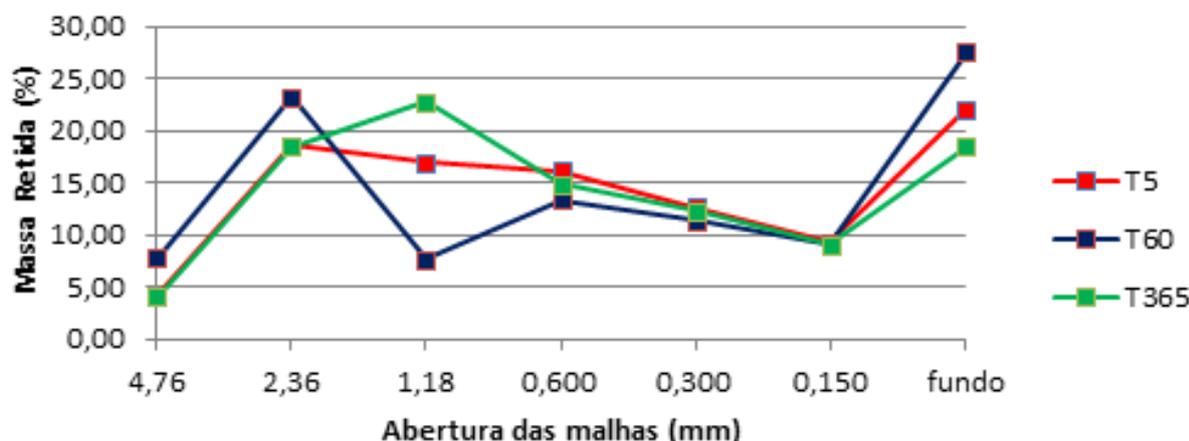


Figura 2: Distribuição granulométrica fina das amostras de escória de aciaria denominadas T5, T60 e T365, referenciando os três tempos de estocagem.

Quanto as características físicas, observa-se que, a esperada diminuição da densidade com o tempo, em função da hidratação e carbonatação da cal livre (BELHADJ et al., 2012) não foi observada em T365, o que pode-se justificar pelo encapsulamento da cal residual impossibilitando sua hidratação (YILDRIM & PREZZI, 2011).

Cardoso (2009) encontrou valores próximos em suas escórias de estudo, sendo 2820 kg/m^3 para a escória de 1 dia e 3050 kg/m^3 para a escória de 45 dias de estocagem.

Segundo a Tabela 1, foi observada uma maior superfície específica para a escória T365, fato este esperado para a T60 que possuía maior quantidade de finos. Este resultado pode ser justificado por esta apresentar maior porosidade, que necessitou de uma maior massa, para uma melhor compactação do material para a realização deste ensaio.

A massa específica dos grãos foi praticamente igual entre as 3 amostras, em torno de $1,45 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, inferior ao encontrado nos agregados de alvenaria reciclados (em torno de $1,88$ a $2,22 \text{ g/cm}^3$), na cerâmica vermelha ($1,48$ a $2,12 \text{ g/cm}^3$) e em pasta de cimento endurecida valores entre $1,62$ a $2,55 \text{ g/cm}^3$ (Ângulo, 2005).

Quanto a porosidade, a amostra T365 apresentou o maior valor, o que condiz com sua maior superfície específica, como apresentado acima. Este fator facilita o transporte por ser um material mais leve, entretanto, implica na perda de resistência das partículas (SOUSA, 2007).

Quanto à caracterização química, os dados constam nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Resultado elementar do MEV EDX-720 para as Escórias nos três tempos de estocagem.

Composto Químico	Ca	Fe	Si	Mn	Mg	Al	Cr	Ti	S	K	Sr	Zr	Nb	V
Escória	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
T5	50,90	29,50	9,11	3,27	2,16	1,92	1,38	0,52	0,38	0,36	0,22	0,05	0,04	0,04
T60	46,30	36,40	5,31	4,31	1,75	2,76	0,30	0,66	1,33	0,41	0,22	0,05	0,06	0,05
T365	46,70	36,26	5,22	4,19	1,69	2,77	0,30	0,676	1,36	0,41	0,22	0,05	0,06	0,06

A menor quantidade de Fe metálico na escória T5 pode ser justificada pelo processo de beneficiamento, tendo sido este mais eficiente.

O teor de sílica das escórias de aciaria varia entre 7 e 18%. Teores Al_2O_3 e MgO variam entre 0,5-4% e 0,4-14%, respectivamente (YILDRIM & PREZZI, 2011). De acordo com a Tabela 2, os teores de todos os elementos citados anteriormente, para as escórias com os três tempos de estocagem, ficaram dentro da faixa estabelecida. Elementos como K_2O , SrO , PdO , ZrO_2 , V_2O_5 , NbO , Ag_2O , MnO , Cr_2O_3 e SO_3 também foram encontrados nas escórias.

Tabela 3: Resultado do teor de óxido para as Escórias nos três tempos de estocagem.

Escória	Composto Químico %						
	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
T5	48,37	25,65	13,54	2,96	2,82	0,51	
T60	43,22	32,75	8,23	2,49	3,82	0,62	
T365	43,80	32,71	7,94	2,15	3,96	0,69	0,01

5. CONCLUSÃO

O presente estudo buscou caracterizar escórias de aciaria LD com diferentes tempos de estocagem, a fim de identificar diferenças em suas propriedades físicas e químicas, e então qualifica-las para determinada aplicação, principalmente em material cerâmico.

Diante das análises realizadas, conclui-se que:

- A redução nos valores de CaO e MgO da escória de T5 para a escória de T60 e T365, principalmente para a T60, comprova que o envelhecimento da escória é importante para a hidratação desses compostos que causam a sua expansibilidade, e conseqüente consumo destes.
- Um maior valor de massa específica aparente e menor porosidade da escória T60 leva a suportar uma melhor resistência de suas partículas, e conseqüente melhor comportamento mecânico.
- A massa específica aparente encontra-se dentro da faixa de cerâmica vermelha para a escória T5 e T60.
- Apesar de baixos valores de Al_2O_3 e SiO_2 , a escória apresenta elevados teores de CaO e MgO que podem tornar seu uso favorável como fundentes em cerâmicos.
- A análise semi quantitativa mostrou que para um maior tempo de envelhecimento, os óxidos de Ca e Mg apresentam-se em menores quantidades.
- A heterogeneidade e segregação do material na pilha explica a discrepância nos resultados encontrados principalmente quanto a escória a T365.

REFERÊNCIAS

ÂNGULO, S. C. Caracterização de Agregados de Resíduos de Construção e Demolição de Resíduos de Construção e Demolição Reciclados e a Influência de suas Características no Comportamento de Concretos. 2005. 167 folhas. Tese (Doutor em Engenharia) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Belhadj, E.; Diliberto, C.; Lecomte. A. Characterization and Activation of Basic Oxygen Furnace Slag. Cement & Concrete Composites. France, p.34-40, 2012.

Brazilian Association of Technical Standards – ABNT. ABNT. NBR 6457 - Soil samples – Preparation Compression and Characterization Tests. Rio de Janeiro, Brazil, 1986.

Brazilian Association of Technical Standards - ABNT. ABNT. NBR NM 248 - Aggregates – Determination of Particle Size Distribution. Rio de Janeiro, Brazil, 2003.

Brazilian Association of Technical Standards – ABNT. ABNT. NBR NM 76 - Portland cement - Determination of Fineness by the Permeability Method to Air (Blaine). Rio de Janeiro, Brazil, 1998.

Brazilian Association of Technical Standards – ABNT. ABNT. NBR NM 52 – Fine Aggregate – Determination of the Bulk Specific Gravity and Apparent Specific Gravity. Rio de Janeiro, Brazil, 2009.

CARDOSO, M. D. Reciclagem de Escória de Forno Panela de Aciaria Elétrica em Material Cerâmico. 2009. 179 folhas. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009.

COSTA, A. Estruturas de Betão I. Parte II – Materiais. 66 folhas. Grupo de Estruturas de Betão Armado e Pré-esforçado. Departamento de Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, 2002.

Dahlmann, P.; Lungen, H. B.; Ghenda H. J.; Wortler, M.; Shuler. F.; Voigt, N.; Schmidt, T. Steel's Contribution to a Low-Carbon Europe 2050. Technical and Economic. Analysis of the Steel Sector's CO2 Abatement Potential. In: AISTech, 2014, Indianápolis, USA. Proceedings.

INSTITUTO AÇO BRASIL – IABR 2014. Dados de Mercado. Disponível em: < <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco> >. Acesso em 20 de Fevereiro de 2016.

BARBOSA, M. R. Caracterização Geoambiental da Escória de Aciaria de Cinco Estados Brasileiros. 2013. 158 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Núcleo de Geotecnia – Nugeo, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

RAPOSO, C. O. L. Estudo Experimental de Compactação e Expansão de um Escória de Aciaria LD para Uso em Pavimentação. 2005. 163 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

RODRIGUES, G. L. C. Caracterização e Avaliação da Expansibilidade de Escórias de Aciaria LD não Tratadas e Tratadas. 2007. 171 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

SOUSA, G. M. Estudo Experimental de Escórias de Aciaria para fins de Caracterização Tecnológica como Material de Lastro Ferroviário em Vias Sinalizadas. 2007. 124 folhas. Dissertação (Mestre em Geotecnia) – Núcleo de Geotecnia – Nugeo, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

Wimmer, G., Wulfert, H., Fleischanderl, A., Werner, A., Fenzl, T., 2014. BOF Converter Slag Valorization. AISTech, Iron and Steel Technology Conference and Exhibition, India-apolis. 297-303.

WorldSteel Association. Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies. Worldsteel. January, 2015. Available from: <http://www.worldsteel.org/publications/position-papers/Steel-s-contribution-to-a-low-carbon-future.html>. Accessed: 09/12/15.

Yildirim, I. Z.; Prezzi, M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Hindawi Publishing Corporation. USA, Volume 2011, 463638, pg. 01-13, 2011.