



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0616813-2 B1

(22) Data do Depósito: 27/09/2006

(45) Data de Concessão: 06/03/2019



(54) Título: TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA E RESPECTIVO PRODUTO RESULTANTE, PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO

(51) Int.Cl.: C04B 5/00; C21B 3/06.

(73) Titular(es): INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. IPT; ARCELORMITTAL BRASIL S.A..

(72) Inventor(es): EDSON DE OLIVEIRA LUMA; TSUTOMO MORIMOTO; MARCELO FERNANDES DE LANA; MARIA CECILIA FLORINDO; CARLOS EDUARDO DE SIQUEIRA TANGO; FABIANO FERREIRA CHOTOLI; JOÃO PEDRO VALLS TOSETTI; JOÃO FERREIRA NETO.

(57) Resumo: TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA E RESPECTIVO PRODUTO RESULTANTE, PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO. Tem como escopo principal a modificação da composição da escória de aciaria ainda quente, proveniente diretamente do convertedor, através da sua redução com subprodutos industriais, sendo a escória resultante posterior e adequadamente resfriada, lenta ou bruscamente, a fim de se obter uma escória reduzida passível de ser britada e separada magneticamente, no intuito de sua fração metálica retornar ao processo de aciaria e sua fração não metálica ser utilizada como matéria-prima na indústria cimenteira. Com o produto obtido, com base no conhecimento da composição química das escórias não-reduzida e reduzida, podem ser formulados subprodutos siderúrgicos a partir da mistura de ambas, de forma a permitir a sua utilização na dosagem de farinhas, contendo na sua composição escória tratada ESCACIM entre 0,5 e 50% e fonte de sílica entre 10 a 20 % em relação ao peso total e fonte de cálcio com teor de óxidos totais na base não volátil acima de 88% em massa.

TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA E RESPECTIVO PRODUTO RESULTANTE, PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO

[001]A presente invenção, pertencente ao setor de siderurgia, tem por objeto um processo de tratamento siderúrgico e dosagem de escória de aciaria com vistas ao seu aproveitamento como matéria-prima para fabricação de clínquer ou mesmo para a obtenção de clínquer com propriedades hidráulicas típicas do clínquer Portland.

[002]Na Engenharia e Indústria da Construção, os termos "cimento" e "cimento Portland" são geralmente usados para designar aglomerante hidráulico. Este produto é resultante da moagem do clínquer e uma pequena percentagem de gipsita. O clínquer, por sua vez, é obtido a partir da queima de uma mistura de materiais calcários e argilosos, em forno rotativo ligeiramente inclinado, à temperatura de cerca de 1450°C.

[003]Com é do conhecimento da técnica, desde a descoberta do cimento Portland em 1824 por Joseph Aspdin, aperfeiçoado por I.C. Johnson em 1840, as principais matérias-primas usadas na produção de cimento são os materiais carbonáticos e os materiais argilosos, ou seja, calcário e argila, respectivamente. A evolução do processo envolveu o uso de outros materiais, como bauxita, minério de ferro, etc., com a função de corrigir a composição do clínquer.

[004]No mundo todo, a variedade de matérias-primas, usadas nos diferentes países, é muito grande, e as proporções usadas dependem do tipo de cimento que se quer produzir. O cimento Portland comum é o mais produzido e requer uma proporção calcário:argila de cerca de 3:1. No Brasil, o cimento mais produzido é o cimento Portland composto, constituído de clínquer, gipsita e fíler calcário, podendo conter teores moderados de escória de alto-forno ou pozolana como adições ativas.

[005]Os principais componentes químicos do clínquer de cimento Portland (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) constituem, normalmente, 96 a 97% da composição

química, e os teores relativos desses quatro óxidos controlam as proporções dos quatro principais minerais do clínquer, exercendo uma influência fundamental nas propriedades do cimento.

[006] Atualmente, a indústria de cimento evoluiu, de forma a incorporar novas tecnologias ao processo. Devido ao alto consumo específico de energia, a indústria de cimento tem-se empenhado muito para reduzir os custos de produção através da conservação de energia. Normalmente, no processo industrial de queima do clínquer, utilizam-se matérias-primas e combustíveis de origem natural, tais como calcário (fonte de CaO), argila (fonte de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), bauxita (fonte de Al_2O_3), minério de ferro (fonte de Fe_2O_3), areia quartzosa (fonte de SiO_2), e carvão, óleo combustível ou gás natural. Além destes, existem, ainda, os materiais residuais, oriundos de outros processos industriais, que sob determinadas condições, podem ser utilizados como constituintes secundários. Apesar das implicações impostas pela legislação que regulamenta as atividades ligadas ao uso de materiais secundários na produção de clínquer, essa possibilidade representa para a indústria cimenteira uma alternativa para economizar matérias-primas naturais.

[007] No que se refere aos componentes menores, as próprias matérias-primas e combustíveis usados na fabricação de cimento constituem as fontes primárias destes componentes. São exemplos: calcário, argilas/xistos argilosos e carvão. Podem se originar, também, a partir de matérias-primas secundárias usuais, tais como escória de alto-forno, cinza volante, areia silicosa, óxido de ferro, bauxita e outros. Uma outra fonte importante de componentes menores é a gama de resíduos industriais que substitui, parcial ou totalmente, os combustíveis primários, incluindo-se aí pneus usados, pó de serragem impregnado, óleos residuais, lubrificantes, lodo de esgoto e solventes residuais.

[008] Associado a isso, é de conhecimento geral a preocupação da indústria de cimento do mundo todo com a preservação das fontes naturais de matérias-primas e diminuição do consumo de energia, justificando a prática de utilização

de resíduos industriais, como uma constante na produção de cimento, seja na forma de adição misturada ao clínquer na fase de moagem, seja como matéria-prima secundária, substituindo algum componente da "farinha" ou mistura crua. [009] Por outro lado, a indústria siderúrgica procura caminhos que norteiem o uso e uma destinação mais nobre para os seus subprodutos, tendo em vista o elevado volume de resíduos resultantes na produção de aço. No caso da escória de aciaria, que é um dos seus subprodutos, gerada em grande quantidade, a similaridade da sua composição química com a do cimento Portland sugere o seu aproveitamento na fabricação de cimento, seja como substituta de matéria-prima na composição da "farinha", seja como corretivo da composição, seja como adição, de maneira similar àquela da escória de alto-forno.

[0010] Das escórias siderúrgicas geradas na indústria, a mais empregada na produção de cimento é a escória granulada de alto-forno. Trata-se de uma tecnologia usual e de domínio público. De uma maneira geral, esta escória é utilizada como adição e é moída com clínquer e gipsita, para produzir o cimento Portland composto ou o cimento Portland de alto-forno.

[0011] A composição química da escória de alto-forno é parecida com a do cimento Portland, cuja reatividade hidráulica está atrelada ao resfriamento brusco, a que é submetida, logo que sai do alto-forno, granulando-se e vitrificando-se. Nestas condições, a escória de alto-forno pode ser considerada como um aglomerante, requerendo apenas uma ativação física ou química para bem desempenhar esse papel. De acordo com a NBR 5735/91 (EB-208), o teor de escória granulada de alto-forno estabelecido para adição ao cimento é de 35 a 70%.

[0012] No caso das escórias de aciaria, verifica-se que existem sérias restrições quanto ao seu emprego na fabricação de cimento, principalmente por causa da variabilidade da sua composição química. Por outro lado, verifica-se também a existência de trabalhos experimentais e patentes apresentadas em vários países, que descrevem processos, métodos e equipamentos apropriados

ao seu emprego, seja com a finalidade de utilizá-la como adição ao cimento, substituindo parte do clínquer, seja como matéria-prima secundária ou principal, neste caso, com as vantagens de diminuir a carga do forno de clínquer, a energia de produção, bem como a quantidade de CO₂ que é liberada para a atmosfera.

[0013] Segundo o Anuário Estatístico do Instituto Brasileiro de Siderurgia — IBS, de 2004, o Brasil produziu 31,1x10⁶ t. de aço bruto em 2003, tendo-se situado em 9º lugar em relação à produção mundial. Como a geração de escória de aciaria está na razão de 100 a 150 kg por tonelada de aço bruto produzido, então cerca de 3 milhões de toneladas dessa escória foram geradas, sendo que, desse total, aproximadamente 70% foram obtidos pelo processo LD. Esses números justificam o interesse em viabilizar o emprego desse resíduo na fabricação de cimento, quer utilizando técnicas usuais, quer adequando-as para esse fim, ou ainda, criando novas tecnologias. Atualmente, as formas mais usuais de reciclagem das escórias de aciaria são como base e sub-base de estradas, lastro de ferrovias, agregado para concreto, misturas asfálticas e fertilizante, entre outras. Entretanto, a presença de compostos de caráter expansivo na composição química das escórias de aciaria, tais como: óxido de cálcio (CaO) livre e óxido de magnésio (MgO) livre, FeO e Fe metálico, torna o seu uso na Construção Civil muito limitado, devendo antes passar por um processo de "envelhecimento" para sua estabilização, o que demanda certo tempo; ou resfriar com água, quando a escória sai da aciaria na forma líquida e ser transformada em "pellets" do tamanho de pedras de brita, tornando-se inerte; ou ainda, submeter a escória de aciaria a processo de envelhecimento acelerado, de modo a atender às especificações para o uso.

[0014] Por outro lado, verifica-se a existência de trabalhos que apresentam experimentos utilizando a escória de aciaria como adição ao cimento Portland, de maneira análoga à da escória de alto-forno, necessitando para isso eliminar quimicamente os compostos expansivos, por meio do processo de carbonatação ou intemperismo, além do enfrentamento de maior dificuldade de

moagem devida à presença de partículas metálicas no material.

[0015] Outros trabalhos relatam experimentos para obtenção de cimento alternativo a partir de misturas de escória de aciaria, escória de alto-forno e gipsita, mas, com certeza, a questão da sanidade deste aglomerante é preocupante.

[0016] Verifica-se ainda, uma outra linha de aproveitamento, que se utiliza da escória de aciaria para produzir clínquer, passando por um processo térmico e, portanto, não necessitando estabilização.

[0017] GEORGE, C. M.; SORRENTINO, F. P. Valorization of basic oxygen steel slags. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., Paris, 1980. Proceeding... Paris, 1980. v. II, Theme 111-140/144, p. 46-50. sugerem o emprego da escória de aciaria na manufatura de clínquer Portland como uma fonte de CaO e de SiO₂, reafirmando o que já se sabe a respeito deste resíduo quanto às suas limitações de uso, por causa da sua heterogeneidade, presença de CaO e MgO livres e ausência de atividade hidráulica; muito embora, para produção de clínquer, o fator heterogeneidade seja o mais preocupante. A heterogeneidade e o teor de CaO livre resultam da reação incompleta, durante a produção simultânea do aço e escória, no processo de refino.

[0018] A escória de aciaria é um material não poroso, denso como rocha, com uma resistência ao esmagamento relativamente alta, e sua composição química varia em função dos processos de produção de aço e da matéria-prima utilizada. Seus principais componentes químicos, e respectivas faixas de composição estimadas são: óxido de cálcio (CaO) entre 45 e 60%; óxido de silício (SiO₂) entre 10 e 15%, óxidos de ferro (como FeO ou Fe₂O₃) entre 3 e 30%, óxido de magnésio entre 3 e 13% e pentóxido de fósforo (P₂O₅) entre 1 e 4%. Além disso, a composição mineral inclui silicato dicálcico (C₂S), silicatos de cálcio e magnésio (CMS), uma fase de solução sólida de MgO, FeO e MnO, cal livre (CaO) (fase RO), e, eventualmente, silicato tricálcico (C₃S). Durante o processamento dos aços pode-se manter a escória duplamente saturada em

CaO e em C_3S . Por seu alto ponto de fusão, a escória de aciaria em contato com o aço líquido apresenta-se com duas fases: uma fase líquida e uma fase sólida composta de "pedaços" de CaO, que garantem as saturações.

[0019] Com relação à utilização da escória de aciaria como cimento e na manufatura de clínquer Portland, YU-JI, W.; GONG-XIN, X. Research on the main mineral phase and its cementitious properties of oxygen converter slag (O.C.S.). In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., Paris, 1980. Proceeding... Paris, 1980. v. II, Theme 111-19/24. descreveram alguns problemas na fabricação de cimento a partir de escória de conversor a oxigênio (O.C.S.). Estes autores relacionaram com fatores que afetam as flutuações da resistência, atividade hidráulica e expansão. Os resultados mostraram que a escória O.C.S. seria um material com certa propriedade aglomerante, dependendo do teor de C_3S . Os aluminatos e ferro aluminatos apresentaram elevada atividade hidráulica, todavia seus teores na escória eram muito baixos, e os minerais restantes mostraram-se pouco reativos. Outro inconveniente encontrado no estudo foi o excesso de CaO livre, principalmente suas soluções sólidas, ser a principal causa de insaturação. Escória com mais de 40% de C_3S e menos de 3% de CaO livre, misturada com 5 a 8 % de gipsita, mostrou que poderia ser moída para obtenção de cimento. Este cimento teria resistência inicial baixa, mas esta aumentaria a longo prazo. Estes cimentos de escória seriam à prova de abrasão e impermeáveis.

[0020] Na pesquisa de MONSHI, A.; ASGARANI, M. K. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. Cement and Concrete Research. v. 29, pg. 1373-1377, 1999, foi discutido o uso de escórias de alto-forno e de aciaria como matérias-primas na manufatura cimento Portland, antes do processo térmico, utilizando, em princípio, três matérias-primas, sendo uma escória de alto-forno, uma escória de aciaria de conversor e um calcário nas condições cru e calcinado. Os resultados permitiram verificar que, das seis misturas feitas com calcário cru e calcinado, escória de aciaria e escória de alto-forno, duas amostras, contendo 6 e 22% de escória de aciaria,

apresentaram propriedades mecânicas comparáveis às de cimentos normais, concluindo-se que, nas composições dessas misturas, o fator de saturação de cal foi mais elevado e a fase de C3S se desenvolveu melhor.

[0021] Contudo, os teores de certas substâncias, como por exemplo óxidos de Fe, contidas na escória de aciaria certamente limitam-na para utilização em quantidades expressivas.

[0022] No que se refere às patentes existentes, foram encontrados duas grandes frentes: um primeiro grupo, onde a escória é utilizada como matéria-prima principal na obtenção de material aglomerante, através de processos de refino ou de reduções para recuperação da fase metálica, ao mesmo tempo em que insere melhoria da composição química da escória, adicionando materiais contendo CaO, SiO₂, Al₂O₃ e, eventualmente, Fe₂O₃, e/ou substâncias redutoras como Al metálico, carbono ou silício (VON FORELL, 1901; FITTERER, 1949; SUZUKI, 1978; MATSUNO et. al., 1983; TAKAI, 1979; GODOY, 1995; HOIKAAS, 1995; EDLINGER, 1996 e 1999; EDLINGER & REY, 1996; EDLINGER & GOESSNITZER, 1999; SORRENTINO, 2001), e um segundo grupo, onde são apresentados procedimentos de seu aproveitamento como matéria-prima secundária na composição de uma determinada "farinha", passando pelo processo de clinquerização em forno rotativo usual na fabricação de cimento Portland (YOUNG, 1995; WATSON, 2002).

[0023] Na Patente US 982,945, de 1901, VON FORELL apresentou um processo de manufatura de cimento, a partir de escória, na qual fazia uma adição de cal quando ainda no estado líquido. Esta mistura passava por um processo térmico, em forno rotativo, dentro do qual se fazia fluir oxigênio aquecido. Na agitação mecânica, causada pela rotação do forno, porções da mistura se separavam, sendo projetadas através do fluido para dessulfuração; e, na desintegração do material, após o tratamento térmico, a massa saía do forno, e era imediatamente granulada na forma usual, por meio de um injetor de vapor, e na Patente US 2,471,562 de 1949, FITTERER apresentou um processo de tratamento metalúrgico em que uma escória básica fundida

poderia ser convertida, produzindo ligas de ferro-manganês ou liga sílico-manganês, com formação simultânea de escória para agricultura, agregado para construção, clínquer de cimento, fertilizantes, ou material adequado para uso como fluxo em forno elétrico. Nesse processo seriam utilizados materiais de redução adicionados à escória, de preferência aqueles de natureza exotérmica (alumínio metálico, ferro-silício e "outros agentes") com o propósito de manter a fluidez da escória.

[0024] Todavia, especificamente para clínquer de cimento, o processo não demonstrou praticidade, pela dificuldade de moagem do material resultante, não tendo, inclusive sido encontrados registros da produção de cimento empregando tal processo. Adicionalmente, o processo era adequado às escórias de aciaria provenientes de fornos de refino Siemens-Martin (processo Open Hearth), atualmente em desuso.

[0025] Com relação à Patente US 4,124,404 de 1978, SUZUKI et al. propuseram um método de manufatura de cimento de escória de aciaria pela redução da escória empregando carbono, descarregada de um forno de aciaria, como forno convertedor LD, forno do tipo "open hearth" ou forno de arco elétrico; seguida de sua oxidação para obtenção de uma escória composta de 68 a 72% de óxido de cálcio (CaO), 22 a 26% de dióxido de silício (SiO_2), 1 a 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e 0,2 a 1% de óxido de ferro (Fe_2O_3). Todavia, os inventores conseguiram estes resultados empregando aditivos para abaixamento do ponto de fusão e com função corretiva da composição química da escória, tornando-a mais próxima possível daquela do cimento Portland comum, trabalhando com os processos de redução, oxidação e ajustes da composição. Esse processo se mostrou complexo, por necessitar de modificações na aciaria convencional e por prejudicar a rotina de produção de aço. Outra limitação é o elevado consumo de energia para promover as reações e a necessidade do controle do processo para evitar a formação de carbetos de cálcio, prejudicial ao cimento.

[0026] Na Patente US 4,141,722 de 1979, TAKAI et al. do Japão,

apresentaram um método de tratamento de escórias metalúrgicas, que consiste em melhorar a estabilidade da escória por meio de ajuste da composição química, de maneira que incluísse de 2 a 8 partes, em massa, do Fe total e 7 a 18 partes, em massa, de Al_2O_3 ; a basicidade (alcalinidade, no jargão metalúrgico), relação (CaO/SiO_2) de 1,3 a 1,65; oxidação do Fe metálico na escória fundida; e resfriamento sob condições que resultasse numa escória granulada. No entanto, o produto resultante possui limitações de emprego, tendo aplicação como areia artificial ou como agregado estável para a manufatura de concreto.

[0027] A invenção relativa à Patente US 4,652,310, 1987, de TORMARI, et al., se referiu a um processo de melhoramento da escória de aciaria para servir de agente endurecedor de solos fracos. Isso seria conseguido adicionando 5 a 30%, em massa, de um agente melhorador, composto de um ou mais materiais do tipo rocha de silicato, mineral, calamina (mineral formado por silicato de zinco), vidro residual, areia residual de fundição, sobras de tijolos, lama vermelha, lava vulcânica, escória de alto-forno e óxido de ferro, à escória de aciaria fundida, para produzir uma reação de fusão. Contudo, a escória resultante, mesmo resfriada rapidamente e tratada de modo a remover o ferro, necessita ser misturada com cimento, por não possuir a atividade hidráulica necessária para ser considerada como clínquer.

[0028] Na invenção constante da Patente US 5,255,900 de 1993, SCHOTT apresentou um método para processar escórias líquidas e quentes, incluindo o transporte da escória a ser processada para um nível mais acima de um material granular que forma um leito fluidizado, com temperatura inferior à temperatura de solidificação da escória; resfriamento da escória a uma temperatura abaixo daquela de solidificação, com granulação simultânea e; manutenção da temperatura do leito fluidizado à temperatura abaixo daquela de solidificação da escória. Todavia, as escórias granuladas por esse processo possuem limitações como material hidráulico, dependendo da composição química das escórias empregadas.

[0029] Com relação à Patente US 5,393,342 de 1995, HOOIKAAS apresentou um cimento hidráulico composto a partir de uma mistura formada por clínquer de cimento, escória granulada de alto-forno e escória de aciaria cominuídos. Do mesmo inventor, a US 5,395,443 de 1995 referiu-se a um método de preparação de um material aglomerante hidráulico, a partir de escória de aciaria, compreendendo a formação de um gradiente férrico pela adição de um composto precipitante férrico na escória líquida, como por exemplo areia, pedregulho, quartzo, ou outro material que contenha sílica; a separação da fração rica em ferro formada; a separação da fração pobre em ferro, e o resfriamento e a cominuição desta última para obtenção do material hidráulico. Entretanto, a primeira patente implica numa utilização combinada da escória de aciaria em relativamente pequenas quantidades com outros materiais, e a segunda requer aporte considerável de energia que encarece o processo.

[0030] Na patente brasileira PI 9.506.490-7 (1995) (originada da US 5,421,880, 1995), YOUNG propôs utilizar a escória de aciaria como urna das matérias-primas para produzir cimento num forno rotativo longo convencional, ou seja, através da sua adição como partículas de diâmetro de até 2" no forno juntamente com o material de alimentação (calcário, argila, etc.), com a vantagem de não ser necessária a sua pulverização ou cominuição. Todavia, permanecem as limitações na quantidade relativa de escória a empregar no cômputo geral, advindas do seu não-tratamento e presença de substâncias indesejáveis ou em excesso.

[0031] No processo idealizado por YOUNG (PI 9.506.490 e/ou US 5,421,880, 1995), consta o emprego da escória a um limite máximo da ordem de 10% na farinha, podendo-se ampliá-lo caso a escória utilizada possua um teor de ferro total menor do que o usualmente apresentado. O teor elevado de ferro dificulta o uso da escória por ser uma concentração muito elevada, quando comparado ao teor presente nas matérias-primas principais do clínquer Portland, além de prejudicar a moagem.

[0032] Na Patente US 5,478,392 de 1995 (HOOYKAAS), foi apresentado um

processo de granulação de uma escória de aciaria com água sob pressão, para superar o problema da CaO livre. Todavia, a fração pobre em ferro produzida só é aplicável como matéria-prima na produção de um aglomerante inorgânico, se tiver uma relação Ca/Si adequada a este propósito. Por outro lado, a escória de aciaria granulada pode ser utilizada como agregado para construção, rodovias e aterros, aplicação essa vastamente conhecida.

[0033] A invenção relativa à Patente US 5,501,721 de 1996 (EDLINGER) apresentou um processo para obtenção de ferro gusa e clínquer de cimento num reator de fusão a gás, onde uma série de contaminantes poderia ser disposta com segurança durante a produção do aço. O processo compreendia em alimentar um reator pré-aquecido com uma carga de cal, junto com uma porção de minério de ferro numa cuba de alto-forno pré-aquecida, calcinada e carregada de acordo com a composição do clínquer desejado. Todavia, tal processo envolve mudanças drásticas, onerosas e significativas dos processos de aciaria utilizados pelas siderúrgicas.

[0034] A Patente US 5,516,357 de 1996, de EDLINGER & REY, referiu-se a um processo de preparação de cimento a partir de escórias metalúrgicas, no qual escórias líquidas de processos de redução e processos de fabricação de aço, como por exemplo escória de alto-forno e de conversor respectivamente, seriam misturadas juntas e com cal. Numa primeira fase, o resfriamento a temperaturas acima de 1200 °C seria mais lento que numa 2ª fase, de granulação, e o produto obtido seria granulado e/ou moído para obtenção de cimento com propriedades hidráulicas melhoradas. Com esse procedimento, os inventores afirmaram que nestas condições formavam-se, em grande extensão, as fases requeridas para as propriedades hidráulicas, em particular as fases C_3S , C_2S e, especialmente, bredigita, forçando o crescimento dos cristais. Contudo, sabe-se que este procedimento envolve a necessidade do processo aplicar uma quantidade considerável de energia na mistura, pelo fato da reação com a cal ser endotérmica.

[0035] Na Patente US 5,882,375 de 1999, EDLINGER & GOESSNITZER

apresentaram um processo de produção de aglomerantes hidráulicos, aço bruto e/ou ligas, tais como FeCr ou FeV, a partir de escórias de aciaria básicas contendo cromo e/ou vanádio. A escória de aciaria no estado líquido seria misturada com escória de alto-forno, escória de forno de arco elétrico, poeira de aciaria, substâncias metálicas residuais, resíduos de incineração de refugos e/ou aditivos ácidos para baixar a viscosidade, onde o aço seria sedimentado e separado da escória. Na escória remanescente, num primeiro estágio da redução, o ferro passaria à fase metálica e o teor de óxido de ferro na escória se situaria entre 1 e 5%. Num segundo estágio de redução seriam produzidos Cr ou V metálicos ou ferroligas e, por conseguinte, a escória hidraulicamente ativa seria separada. No entanto, esse processo se restringe a escórias de alto cromo e vanádio, assim como não contempla a utilização do produto como ingrediente em uma farinha, num co-processamento para fabricação de clínquer em fábrica de cimento. Mesmo que o processo fosse executado somente em um primeiro estágio, a escória reteria teores muito elevados de Cr e V, que poderiam ser prejudiciais para o meio ambiente.

[0036] Na Patente US 5,944,870 de 1999, EDLINGER apresentou um processo no qual algumas escórias, em particular as escórias problemáticas, poderiam de uma maneira simples ser convertidas em aglomerantes hidráulicos e adições aglomerantes na produção simultânea de ferro gusa ou aço. Para isso, o processo consistiria substancialmente da mistura de escórias de aciaria no estado líquido com minérios de ferro, minérios básicos pobres, carepas de laminação ou poeira metalúrgica e cal. A escória férrica formada seria reduzida num reator próprio, formando ferro líquido e uma fase sinterizada, enquanto o carbono fosse queimado. Na seqüência, a fase sinterizada seria descarregada como um clínquer. No entanto, como ocorre em outros casos, este procedimento necessita do fornecimento de uma quantidade considerável de energia para manter a temperatura em condições satisfatórias para que ocorram as reações e para possibilitar o resfriamento adequado.

[0037] Neste trabalho, considerou-se que também se tem a possibilidade do

aproveitamento de escória de aciaria para obtenção de cimento, embora os teores desses elementos na escória sejam muito diferenciados dos teores encontrados no clínquer Portland, principalmente com relação aos teores de ferro, manganês, magnésio e fósforo.

[0038] Na mesma linha estudou-se, então, uma forma de preparar a escória de aciaria, transformando-a em uma escória tratada, de modo a otimizá-la quimicamente e maximizar a sua proporção de uso, no cômputo geral, como matéria-prima para produção de clínquer de cimento Portland.

[0039] A partir de pesquisas realizadas com a escória de aciaria produzida, com vistas a utilizá-la como matéria-prima para a fabricação de clínquer, e procurando alternativas de processo economicamente viáveis e que modificassem minimamente os processos de produção de aço utilizados na aciaria LD, desenvolveu-se o objeto da presente patente, que tem como novidade a modificação da composição da escória de aciaria ainda quente, proveniente diretamente do convertedor, através de sua redução com subprodutos ou resíduos industriais metálicos ou metais e suas sucatas, redutores de ferro em reações exotérmicas.

[0040] O material resultante, doravante designado como "escória reduzida" é posterior e adequadamente resfriado, lenta ou bruscamente, a fim de se obter um material passível de ser separado magneticamente, no intuito de sua fração metálica retornar ao processo de aciaria e sua fração não metálica ser misturada à fração britada e não metálica de escória não reduzida, para a obtenção de um subproduto siderúrgico utilizável como matéria-prima na indústria cimenteira, doravante chamado de "escória tratada ESCACIM".

[0041] Objetivando aproveitar a escória tratada ESCACIM na fabricação de cimento, a presente patente se refere a um processo que acarreta, nessa fabricação, possibilidade de redução do consumo de energia, redução do custo de produção, redução do consumo de recursos naturais, redução da emissão de CO₂ para a atmosfera e de resíduos sólidos para o meio ambiente, com a transformação desses resíduos em um subproduto técnica e economicamente

viável para fabricação otimizada de produto de grande utilidade.

[0042] O objeto da presente patente permite ainda a modificação da etapa de disposição da escória de aciaria ainda quente, sem comprometimento do processo de fabricação de aço nos convertedores da siderúrgica, além de utilizar recursos já existentes na aciaria.

[0043] Para melhor entendimento e compreensão de como se constitui o "TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA E RESPECTIVO PRODUTO RESULTANTE, PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO", objeto da presente patente, este se aplica essencialmente a partir do vazamento da escória de aciaria do convertedor, sendo a rota para a obtenção de escória tratada ESCACIM para a composição de farinhas da indústria cimenteira, utilizada para a fabricação de clínquer, compreendida nas etapas a seguir descritas:

[0044] Etapa 1: Vazamento da escória do convertedor no sistema de coleta , à temperatura mínima de 1350 °C, preferencialmente acima de 1500°C, e transporte para recebimento de adição em um reator de redução, com adição progressiva e simultânea de redutor, em proporção entre 5 e 35% em massa em relação à massa total estimada, dependendo das respectivas composições e aguardo para que a reação se complete, com eventual aquecimento do sistema.

[0045] O redutor pode ser preferencialmente borra de alumínio ou outro subproduto similar, ou sucata, ou resíduo, ou material que contenha ou seja constituído por alumínio metálico, silício metálico ou carbono.

[0046] Por questões energéticas e térmicas, recomenda-se que o reator de redução seja revestido de material refratário de óxido de magnésio ou alumina-carbono, visto que os potes de escória convencionais ou reatores sem revestimento são menos adequados porque a ausência de revestimento permite que grande parte do calor da escória se transfira para o próprio pote.

[0047] Etapa 2: Após a extinção da reação de redução no reator de redução, realiza-se o resfriamento da escória reduzida até temperatura ambiente em um

local ou dispositivo de resfriamento adequado, podendo-se aproveitar a perda de calor no transporte do material como suplementação do resfriamento.

[0048] Etapa 3: Britagem, quando necessária, e separação magnética da escória reduzida para a obtenção da escória reduzida não metálica e a recuperação da fração metálica. A granulometria do material britado deve estar em relação ao seu uso posterior.

[0049] Etapa 4: Mistura opcional da escória reduzida não metálica com a fração britada e não metálica de escória não reduzida visando a obtenção de escória tratada ESCACIM para fabricação de clínquer.

[0050] A fração não metálica da escória reduzida pode ser misturada com a fração britada e não metálica de escória não reduzida, em uma proporção que resulte em uma escória tratada ESCACIM cuja composição química possua relação Al_{total}/Fe_{total} entre 1 e 3 em massa e uma relação escória reduzida / escória não reduzida igual ou maior a 0,5 em massa.

[0051] Com base no conhecimento da composição química das escórias não-reduzida e reduzida, como mostrado na Tabela 1, podem ser formulados subprodutos siderúrgicos a partir da mistura de ambas, de forma a permitir a sua utilização na dosagem de farinhas, utilizando-se algumas das principais matérias-primas utilizadas na fabricação de cimento Portland e matérias-primas disponíveis na siderurgia.

Tabela 1: Composição química das escórias não reduzida, reduzida (frações não metálicas) e escória tratada ESCACIM .

Determinações, %	Escória não reduzida	Escória reduzida	Escória tratada ESCACIM
Anidrido silícico (SiO_2)	10,6	10 - 14	10 — 14
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	1,7	1 - 32	10 - 20
Óxido férrico (Fe_2O_3)	15,5	0,2 - 4	1 - 10
Óxido ferroso (FeO)	16,0	0,2 - 4	5 - 10

Ferro metálico (Fe°)	0,5	0,2 - 4	0,2 - 4
Óxido de cálcio (CaO)	40,3	40 - 50	41 - 48
Óxido de magnésio (MgO)	9,2	8 - 12	8 - 12
Óxido de cálcio (CaO) livre	5,1	0,3 - 6	0,5 - 6

[0052] No desenvolvimento da aplicação da escória tratada ESCACIM para produção de farinha e clínquer, foram confeccionados lotes de clínqueres reproduzindo as etapas relativas ao processo industrial de fabricação do clínquer Portland, e adotando os módulos e índices tradicionalmente utilizados para a elaboração de clínquer, bem como o cálculo potencial de BOGUE para estimar a composição potencial ou mineralógica final de clínqueres.

[0053] As Tabelas 2 e 3 apresentam casos extremos utilizando escória tratada ESCACIM, areia quartzosa e calcário. Os teores de óxido férrico (FeO) e ferro metálico (Fe°) dos clínqueres não foram determinados, porém, deduz-se que estão ausentes ou a níveis não detectáveis, haja visto que as calcinações industriais para a fabricação de clínqueres ocorrem em atmosfera oxidante para eliminar o óxido férrico (FeO) e ferro metálico (Fe) provenientes dos subprodutos siderúrgicos utilizados nas dosagens. A melhor condição foi monitorada através de análise química, CaO livre, MgO livre, microscopia de luz transmitida e difração de raios-X, além de uma prévia inspeção visual.

[0054] O uso de areia como fonte de sílica foi adotado como estratégia para permitir a minimização dos óxidos de alumínio presentes na argila, os quais também poderiam vir a ser fatores limitantes na quantidade de escória tratada a participar no cômputo final da dosagem das matérias-primas para obtenção de um clínquer Portland.

[0055] A partir de escórias tratadas ESCACIM, formuladas dentro da faixa apresentada na Tabela 1, foram feitos diversos experimentos laboratoriais, comprovando-se a viabilidade da fabricação de clínquer a partir de farinhas de composição, expressa percentualmente em relação ao peso total:

[0056] Escória tratada ESCACIM, adicionada à mistura entre 0,5 e 50%;

[0057] Fonte de cálcio, preferencialmente calcário, cuja composição possua teor de óxidos totais na base não volátil acima de 88%, em massa, com eventual uso de cal virgem, adicionada à mistura entre 25 e 75%;

[0058] Fonte de sílica, preferencialmente areia ou argila, adicionada à mistura entre 10 e 20%.

Tabela 2: Composição química de escória tratada ESCACIM (mistura de escória reduzida com 10% de borra de alumínio e escória não reduzida), farinha e clínquer resultante, utilizando-se calcário e areia.

ENSAIOS QUÍMICOS			
DETERMINAÇÕES (% em peso)	ESCÓRIA TRATADA ESCACIM	FARINHA	CLÍNQUER
. Perda ao fogo	n.d.	27,5	0,22
. Anidrido silícico (SiO ₂)	12,7	14,9	20,1
. Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	16,4	4,33	5,39
. Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	3,3	0,98	4,35
. Óxido ferroso (FeO)	5,3	1,40	64,7
. Ferro metálico (Fe ^o)	1,3	0,37	---
. Óxido de cálcio (CaO)	45,2	46,7	---
. Óxido de magnésio (MgO)	9,7	2,74	3,12
. Óxido de cálcio (CaO) livre	1,0	n.a.	0,4
. Relação alumínio (Al) total/ (Fe) ferro total	1,1	---	---
DOSAGEM (% em peso)			
Escória tratada ESCACIM	---	25,4	---
Calcário	---	62,7	---
Areia	---	11,8	---
Rel. escória reduzida / escória não reduzida.	6,3	---	---
MÓDULOS (adimensionais)			
Fator de saturação da cal (FSC)	---	95,8	---

Módulo de sílica (MS)	---	2,0	---
Módulo de alumínio (MA)	---	1,4	---
COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POTENCIAL (% em peso) - (BOGUE)			
Silicato tricálcico (C ₃ S)	---	60,1	67,9
Silicato dicálcico (C ₂ S)	---	13,5	6,2
Aluminato tricálcico (C ₃ A)	---	8,7	6,9
Ferroaluminato tetracálcico (C ₄ AF)	---	12,8	13,3

Tabela 3: Composição química de escória tratada ESCACIM (mistura de escória reduzida com 25% de borra de alumínio e escória não reduzida), farinha e do clínquer resultante, utilizando-se calcário e areia

ENSAIOS QUÍMICOS			
DETERMINAÇÕES (% em peso)	ESCÓRIA TRATADA ESCACIM	FARINHA	CLÍNQUER
. Perda ao fogo	n.d.	29,0	0,1
. Anidrido silícico (SiO ₂)	10,8	14,7	20,3
. Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	18,3	4,3	7,1
. Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	5,5	1,3	4,7
. Óxido ferroso (FeO)	6,0	1,4	---
. Ferro metálico (Fe ^o)	0,2	0,2	---
. Óxido de cálcio (CaO)	39,6	46,4	64,7
. Óxido de magnésio (MgO)	8,2	2,6	2,5
. Óxido de cálcio (CaO) livre	1,9	n.a.	0,2
. Relação alumínio (Al) total/ (Fe) ferro total	1,6	---	---
DOSAGEM (% em peso)			
Escória tratada ESCACIM	---	21,3	---
Calcário	---	66,2	
Areia	---	12,5	---

Rel. escória reduzida / escória não reduzida	1,1	---	---
MÓDULOS (ADIMENSIONAIS)			
Fator de saturação da cal (FSC)	---	95,6	---
Módulo de sílica (MS)	---	2,0	---
Módulo de alumínio (MA)	---	1,4	---
COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POTENCIAL (% em peso) - (BOGUE)			
Silicato tricálcico (C ₃ S)	---	60,1	54,5
Silicato diicálcico (C ₂ S)	---	13,9	17,2
Aluminato tricálcico (C ₃ A)	---	8,7	10,9
Ferroaluminato tetracálcico (C ₄ AF)	---	13,0	14,2

n.d: não determinável; n.a.: não aplicável.

[0059] Os resultados apresentados permitem observar que na etapa de dosagem já se observa a possibilidade de emprego de quantidades expressivas de materiais de origem residual (escória tratada ESCACIM).

[0060] As análises químicas dos clínqueres resultantes indicam materiais de boa qualidade e interesse industrial, sendo ainda compatíveis com as previsões de dosagem, de modo similar ao que ocorre na fabricação tradicional de clínquer.

REIVINDICAÇÕES

1. **"TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO"**, caracterizado **pela** utilização de material proveniente somente do processo de aciaria e diretamente do convertedor, através de sua redução com subprodutos ou resíduos industriais metálicos ou metais e suas sucatas, redutores de ferro em reações exotérmicas, compreendendo as seguintes etapas:

Etapa 1: vazamento da escória do convertedor no sistema de coleta ou transporte de escória, à temperatura mínima de 1350 °C e transporte para adição em um reator de redução com adição progressiva e simultânea de redutor em uma proporção entre 5 e 35%, em massa, em relação à massa total estimada, e aguardo para que a reação se complete, com eventual aquecimento do sistema;

Etapa 2: resfriamento, após a extinção da reação de redução no reator de redução, através do vazamento em um pote de escória, seguido de transporte até um local ou dispositivo de resfriamento adequado, para o resfriamento até temperatura ambiente;

Etapa 3: britagem e separação magnética da escória reduzida, em uma planta de britagem, para a obtenção da escória reduzida não metálica e respectiva fração metálica;

Etapa 4: eventual mistura da escória reduzida com a fração britada e não metálica de escória não reduzida, e em uma planta de mistura, para a obtenção de escória tratada.

2. **"TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO"**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado **por** o reator de redução opcionalmente ser revestido de material refratário de óxido de magnésio ou alumina-carbono.

3. **"TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCORIA DE ACIARIA PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO"**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado **por** o redutor ser borra de alumínio ou outro

subproduto similar ou sucata, ou resíduo contendo alumínio metálico.

4. **"TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO"**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o redutor ser constituído por silício metálico ou carbono.

5. **"TRATAMENTO SIDERÚRGICO DE ESCORIA DE ACIARIA PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO"**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a fração eventualmente britada e não metálica da escória reduzida ser misturada com a fração britada e não metálica de escória não reduzida, em uma relação escória reduzida / escória não reduzida maior ou igual a 0,5 em massa.