



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

VALORIZAÇÃO DA ESCÓRIA BRANCA RESULTANTE DO PROCESSO DE AFINAÇÃO NA ACIARIA ELÉTRICA

MARIA BEATRIZ LIMA RODRIGUES CARNEIRO

Dissertação submetida para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia do Ambiente

Desenvolvida na

Siderurgia Nacional da Maia



Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho

(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador: Joana Maia Moreira Dias

(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Co-Orientador: Maria Cristina da Costa Vila

(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Supervisor Empresarial: Miguel Alves Pereira

(Chefe de departamento da Aciaria)

Janeiro, 2021

Agradecimentos

Agradeço à Professora Joana Dias pela disponibilidade e pelas críticas construtivas dadas durante todo o trabalho desenvolvido. À minha co-orientadora, Professora Cristina Vila agradeço por todo o apoio, disponibilidade e conhecimento que me transmitiu durante este processo. Agradeço também à Engenheira Célia Cerqueira por todo o auxílio e disponibilidade demonstrados.

Agradeço à empresa Megasa, pela forma como sempre me receberam, em especial ao Engenheiro Miguel Alves Pereira por toda a disponibilidade e interesse demonstrados. Sem ajuda da Megasa este trabalho não seria possível e por isso estou imensamente grata.

Aos meus pais agradeço todo o esforço e apoio que me deram ao longo desta jornada. Agradeço por terem estado ao meu lado quando as coisas não estavam a correr como deviam, por tanta paciência que sempre tiveram quando eu falhava, por acreditarem sempre em mim, mesmo quando eu não acreditei e por serem sempre o meu porto seguro.

Ao meu irmão mais velho, Rui, agradeço pela companhia enquanto trabalhava nesta tese durante o verão, por teres sempre gordices para me dar e por seres o exemplo vivo de coragem e força, de alguém que realmente seguiu e excedeu o seu sonho. À minha irmã, Mariana, agradeço por seres tão diferente de mim e por me mostrares a importância de bater o pé e torcer sempre pelo que acreditamos que é correto, a tua determinação é um grande exemplo para mim. À minha prima e irmã, Catarina, estes 5 anos não teriam sido os mesmos sem ti, és a minha companheira de todas as horas, e sempre serás.

Às minhas amigas mais antigas, Leonor e Dora, agradeço por me aturarem desde sempre e para sempre. Às minhas amigas mais recentes, Sharki, Soli e Mafalda, agradeço pela nossa amizade tão improvável, mas tão importante. Um obrigado a todas por saber que posso contar sempre com vocês nos piores e nos melhores momentos. Espero que a vida tenha muitos mais para partilhar com vocês.

Agradeço ainda às minhas companheiras desde o primeiro dia, Marta, Mónica, Joana e em especial à Bárbara, por ter sido a minha companhia e motivadora nesta última fase.

Aos amigos que esta faculdade me deu, agradeço por me fazerem sentir o que é uma família de coração, nunca esquecerei estes anos passados ao vosso lado. Um especial agradecimento ao meu amigo Tomás que foi a minha maior força e apoio durante a realização desta tese e também nestes últimos anos.

Resumo

A crescente preocupação com o meio ambiente implica a procura de soluções sustentáveis para os resíduos e subprodutos das siderurgias. A escória branca, um subproduto da afinação do aço, ainda não apresenta uma via definida para um aproveitamento completo deste subproduto.

Na SN Maia, por cada tonelada de aço produzido resultam, em média, 17 kg de escória branca. Até ao momento, a gestão realizada pela empresa consiste na reintrodução deste subproduto no forno elétrico, como substituto parcial da cal. Este método pode ser considerado contraprodutivo, uma vez que, as impurezas presentes na escória retomam ao banho de aço. No entanto, a empresa reporta uma poupança de 8 kg de cal por tonelada de aço produzido.

Esta dissertação, desenvolvida em parceria com a SN Maia, teve como objetivo avaliar alternativas de valorização mais eficazes para a escória branca resultante do processo de afinação na aciaria elétrica.

As análises das amostras de escória por espectroscopia de fluorescência de raios X mostraram a prevalência dos elementos cálcio (35%), silício (28%), magnésio (8%) e alumínio (2%). Os resultados da quantificação do enxofre foram de 1,13 g/kg para uma amostra de escória branca. O pH da escória apresenta valores próximos de 12,6, tendo sido realizados ensaios para a determinação da capacidade de neutralização básica ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$) onde foram necessárias cerca de 11 mol de H^+ /kg_{escória} para diminuir o pH até 3 evidenciando a sua capacidade de neutralização; contudo, utilizando CaO, foi necessário usar cerca do dobro.

A classificação granulométrica mostrou que 22% da amostra de escória branca são partículas dispersas com diâmetro superior a 4,75 mm e que 70% da amostra apresentava granulometria muito fina ($< 0,106 \text{ mm}$). As amostras de escória branca contêm apenas 0,3% de cal livre, o que aponta para um baixo potencial de reutilização uma vez que o CaO se encontra ligado a outros elementos.

De acordo com o elevado pH do material, os resultados dos ensaios de capacidade de neutralização e a revisão bibliográfica, formulou-se a hipótese de utilização deste produto para regulação do pH de solos. Em sequência, foram realizados ensaios com um solo ácido granítico (pH de 5,1).

Foram usadas 20 g de solo e diferentes incrementos de escória branca (5 mg a 1 g) onde foi avaliada a influência tempo de contacto (4 dias), tempo de agitação (30 min a 150 min) e tempo de repouso (10 min a 23 h). Foram ainda realizados dois ensaios utilizando 100 g de solo, aos quais se adicionou 10 mg e 30 mg de escória. Nestes, o intervalo de repouso oscilou entre 10 min a 19 horas.

Dado que o pH de um solo fértil varia entre 6 e 7, os resultados mais promissores foram atingidos no ensaio utilizando 30 mg de escória branca em 100 g de solo granítico (300 g/t solo), onde se obteve um pH de 6,2 após 19 horas de repouso.

O estudo mostra que há um potencial de aplicação da escória como agente de neutralização de solos; contudo, são necessários estudos subsequentes para validar esta alternativa.

Palavras chave: Escória branca; Aciaria elétrica; Forno de Panela; Solos ácidos; Cal; Correção de pH.

Abstract

The growing concern with the environment implies the search for sustainable solutions for the waste and by-products of steel mills. White slag, a by-product of steel refining, still does not have a defined way to fully exploit this by-product.

At SN Maia, for each ton of steel produced, on average, 17 kg of white slag are generated. So far, the company's management consists of reintroducing this by-product into the electric arc furnace, as a partial substitute for lime. This method can be considered counterproductive, as the impurities in the slag return to the steel bath. However, the company reports a saving of 8 kg of lime per ton of steel produced.

The present dissertation, developed in partnership with SN Maia, aimed to evaluate more effective recovery alternatives for white slag.

The analysis of the slag samples by X-ray fluorescence spectroscopy showed the prevalence of calcium (35%), silica (28%), magnesium (8%) and aluminum (2%). The results of nsulfur quantification were of 1,13 g/kg for one of the white slag sample. The slag pH is close to 12.6 and laboratory tests were done to determine the basic neutralization capacity ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$) where approximately 11 mol of $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{slag}}$ were required to decrease the pH to 3, showing its neutralization capacity; however, using CaO, it was necessary to use about twice as much.

The granulometric classification showed that 22% of the white slag sample are dispersed particles with a diameter greater than 4.75 mm and that 70% of the sample had very fine granulometry (<0,106 mm). White slag samples contain only 0.3% of free lime, which points to a low potential for reuse, as CaO is combined with other elements.

According to the high pH of the material, the results of the neutralization capacity tests and the literature review, the hypothesis of using this product to regulate the pH of the soils was formulated. Laboratory tests were carried out with a granitic acid soil (pH of 5.1).

Tests were done with 20 g of soil and different increments of white slag (5 mg to 1 g) to evaluate the influence of contact time (4 days), stirring time (30 min to 150 min) and rest time (10 min to 23 h). Two tests were also carried out using 100 g of granitic soil to which 10 mg and 30 mg of slag were added. In those, the rest time ranged from 10 min to 19 hours.

The pH of a fertile soil varies between 6 and 7, the most promising results were achieved in the test using 30 mg of white slag in 100 g of granitic soil (300 g / t soil), where a pH of 6.2 was obtained after 19 hours of rest.

The study shows that there is a potential for the use of white slag use as a soil neutralizing agent; however, further studies are required to validate this alternative.

Keywords: White Slag; Electric Steel Mill; Ladle Furnace; Acid Soils; Lime; pH Correction.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Siglas e Abreviaturas	xi
Símbolos e Fórmulas químicas	xi
1. Introdução	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Apresentação da empresa	2
1.3. Objetivos	3
1.4. Estrutura	3
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Matérias primas	5
2.1.1. Sucata ferrosa	5
2.1.2. <i>Hot Briquetted Iron (HBI)</i>	6
2.1.3. Ferro-ligas	6
2.1.4. Cal	7
2.1.5. Oxigénio	8
2.1.6. Árgon	8
2.2. Etapas do processo	8
2.2.1. Parque de sucata	8
2.2.1.1. <i>Forno elétrico a arco</i>	9
2.2.1.2. <i>Forno de panela</i>	15
2.2.1.3. <i>Vazamento contínuo</i>	17
2.2.2. Laminagem	17

2.3. Escória.....	18
2.4. Valorização da escória branca.....	20
2.5. Atual gestão da escória branca na SN Maia.....	23
3. Materiais e Métodos.....	25
3.1. Amostras de escória	25
3.2. Caracterização das amostras	27
3.2.1. Análises SEM EDS	27
3.2.2. Determinação da composição química das amostras	27
3.2.3. Caracterização granulométrica.....	28
3.2.4. pH.....	29
3.2.5. Capacidade de neutralização	29
3.2.6. Determinação do enxofre	30
3.2.7. Determinação do CaO livre.....	30
3.3. Ensaio de lixiviação.....	31
3.4. Ensaio para neutralização de solos ácidos	32
3.4.1. Efeito do tempo de agitação na neutralização da acidez dos solos	32
3.4.2. Efeito do tempo de repouso na neutralização da acidez dos solos.....	32
4. Resultados e discussão	35
4.1. Caracterização das amostras	35
4.1.1. Análises SEM EDS	35
4.1.2. Determinação da composição química das amostras de escória	39
4.1.3. Determinação da composição granulométrica	44
4.1.4. pH.....	46
4.1.5. Capacidade de neutralização	47
4.1.6. Determinação do enxofre	49
4.1.7. Determinação da cal livre	49
4.2. Ensaio de lixiviação.....	50
4.3. Ensaio para a neutralização da acidez dos solos.....	51

4.3.1.	Efeito do tempo de agitação na neutralização da acidez dos solos	51
4.3.2.	Efeito do tempo de repouso na neutralização da acidez dos solos.....	51
5.	Conclusões	56
5.1.	Trabalhos futuros	57
	Referências bibliográficas.....	58

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema 3D do forno elétrico utilizado na SN Maia (Sarralle 2006).....	9
Figura 2 - Cesto a descarregar sucata no forno (Rainer, Miguel et al. 2012).	10
Figura 3 - Amostras 15,16,17,18 e 19 de entrada e saída do forno de panela.....	25
Figura 4 – Agitador de peneiros com a sequência vertical de crivos utilizada na caracterização granulométrica.	29
Figura 5 - Titulação com HCl da solução de etilenoglicol e escória.....	31
Figura 6 - Imagem SEM com indicação da posição das zonas Z1 e Z2 na amostra de entrada do forno de panela.	35
Figura 7- Espectro da análise SEM-EDS na amostra de entrada 17 do forno de panela (global) (kV:15.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.47, AmpT:51.2).....	36
Figura 8 - Imagem SEM com indicação da posição da Z1 e Z2 na amostra de saída 17 do forno de panela.	37
Figura 9 - Espectro da análise SEM-EDS na amostra de saída 17 do forno de panela (global) (kV:15.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.47, AmpT:51.2).....	38
Figura 10 - Curvas granulométricas das amostras 15 e 17 de saída do forno de panela.....	44
Figura 11 – Curvas granulométricas das amostras 18 e 19 de saída do forno de panela.	45
Figura 12 – Capacidade de neutralização de ácido (HNO ₃ , 1M) das amostras de entrada (esquerda) e saída (direita), respetivamente.	47
Figura 13 - Capacidade de neutralização da amostra da tulha.	48
Figura 14 - Curva de neutralização do CaO.....	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Valores de cal viva e dolomítica utilizada por quantidade de aço produzido na SN Maia em 2019.	7
Tabela 2 - Valores referentes à produção e consumos no forno elétrico no ano 2019.....	14
Tabela 3 - Consumos do forno de panela por tonelada de billete produzido no ano de 2019.....	17
Tabela 4 - Cor da escória de acordo com a presença de diferentes óxidos.	19
Tabela 5 - Valores comparativos da utilização da escória branca no forno elétrico da SN Maia.	23
Tabela 6 – Consumo de matérias-primas sem a reintrodução da escória branca no Forno Elétrico.....	24
Tabela 7 - Consumo estimado de matérias-primas com a reintrodução de escória branca no forno Elétrico.....	24
Tabela 8 - Denominação das amostras de escória.....	25
Tabela 9 - Especificação das análises/ensaios realizados e respetivas amostras.	26
Tabela 10 - Massa de escória utilizada nos ensaios usando 20 g de solo.	32
Tabela 11 - Massa de escória utilizada nos ensaios usando 20 g de solo.	32
Tabela 12 - Resultados obtidos por SEM EDS no CEMUP para a amostra de entrada 17 do forno de panela.	36
Tabela 13 - Resultados obtidos por SEM-EDS para a amostra 17 de saída do forno de panela.....	38
Tabela 14- Composição química da escória branca obtidas por análises de SEM e EDS segundo a literatura. [Adaptado de (Rađenović, Malina et al. 2013)]	39
Tabela 15 - Resultados obtidos por FRX (%) para as amostras 15,17, 18 e 19 de entrada e saída do forno de panela.	40
Tabela - Valores de desvio padrão (%) para os resultados de FRX para as amostras 15,17,18 e 19 de entrada e de saída do forno de panela.	40
Tabela 17 - Composição química da escória branca obtidas por análises de FRX segundo a literatura. [Adaptado de (Rađenović, Malina et al. 2013)].....	41
Tabela 18 - Resultados obtidos por FRX para as amostras 15,17, 18 e 19 de entrada e saída do forno de panela, realizadas na SN Maia.	41
Tabela 19 - Índices de basicidade calculados a partir dos valores obtidos por FRX realizados na SN Maia.	42
Tabela 20 - Resultados obtidos por FRX para diferentes cargas da SN Maia em 2018.	43
Tabela 21 - Resultados obtidos por FRX para as amostras da tulha.	43
Tabela 22 - Valores obtidos nas análises granulométricas de algumas amostras, de saída do forno de panela.	44
Tabela 23- Resultados obtidos para o processo de crivagem usando a amostra da tulha	45
Tabela 24 - Resultados obtidos por FRX para a porção infra-crivo do crivo de menor calibre (0,038 mm).....	46

Tabela 25 - pH das amostras de escória 15, 17, 18 e 19 de entrada e saída do forno de panela.	46
Tabela 26 - Resultados obtidos para a determinação da cal livre nas amostras de tulha.	49
Tabela 27 - Resultados obtidos por FRX utilizando o modo Mining Mode para a escória, após ensaio de lixiviação com água destilada e acidificados ensaios 1 e 2.	50
Tabela 28 - pH obtido em solo granítico e solo orgânico (20 g) utilizando escória da tulha como neutralizante, em diferentes quantidades, e influência do tempo de agitação.....	51
Tabela 29 - pH obtido em solo granítico e solo orgânico (20 g) utilizando escória da tulha como neutralizante, em diferentes quantidades, e influência do tempo de repouso.	52
Tabela 30 - Resultados obtidos por FRX dos ensaios de neutralização de solo granítico.	53
Tabela 31 - Resultados obtidos por FRX dos ensaios de neutralização de solo orgânico.	53
Tabela 32 - pH obtido em 100g de solo granítico utilizando escória da tulha como neutralizante e influência do tempo de repouso.	54

Siglas e Abreviaturas

ASIC	Agregado siderúrgico inerte para construção
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
DRI	<i>Direct Reduced Iron</i>
EBT	<i>Eccentric Bottom Tapping</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FRX	Fluorescência de raios X
HBI	<i>Hot Briquetted Iron</i>
rpm	Rotações por minuto
SEM/EDS	Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva
SN Maia	Siderurgia Nacional da Maia
VPSA	<i>Vacuum, Pressure, Swing and Adsorption</i>

Símbolos e Fórmulas químicas

AgNO ₃	Nitrato de prata
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
BaCl ₂	Cloreto de bário
Ca ²⁺	Ião cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite - Mineral de carbonato de cálcio e magnésio
CaMgO ₂	Óxido de cálcio e Magnésio/Cal Dolomítica
CaO	Óxido de cálcio/cal viva
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
FeMn	Ferro manganês
FeO	Óxido de ferro
FeSi	Ferro silício
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
MgO	Óxido de magnésio
MnO	Óxido de manganês
OH ⁻	Ião hidroxilo
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
SiMn	Silício manganês
SiO ₂	Dióxido de silício

1. Introdução

1.1. Contextualização

A utilização do ferro pelo ser humano data de há milhares de anos. A Revolução Industrial, entre o final do século XVIII e XIX, foi o propulsor da utilização do ferro em grande escala e para os mais variados propósitos (Spoerl 2004). O papel do ferro e das siderurgias tornou-se indispensável para a sobrevivência e evolução das nações nessa época. O ferro era utilizado maioritariamente como material de construção, como em pontes e estações ferroviárias. No entanto, sendo um material frágil que sofre elevado desgaste por corrosão, houve a necessidade de produzir um material com características mais duradouras (Rainer, Miguel et al. 2012). O desenvolvimento de materiais ferrosos de alta qualidade com características específicas levou ao aparecimento do processo de afinação do aço. Este processo consiste na adição de substâncias e na remoção de impurezas indesejadas, gerando, subprodutos como pó de despoejamento, gases, escória negra e escória branca (Spoerl 2004).

O método convencional (produção primária) de produção de aço utiliza como matéria-prima o minério de ferro. A extração destes minérios é uma atividade extremamente poluente e com consequências nefastas na natureza (Haque and Norgate 2015). A reciclagem de sucata ferrosa para a produção de aço – produção secundária - é um método utilizado já antes da consciencialização do ser humano para as problemáticas ambientais. A fusão de sucata com recurso ao forno de arco elétrico permite a diminuição da exploração das minas e de recursos naturais como o minério de ferro, assim como o carvão e a cal, diminuindo consideravelmente os impactes ambientais destas atividades antropogénicas. De acordo com Essadiqi e Javaid (2003) é possível afirmar que por cada tonelada de aço reciclado, há a poupança de 1134 kg de minério de ferro, 635 kg de carvão e 54 kg de cal viva. As siderurgias que utilizam este método de produção são assim das maiores indústrias recicladoras.

O processo siderúrgico é uma atividade com repercussões para o meio ambiente, tanto a nível do elevado consumo de matérias primas, como das emissões gasosas e da quantidade de subprodutos indesejados provenientes do processo (Rainer, Miguel et al. 2012). Com a crescente preocupação com o meio ambiente e toda a legislação que lhe é afeta, a indústria entende ser crucial encontrar alternativas para os resíduos e subprodutos desta atividade.

Os principais subprodutos resultantes do processo de aciaria são a escória negra, a escória branca e os pós de despoejamento. A escória branca é constituída maioritariamente por óxido de cálcio (CaO) e frações variáveis de dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de magnésio (MgO), óxido de manganês (MnO) e óxido de ferro (FeO), podendo também conter metais pesados (Pretorius 2020). Este subproduto ainda não apresenta uma via de valorização concreta ao contrário da escória negra que já é considerada um produto valorizado e certificado - Agregado Siderúrgico Inerte para Construção (ASIC).

A quantidade de escória branca resultante do processo de aciaria, é extremamente variável, podendo indicar-se uma gama entre 10 e 80 kg por cada tonelada de aço produzido (Rađenović, Malina et al. 2013).

É importante referir que as características químicas e mineralógicas das escórias são altamente variáveis dado que dependem do tipo de processos usados na aciaria em questão, dos produtos e materiais utilizados aquando da fusão, da temperatura do processo, entre muitos outros. A composição da escória branca condicionará o seu potencial de reutilização e reciclagem (Serjun, Mirti et al. 2013).

Face à legislação europeia e nacional, torna-se imperativo encontrar uma solução viável e sustentável para este material. Até ao momento, o método mais utilizado, quer pela SN Maia quer pela grande maioria das siderurgias, é a reintrodução da escória branca no processo, de modo a substituir a utilização de cal (Cavallotti 2007). Há uma redução de custos de compra de matéria prima e de deposição de resíduos em aterro, assim como, uma promoção da formação da escória espumosa que vai proteger o forno da potência do arco elétrico.

Porém, este método não é o ideal, uma vez que este produto não é formado apenas por cal (a cal livre existente, que não reagiu, será apenas uma parte do material), o que leva a que as impurezas anteriormente retiradas do banho de aço, voltem para o processo (Memoli, Guzzon et al. 2007). Apesar de outras empresas comercializarem a escória branca para diversas aplicações, como por exemplo para a construção civil e para a agricultura (Serjun, Mirti et al. 2013), estas soluções ainda não estão devidamente exploradas no nosso país. Esta fundamentação é a base para o desenvolvimento desta dissertação em ambiente empresarial, em parceria com a SN Maia, onde esta problemática é extremamente relevante.

1.2. Apresentação da empresa

Fundada em 1974, a Megasa SN Maia-Siderurgia Nacional, SA, é das siderurgias mais antigas de Portugal. Localizada nas freguesias de S. Pedro Fins e Folgosa, no concelho da Maia, é a maior produtora de aço nervurado em varão do Grupo Megasa. Este grupo, de origem espanhola, é especializado na produção e distribuição de produtos siderúrgicos longos (MEGASA 2020).

A SN Maia pertence ao setor siderúrgico, tal como o nome indica, tendo como função principal a produção de varão direito nervurado em aço para a construção civil (MEGASA 2020). É considerada uma mini-siderurgia elétrica, com capacidade normal de produção entre 1 e 1,1 Mton/ano. Como produto intermédio do processo são também comercializados biletas em aço. É uma empresa que conta com cerca de 300 colaboradores e labora em regime semi-contínuo, com exceção das paragens programadas para manutenção (SST 2019).

Com o desenvolvimento da empresa e consequente crescimento da produção verifica-se que a maior fração de aço produzido na SN Maia tem como destino a exportação. Assim, as características do aço produzido vão ser delimitadas pelas exigências de cada mercado mundial. Deste modo, a empresa

produz uma panóplia de varões de aço com diferentes composições químicas e físicas, com diâmetro máximo de 40 milímetros.

Devido à elevada capacidade de produção e conseqüente necessidade de matérias primas, a empresa está ligada a diferentes meios de transporte que permitem a fácil distribuição e receção de matérias primas e produto acabado. A SN Maia é servida pela estrada municipal n.º 554 com acesso à autoestrada Porto-Braga, por via ferroviária ao Porto de Leixões, a 15 km de distância e por via rodoviária ao aeroporto Sá Carneiro, a 10 km. Possui ainda um ramal ferroviário de utilização própria, que se encontra ligado à via-férrea Porto-Valença (SST 2019).

Este contínuo desenvolvimento exige à empresa uma necessidade constante de adaptação às mudanças do mercado assim como ao que as diretrizes internacionais, nomeadamente europeias, determinam em particular com vista à implementação da economia circular. A elevada capacidade de produção da empresa tem como resultado uma conseqüente formação de grandes quantidades de escória branca. Na SN Maia, por cada tonelada de aço produzido resultam, em média, 17 kg de escória branca (produção anual de 17 000 toneladas), para a qual não existem vias alternativas de aproveitamento deste material para além da reintrodução no processo. Estes aspetos ditam a relevância de realização desta dissertação.

1.3. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a avaliação de alternativas para valorização da escória branca resultante do processo de afinação na aciaria elétrica da empresa SN Maia-Siderurgia Nacional, SA do grupo MEGASA. Sendo um subproduto inerente e indispensável à produção do aço de qualidade adequada, pretende-se a sua caracterização para avaliação de possíveis vias de valorização.

Para tal, foi realizado um levantamento bibliográfico relativamente ao processo de produção secundária do aço complementado com o conhecimento do funcionamento da indústria alvo de estudo, para o correto entendimento da importância do subproduto a valorizar. Paralelamente, foi realizado um levantamento bibliográfico para a identificação das possíveis vias de gestão e valorização da escória branca, assim como foram analisadas as diferentes práticas em curso na empresa neste âmbito.

Foram realizados ensaios laboratoriais de caracterização e utilização da escória branca para determinar a possibilidade de utilização da escória branca como agente alcalino para correção de pH de solos ácidos.

1.4. Estrutura

A presente dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos. No capítulo 1 é descrito o enquadramento e relevância do trabalho, bem como os principais objetivos e a estrutura do documento.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, onde é realizada a abordagem ao processo de produção de aço numa aciaria elétrica, com especial ênfase no processo de afinação, assim como, a revisão estudos inerentes à produção da escória branca e principais vias de valorização. Paralelamente, apresenta-se uma descrição do processo produtivo da SN Maia.

A metodologia adotada para a caracterização da escória e os ensaios exploratórios de utilização da escória é descrita no capítulo 3.

No capítulo 4 são apresentados os principais resultados experimentais e realizada a sua discussão.

Por fim, no capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões e algumas recomendações para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será dada uma visão geral de todo o processo de produção de aço, desde a matéria prima utilizada, ao produto acabado. O foco principal desta dissertação é a valorização da escória branca proveniente do processo de aciaria, que será explorada com maior detalhe.

2.1. Matérias primas

2.1.1. Sucata ferrosa

A matéria prima principal utilizada neste processo é a sucata ferrosa. Sucata é todo o tipo de peças metálicas que já não servem o seu propósito inicial e que podem ser fundidas para a obtenção de novos produtos (Essadiqi 2003). As sucatas utilizadas na empresa são agrupadas por características cuja designação são: fragmentada, média, industrial, limalha, produção nova, ferros fundidos e gusas. Passarão a ser brevemente descritas as 3 matérias-primas consideradas de maior relevância para a atividade da empresa.

A sucata industrial provém do desmantelamento de navios, fábricas, vias férreas, entre outros, e está entre o melhor tipo de sucata uma vez que grande parte dos materiais são maioritariamente compostos por ferro. A sucata média é considerada a de menor qualidade, uma vez que tem origem no desmantelamento de carros, contendo resíduos como pneus e plásticos diminuindo assim o seu valor comercial, o que implica separação na SN Maia (Essadiqi 2003).

A sucata fragmentada é considerada um dos melhores tipos de matéria prima para utilização no forno. É obtida segundo um processo de fragmentação, resultante do processo industrial de separação de metais ferrosos a partir de sucata variada como, latas de bebidas, aparelhos eletrônicos, veículos em fim de vida, e, ainda, sucata proveniente da construção e demolição de infraestruturas. A diferente natureza dos materiais implica a separação diferenciada, de modo a isolar a sucata ferrosa (Muchová and Eder 2010). Esta separação é muito relevante, uma vez que, permite que quase a totalidade sucata processada, a ser utilizada seja apenas sucata ferrosa, o que permite que não seja necessário nenhum tipo de tratamento especial à chegada da SN Maia.

A gestão e compra desta matéria prima não é realizada pelo Departamento de compras da empresa, sendo das únicas matérias primas que é comprada pela sede para todo o grupo. Grande parte da sucata utilizada é importada. Há um consumo anual de 1100000 a 1200000 toneladas de sucata para satisfazer a produção anual de 1 M toneladas de aço e biletas, o que se traduz numa média diária de 123 camiões de sucata.

2.1.2. *Hot Briquetted Iron (HBI)*

Como complemento à utilização de sucata ferrosa no processo produtivo, é utilizada a matéria-prima *Hot Briquetted Iron* (HBI), que é essencialmente formado por aglomerados compactos de *Direct Reduced Iron* (DRI). O aumento da produção das siderurgias a nível mundial e a diminuição da quantidade de sucata de boa qualidade capaz de produzir aço que cumpre os requisitos do mercado, provocou um aumento de produção/utilização deste material (SEAISI 2020).

A redução direta é o processo de remoção de oxigénio do minério de ferro, no seu estado sólido, com objetivo de produzir um material metálico com alto teor em ferro, sem que este tenha de passar pelo estado líquido (SEAISI 2020). Este novo material, o DRI, tem uma estrutura esponjosa, altamente porosa, e a sua composição química varia consoante o local de produção (Schütze 2013).

O DRI é altamente reativo em contacto com a água e com o oxigénio, devido à natureza reduzida e à elevada área específica. Esta reação exotérmica, aliada às características esponjosas deste composto, pode provocar o sobreaquecimento da carga e possível fusão da mesma. A reação com a água produz hidrogénio, que na presença do ar poderá resultar em misturas explosivas (Schütze 2013). Estas particularidades tornam o seu armazenamento e transporte extremamente complicados, sendo essencial o acondicionamento em contentores apropriados para evitar a ocorrência destes fenómenos.

O *Hot Briquetting* vem colmatar as falhas e exigências do DRI. Este processo consiste na compactação a altas pressões e temperaturas, formando assim HBI (Schütze 2013). O HBI é extremamente estável, tem baixa reatividade e pode ser tratado como sucata, sem carecer de qualquer tipo de armazenamento e transporte especial.

A utilização de HBI no processo produtivo da SN Maia é esporádico, dependendo largamente do valor do mercado. Esta utilização requer um maior gasto energético quando utilizado no forno de panela (Madias 2016). Este acréscimo provém do teor em ganga de 3 a 6% na sua composição e de óxidos de ferro (Rainer, Miguel et al. 2012). Deste modo, é sempre ponderado o custo/benefício de modo a determinar a relevância da compra deste material.

2.1.3. Ferro-ligas

O silício e o manganês são dois elementos indispensáveis para a produção de aço. As ferro-ligas, silício manganês (SiMn), ferro silício (FeSi) e ferro manganês (FeMn), são introduzidas em diferentes partes do processo e de diferentes formas.

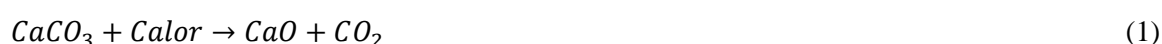
O manganês (Mn) é utilizado em quase todo o tipo de aços, por permitir a obtenção de ligas metálicas de custo mais reduzido e pela sua capacidade de endurecer e fortificar o produto final. Dependendo da qualidade de aço a produzir, este pode conter entre 0,2% a 2% de Mn na sua composição (Mellot 2013). A sílica (Si) é altamente desoxidante e potenciadora das propriedades mecânicas do aço (Olsen and Tangstad 2004).

O SiMn utilizado na fábrica contém aproximadamente 66% Mn e 15% Si. É importante referir que, por cada 122 ton de aço produzido, dependendo do aço a fabricar e das especificações químicas pretendidas utilizam-se entre 900 a 2 400 kg de SiMn.

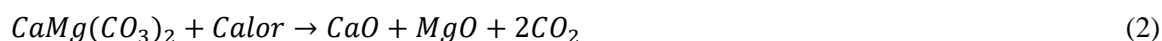
2.1.4. Cal

No processo produtivo são utilizados dois tipos diferentes de cal, a cal viva (CaO) e a cal dolomítica (CaMgO₂).

A cal viva (ponto de fusão 2572 °C) é produzida essencialmente através da calcinação (cerca de 1000 °C) de calcário (rochas calcárias) de acordo com a equação 1:



O processo de obtenção de cal dolomítica (ponto de fusão 2370 °C) resulta também da decomposição térmica dos carbonatos do mineral dolomite (CaMg(CO₃)₂), de acordo com a equação 2:



A cal é indispensável para o processo produtivo devido à sua capacidade de reagir com os silicatos, dando origem à escória, que por ser imiscível com o banho de aço, é capaz de ser facilmente separada e assim retirar os elementos indesejados (Che Ghani, Lim et al. 2016).

A cal viva é adquirida em duas granulometrias, fina e em granel. As duas formas são normalmente adicionadas ao forno por lanças ou telas. Na SN Maia a cal dolomítica e a cal viva em granel são introduzidas por telas, enquanto que a cal viva fina é injetada em zonas específicas do forno com o objetivo de formar escória nesses locais de modo a proteger o refratário do ataque do arco elétrico. A utilização da cal dolomítica tem como propósito evitar o desgaste do refratário do forno, já que o excesso de MgO precipita e funciona como proteção, minimizando as reações de decomposição do refratário (Silva 2018).

Na Tabela 1, estão representados valores aproximados das quantidades destes produtos introduzidas no forno elétrico na SN Maia.

Tabela 1 - Valores de cal viva e dolomítica utilizada por quantidade de aço produzido na SN Maia em 2019.

Aço produzido (kg)	120 000
Cal dolomítica (kg)	1800
Cal viva (granel) (kg)	1200
Cal viva (fina) (kg)	600

2.1.5. Oxigénio

A SN Maia possui nas suas instalações uma fábrica de produção de oxigénio. O método utilizado denomina-se VPSA, *Vacum, Pressure, Swing e Adsorption*. De um modo geral, realiza-se a separação do azoto, dióxido de carbono, humidade e outras impurezas presentes no ar, através de um processo de adsorção em peneiros moleculares (zeólitos) (Chemicals 2019). Nesta fábrica, é possível obter uma pureza de 93% de O₂. Existem duas torres que trabalham alternadamente de maneira a haver uma alimentação contínua de oxigénio à fábrica, uma vez que quando ocorre a saturação de uma, a outra entra em funcionamento. Uma balsa no fundo de cada torre permite a aplicação de vácuo para a regeneração do adsorvente. (Chemicals 2019). Estes materiais têm um tempo médio de vida de 30 a 40 anos.

O oxigénio é injetado por lanças em zonas mais frias do forno elétrico, onde a potência do arco elétrico não é suficiente para a fusão.

Esta fábrica de oxigénio não é suficiente para cobrir as necessidades da SN Maia. O processo de *oxicorte*, utilizado numa das últimas fases do processo de aciaria, o corte de biletos, realizado a altas temperatura, requer o uso de oxigénio criogénico com uma pureza de 98 a 99 % (Products 2015). Como o oxigénio produzido na empresa não tem este grau de pureza, é necessário proceder à sua aquisição.

2.1.6. Árgon

O árgon (Ar) é um gás inerte que pode ser usado no forno de panela para promover a homogeneização da composição e temperatura e remoção de inclusões, melhorando a eficiência do processo (Zheng and Zhu 2018).

2.2. Etapas do processo

2.2.1. Parque de sucata

Na SN Maia existe um abastecimento diário de sucata que varia com as necessidades de produção, sendo o normal 123 camiões. Ao entrarem na fábrica, estes passam por um controlo onde será retificado se a carga que transportam está em conformidade com as normas pela qual foi adquirida ao fornecedor. Existem básculas equipadas com detetores de radioatividade, isto é, à passagem do camião pelo leitor, se indicar que existe esta propriedade na carga transportada, serão realizadas mais duas leituras para a verificação deste parâmetro. Se ao fim das três leituras se concluir que existe radioatividade na carga, o camião será encaminhado para o local próprio e notificadas as entidades oficiais responsáveis por este tipo de materiais para a remoção dos mesmos.

Na SN Maia há sete parques de armazenamento de sucata. O parque principal está diretamente ligado à aciaria, facilitando o fluxo direto entre o enchimento dos cestos e o seu transporte para o forno.

Uma vez nos parques, os diferentes tamanhos de sucata são aglomerados por grupos. A sucata média que é a tendencialmente mais contaminada passa por uma máquina de limpeza de sucata, que consiste num tambor vibratório que conduz a sucata para um separador magnético que permite triar os diferentes metais, terras e resíduos ficando apenas a sucata ferrosa. Os metais triados não valorizados no processo são vendidos a empresas que aproveitam estes materiais para valorização de cobre, alumínio e aço inox.

2.2.1.1. Forno elétrico a arco

O forno elétrico a arco é o coração da aciaria. É aqui que se obtém o aço líquido, através da fusão da sucata, pela ação do arco elétrico. Na Figura 1 está representado o esquema em três dimensões do forno elétrico utilizado na SN Maia.

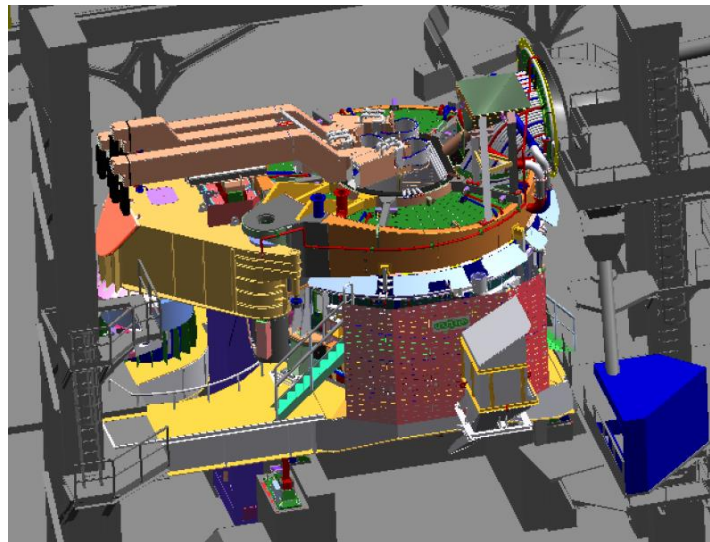


Figura 1 - Esquema 3D do forno elétrico utilizado na SN Maia (Sarralle 2006).

Para que o forno esteja preparado para receber a carga, os elétrodos são colocados na sua posição mais elevada e dá-se a subida e rotação da abóbada. De seguida o cesto é posicionado sobre o forno já aberto e graças à sua forma em concha, que abre meio, permite a descarga da sucata como representado na Figura 2 (SEAI SI 2020).

As sucatas utilizadas no processo são bastantes heterogéneas e variáveis o que se traduz na criação de alguns desvios no processo, apesar disso, é possível afirmar que na SN Maia, numa carga do forno elétrico são produzidas 122 toneladas de aço, em média. O carregamento do forno pode ser feito com dois ou três cestos de sucata, sendo que o primeiro cesto leva, normalmente, 66 toneladas, o segundo 45 e se necessário o terceiro comporta o restante para perfazer as perdas que a sucata oferece, de modo a fazer as 122 toneladas de aço. Por norma são carregadas 133 toneladas de sucata para compensar as perdas que a própria sucata traz ao processo, como óxidos e impurezas.



Figura 2 - Cesto a descarregar sucata no forno (Rainer, Miguel et al. 2012).

Cada categoria de aço a ser produzido obedece a especificações químicas e físicas/mecânicas. Ao longo dos anos foram desenvolvidas “receitas de sucata”, onde são descritos os tipos e quantidades de sucata a ser fundida, em função dos requisitos do aço a fabricar, assim como a temperatura, adições e tempo de operação. Estas receitas são cruciais para a otimização e bom funcionamento da aciaria, uma vez que há certos elementos que não podem ser corrigidos durante o processo. Elementos que não tenham elevada afinidade com o oxigénio não podem ser retirados durante o processo, deste modo, tem de vir devidamente acertados diretamente do parque de sucata.

A sequência das cargas do forno é um fator importante na otimização do processo. Por dia, são realizados 24 a 25 vazamentos na SN Maia. A primeira carga da sequência é a que leva a maior quantidade de sucata e adições, aproximadamente 150 toneladas, uma vez que o forno se encontra completamente vazio e na sua capacidade máxima. De uma carga para a outra nunca é vazada a totalidade do aço do forno, criando assim o chamado “pé de banho”, que consiste em aço líquido remanescente no interior do forno que auxilia a fusão do cesto seguinte e a minimização da passagem de escória negra para a etapa de afinação. As cargas intermédias da sequência comportam habitualmente 134 toneladas e as últimas, 110 toneladas. Muitas vezes a última carga da sequência suporta apenas dois cestos. Semanalmente, este “pé de banho” é completamente fundido e vazado permitindo realizar a manutenção ao refratário do forno e a limpeza da panela. Este tipo de funcionamento é apenas possível dado que na SN Maia não ocorre um funcionamento contínuo por questões de tarifário energético.

O vazamento da carga do forno é realizado para uma panela. A quantidade de aço que esta vai comportar depende largamente do seu tempo de vida. Isto é, uma panela em início de vida permitirá um menor volume de aço, uma vez que o refratário se encontra intacto, ao invés de uma panela com elevado número de cargas no seu historial, que devido ao elevado desgaste do refratário, vai comportar um maior volume de aço. Por norma uma panela tem um tempo de vida de 80 cargas.

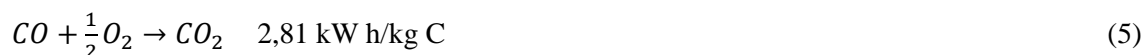
Durante o processo de fusão da sucata são acrescentadas as restantes adições necessárias ao processo. Numa fase inicial é introduzida cal dolomítica e a cal viva em granel por um sistema de telas. A cal viva fina será injetada por lanças em zonas mais frias do forno, tal como referido anteriormente. Quando são utilizados HBI estes são introduzidos por telas na fase final do processo quando a sucata já se encontra totalmente fundida, de maneira a facilitar a fusão deste material.

Assim que o forno recebe o primeiro cesto de sucata, a abobada é fechada e os eléctrodos iniciam a fusão. Nos momentos iniciais a potência utilizada é menor, de modo a proteger as paredes do forno das radiações. Logo que os eléctrodos conseguem penetrar na sucata e o arco está protegido, é então possível aumentar a potência e finalizar a fusão (Pretorius 2020). Uma carga normal no forno eléctrico é carregada com sucata por três vezes, com quantidade decrescente de sucata do primeiro para o terceiro cesto. O ciclo de funcionamento do Forno eléctrico será de aproximadamente 70% do tempo para a fusão da sucata e 30% para a elevação de temperatura até à temperatura de vazamento.

O forno utilizado na SN Maia é um forno eléctrico de corrente alternada e 3 eléctrodos de grafite. O papel dos eléctrodos é de extrema importância uma vez que são os transportadores da corrente eléctrica proveniente do transformador (Madias 2016). De modo a suportar as altas temperaturas de operação do forno, os eléctrodos são compostos de grafite quimicamente alterada para este fim. É empregue este material devido ao seu elevado ponto de fusão ($3\,499,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), à boa condutividade eléctrica e ainda à baixa reatividade com os outros componentes químicos presentes no banho de aço (Barbouche, Hajji et al. 2015). Na SN Maia a potência média de trabalho é superior a 80 MW por carga de aço a produzir.

Existem dois tipos de energia relevantes para este processo, a energia térmica fornecida pelo arco eléctrico e a energia química gerada pelas reacções químicas que ocorrem dentro do forno. A utilização de energia eléctrica como única fonte de energia para a fusão da sucata não é economicamente viável nem produtiva (Madias 2016).

A energia química provém das reacções exotérmicas de oxidação que se desenvolvem entre os componentes do processo. De modo a promover a geração de energia química e a fundição da sucata, é injetado oxigénio através de lanças colocadas na parede do forno, em zonas mais frias, onde a radiação do arco eléctrico não é tão eficaz, equilibrando a frente de fusão no forno (SEAIISI 2020). As seguintes equações traduzem as reacções químicas que geram energia (Madias 2016).



O oxigénio é um dos elementos essenciais para o correto funcionamento deste processo, não só por promover as reacções químicas e conseqüentemente a geração de energia química, mas também na descarbonização do banho de aço, assim como, na remoção de impurezas indesejadas como fósforo,

com o auxílio da escória (SEAI SI 2020). A escória é formada como resultado das adições de cal ao forno, dos óxidos e impurezas presentes na sucata e no aço, da ganga presente nos HBI (quando utilizado), do MgO retirado do refratário do forno e ainda de quantidades residuais de escória provenientes da carga anterior (Madias 2016). Sendo a escória menos densa que o banho de aço, esta encontrar-se-á no topo, criando assim uma barreira entre o banho e a atmosfera. Esta característica associada a uma escória espumosa é essencial para a eficiência térmica do processo, dado que esta camada permite trabalhar com o arco submerso, possibilitando a utilização de maiores potências elétricas, impede a libertação de calor e diminui a emissão de ruído (Pretorius 2020). Esta técnica minimiza também o desgaste do refratário e dos elétrodos, atuando como barreira proteção (Rainer, Miguel et al. 2012).

O processo de criação de escória espumosa assenta em dois pilares básicos: a criação de reações que geram a formação de bolhas de gás e a correta composição da escória para suportar estas bolhas (Pretorius 2020).

Este processo pode ser dividido em três fases: é iniciado pela injeção de O₂ no banho de aço, que vai reagir com o carbono existente formando bolhas de monóxido de carbono (CO), tal como expresso na Equação 3; paralelamente forma-se FeO resultante da reação do O₂ com o ferro do banho, tal como expressa a Equação 6; de seguida é injetado carbono na camada de escória, de modo a que este reaja com o FeO, formando bolhas de CO e permitindo que o Fe retome ao banho de aço. A Equação 7 traduz esta reação de redução. À semelhança da primeira fase, é novamente injetado O₂, desta vez na escória, de modo a oxidar o carbono originando bolhas de CO que vão promover a formação da espuma (Almeida, Vieira et al. 2017).



É imperioso entender a influência que a viscosidade da escória tem neste processo. Baixa viscosidade vai impedir que a escória seja capaz de suportar as bolhas de gás, impedindo que se obtenha o efeito espumoso desejado (Rainer, Miguel et al. 2012). Existem dois fatores preponderantes na viscosidade da escória, a temperatura e o teor de FeO. O teor de FeO na escória é inversamente proporcional à sua viscosidade, isto é, quanto maior o teor em FeO menor a viscosidade. O mesmo se pode afirmar para a temperatura, quanto maior a temperatura do banho menor a viscosidade da escória. Deste modo, o desafio está em alcançar o equilíbrio entre a formação de FeO gerado pela injeção de O₂ e a redução de FeO causada pela injeção de carbono (Pretorius 2020). Este equilíbrio é a chave para a boa formação de escória espumosa.

Todo este procedimento gera uma elevada quantidade de gases e poeiras que carecem de captura de modo a não serem libertadores para a atmosfera. Existem dois tipos de emissões nesta etapa do processo, as primárias e as secundárias (Rainer, Miguel et al. 2012). As emissões primárias constituem cerca de 95% das emissões, isto inclui, poeiras libertadas na fase de fusão e gases como CO e CO₂. As

secundárias são referentes a emissões residuais provenientes da fase de enchimento e vazamento da panela, que constituem apenas a fração restante, aproximadamente 5% (Renzoa, Valentinab et al. 2007).

Na SN Maia existem duas condutas para captura destas emissões. As primárias são capturadas diretamente do forno elétrico através do quarto furo da abóbada. As emissões secundárias pela furnace enclosure/*dog-house* e *canopy*, a primeira capta durante o processo as emissões que se "escapam" do forno elétrico, pela *canopy* quando a *dog-house* está aberta para captura das emissões durante o carregamento do forno. A *dog-house* é uma estrutura que enclausura o forno de maneira a proteger os seus operadores das condições adversas de operação, bem como, minimiza o ruído e gases emitidos durante o processo (Madias 2016). Na SN Maia está instalado um sistema de despoeiramento, onde estas emissões são ventiladas, passando por filtros de mangas onde ocorre a filtração da matéria particulada presente nos gases. As partículas resultantes da filtração têm dois destinos possíveis, a deposição em aterro, ou a valorização por uma empresa espanhola, para o aproveitamento do zinco.

No forno elétrico o processo de afinação primário passa pelo controle dos teores de carbono e fósforo no banho de aço, bem como o ajuste da temperatura (Madias 2016). A desfosforação do banho tem de ocorrer nesta fase do processo pois a remoção do fósforo carece de condições específicas, como a presença de uma escória altamente básica e a alta oxidação do banho de aço. Estas condições só estão reunidas nesta fase do processo, dado que no forno de panela a afinação rege-se pelas reações de redução no banho de aço.

Durante a fusão do aço ocorrem inúmeras reações químicas que alteram a composição do banho. As principais reações são de oxidação, onde o O_2 injetado irá reagir com elementos presentes no aço formando óxidos que serão posteriormente libertados para a escória. As seguintes equações representam a formação destes óxidos (Pretorius 2020).



A remoção da escória do forno, assim como o controlo do seu volume é realizado pela porta de escória do forno. Ao longo do processo à medida que o volume dos conteúdos presentes no forno aumenta, devido à utilização do método da escória espumosa, há uma tendência para a libertação natural da escória uma vez que na SN Maia se trabalha com a porta de escória do forno aberta, tanto para a utilização das lanças, como para o controlo do volume de escória. Assim que o banho de aço atinge temperaturas entre os 1600 e 1620 °C, temperaturas ideais de vazamento e as suas características

químicas são as ideais para o seguimento do processo, o forno será inclinado em direção à porta de escória, por onde será vazada para o chão do forno (Madias 2016). É vital impedir que a escória primária do forno de panela transite para a próxima etapa do processo, para minimizar a possibilidade do fósforo retomar ao banho de aço, e impedir a entrada de oxigênio para a panela. De seguida, o EBT (*Eccentric Bottom Tapping*) do forno é aberto, vazando o banho de aço para a panela (SEAFISI 2020).

O tipo de escória resultante deste processo denomina-se escória negra e é maioritariamente formada por óxidos como, P_2O_5 (pentóxido de fósforo), Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 e FeO (Ter Teo, Seman et al. 2016). Esta é transportada do local para uma zona de armazenamento, onde é arrefecida por chuveiros e posteriormente recolhida por uma empresa que valoriza este material.

A utilização de um espectrómetro de fluorescência de raios X, para determinar a quantidade de alguns elementos presentes no aço, é essencial para controlo da sua produção. Este instrumento permite, de uma forma rápida, a análise e controle desses elementos (Makina 2010). É realizada apenas uma leitura antes do vazamento para avaliar se a percentagem destes elementos se encontra dentro dos limites especificados para esta fase do processo e para a qualidade de aço a produzir. Durante esta fase do processo, o carbono e o fósforo são os elementos mais relevantes na análise.

Na Tabela 2 estão apresentados valores referentes à produção e consumos no forno elétrico no ano de 2019.

Tabela 2 - Valores referentes à produção e consumos no forno elétrico no ano 2019.

Forno Elétrico	Produção		Unidades
	Aço/Bilete	1000000 a 1100000	Toneladas
	Nº Cargas	8200 a 9000	Nº
	Carda média por cesto	121-122	t/Carga
	Consumos		
	Sucata	1100000 a 1200000	Toneladas
	Energia elétrica	390 a 410	kWh/ t Bilete
	Oxigénio	20 a 25	N m ³ / t Bilete
	Adições metálicas	8 a 12	kg/ t Bilete
	Cal	30 a 35	kg/ t Bilete

2.2.1.2. Forno de panela

A procura de aços de alta qualidade, isto é, com uma composição química específica, com quantidades mínimas de impurezas, elementos residuais e inclusões, assim como a otimização de todo o processo de aciaria, levou ao aparecimento do forno de panela (Socha 2016).

A afinação secundária realizada no forno de panela tem como objetivo dotar o aço de características químicas específicas, garantir a menor quantidade de impurezas possíveis, assim como, assegurar a temperatura ideal para o próximo passo do processo (Conejo, Lara et al. 2007).

O princípio de funcionamento do forno de panela é em tudo semelhante ao do forno elétrico, com a diferença na diminuição do tamanho dos eletrodos utilizados, uma vez que estes apenas servem para reaquecer o banho até à temperatura de operação. Na SN Maia a potência utilizada nesta fase do processo é de 8 a 10 MW. A panela utilizada no forno de panela é a mesma onde o aço vazou do forno elétrico.

No forno elétrico dá-se a fusão de aço com oxidação, resultando num banho com teores elevados de oxigénio e baixos em fósforo e carbono (Pérez 2012). No forno de panela ocorre a afinação do aço líquido, que é reduzido de modo a que todos os componentes anteriormente oxidados sejam reduzidos (Mayowa 2009).

Na SN Maia, de modo a otimizar o processo de afinação, durante o vazamento do forno elétrico para a panela são adicionados no jato de aço a vazar, FeSi, SiMn, cal viva e cal dolomítica. De um modo geral, 90% das adições metálicas realizadas são feitas durante o vazamento. Desta forma, a afinação a realizar será menor, uma vez que, as características químicas já estão mais próximas das pretendidas. A quantidade de adições realizadas depende das características químicas exigidas para o aço em questão e resulta de anos de estudo e equilíbrio de “receitas”.

Como referido anteriormente, é fundamental controlar a quantidade de escória que transita do forno elétrico para a panela. Minimizar a reversão do fósforo para o banho de aço e a quantidade de oxigénio que entra na panela são os objetivos de controlo nesta fase (Makina 2010). Para grande parte das categorias de aço é vital (Pretorius 2020), uma vez que a escória pode ser prejudicial para os elementos metálicos presentes no banho que compõe a liga, especialmente os que tem uma grande afinidade ao oxigénio, como Si, Al e o Ti (Makina 2010). Na SN Maia, por norma, durante o vazamento, passam entre 300 a 400 kg de escória de um processo para o outro. O oxigénio presente na escória encontra-se maioritariamente na forma de FeO, MgO, SiO₂ e CaO, deste modo, durante o vazamento, esta quantidade de escória tem de ser minimizada uma vez que estes óxidos são prejudiciais para o processo de afinação, de dessulfuração e para o refratário da panela (Makina 2010). Uma certa quantidade de escória é contudo vantajosa, uma vez que atua como facilitador na dissolução das adições feitas no forno, dadas as altas temperaturas a que se encontram (Keskinilic, Geveci et al. 2013).

A injeção de argon no forno de panela permite manter a temperatura e a composição química do banho uniformes, auxiliando a ocorrência das reações químicas necessárias para a afinação e a flutuação de impurezas (Zheng and Zhu 2018).

A primeira operação de afinação realizada no forno de panela é a desoxidação do aço líquido. Este processo tem como objetivo a redução da quantidade de oxigênio livre no aço, sem o qual não é possível realizar o correto acerto dos elementos (Daido Steel Co. 2020). O método mais comum para a realização desta redução é a introdução de elementos como Al, Si, entre outros, no banho de aço, que vão reagir com o oxigênio livre, formando óxidos que precipitam de acordo com as equações 8 a 12, previamente apresentadas (Ashok, Mandal et al. 2015). Os óxidos são considerados como impurezas, tendo que ser retirados do banho (Payandeh and Soltanieh 2007).

A aglomeração destes óxidos resulta na formação de inclusões, partículas sólidas presentes no aço líquido que podem ter consequências nefastas, tais como a formação de fendas, a maior porosidade e fragilidade do aço (Payandeh and Soltanieh 2007). A injeção de argon permite a flutuação destas inclusões, sendo posteriormente absorvidas pela escória básica. A presença destas inclusões não interfere significativamente com a qualidade, o tipo e a funcionalidade do aço produzido na SN Maia, pelo que, não há cuidados adicionais na sua eliminação durante o processo.

Agora que o aço se encontra desoxidado é necessário promover também a desoxidação da escória. Este processo é realizado utilizando elementos com elevada afinidade com o oxigênio, como o cálcio. Na SN Maia este processo é realizado utilizando cálcio-silício.

Após estes dois critérios se verificarem, é possível avançar para as próximas operações de afinação. A dessulfurização refere-se à remoção de enxofre do banho de aço, sendo que, grande parte das categorias de aço a produzir requerem baixos teores deste elemento (Mayowa 2009). Um dos principais requisitos para a remoção deste elemento é a presença de uma escória básica rica em CaO e de baixos teores de O₂ no aço (Keskinilic, Geveci et al. 2013). Como no forno elétrico o banho de aço contém elevados teores de O₂ e a escória encontra-se oxidada, dificilmente seria possível a remoção do enxofre (S), sendo esta operação realizada no forno de panela (Hüsken and Cappel 2017).

Esta remoção será realizada pela reação entre o CaO e o enxofre de acordo com a Equação 13.



As condições necessárias para a correta remoção do enxofre prendem-se com a existência de escória básica, as altas temperaturas, a desoxidação e a homogeneização do banho, de modo a promover a formação de sulfureto de cálcio (Geveci, Keskinilic et al. 2006).

Tal como na zona de controlo do forno elétrico, existe também um espectrómetro de fluorescência de raios X no forno de panela para a verificação da composição química do aço. Neste caso cada carga será testada três vezes em diferentes momentos, de modo a obter-se a maior precisão possível. Os

elementos principais em avaliação são, C, Mn, Si, P, S. É ainda verificada a evolução da temperatura do aço durante o processo que na sua parte final deve estar em cerca de 1580 °C.

Na Tabela 3 estão expressos valores de consumos de diferentes componentes no forno de panela.

Tabela 3 - Consumos do forno de panela por tonelada de bilete produzido no ano de 2019.

Consumos do forno panela		
Energia Total	25 a 30	kWh/ t Bilete
Cal	4 a 6	kg/ t Bilete
Outras Adições	2 a 3	kg/ t Bilete

2.2.1.3. Vazamento contínuo

A panela vinda do forno de panela é colocada na Torreta, para permitir a alimentação do vazamento em contínuo.

O vazamento contínuo é o processo pelo qual o aço fundido solidifica formando biletas. Este processo evoluiu ao longo dos anos para atingir o melhor rendimento, qualidade, produtividade e eficiência de custos possível.

2.2.2. Laminagem

Os biletas produzidos pela aciaria são armazenados num parque próprio e são posteriormente transformados em varões de aço nervurado. Nem todos os biletas produzidos seguem para a laminagem, alguns são diretamente comercializados.

Os biletas podem ser enforados diretamente do Vazamento Contínuo (enforamento a quente) ou do Parque de Biletas (enforamento a frio). O enforamento a quente será sempre a melhor opção, dado o menor gasto energético para reaquecer os biletas. O aço a 700 °C não apresenta características magnéticas, daí a utilização de uma ponte rolante capaz de os transportar a altas temperaturas de maneira a serem enforados. Neste forno os biletas são reaquecidos até aos 1100 °C.

O biletas desenforados são laminados sucessivamente no Trem contínuo, constituído por diversas caixas de laminagem, diminuindo o diâmetro, até as dimensões finais pretendidas.

Após a última deformação os varões são sujeitos a um arrefecimento controlado por água, através da qual se obtém as características exigidas pelas diversas normas mundiais.

Os varões são cortados em comprimentos comerciais, podendo variar entre 6 e 18 metros. De seguida, são embalados em atados de aproximadamente 2 toneladas.

No parque de atados são armazenados, separados por dimensão e qualidade até serem expedidos por via rodoviária ou ferroviária.

2.3. Escória

Como já foi referido, a escória é uma parte essencial e inerente ao processo de produção de aço. Por definição, a escória é considerada um composto não metálico, que consiste maioritariamente numa mistura de óxidos como sílica, enxofre, fósforo e alumínio e pelos compostos formados pelas reações que ocorrem nas diferentes etapas do processo (Das, Kim et al. 2019). A composição da escória não é constante, é bastante dinâmica e sofre alterações ao longo do processo, conforme as diferentes temperaturas e componentes inseridos no forno (Pretorius 2020).

Na SN Maia o sistema usado na produção do aço é a utilização de forno elétrico, seguida de uma etapa de afinação no forno de panela. Deste processo resultam dois produtos principais, a escória negra e a escória branca. Um subproduto é um produto secundário derivado de um processo de produção que tem valor comercial e pode ser útil para nova utilização (APA 2021). A escória branca é já considerada um subproduto, no entanto a sua valorização e comercialização não tem um impacto significativo, quando comparada com a da escória negra (Aminorroaya 2004). A escória negra já é considerada como um produto valorizado e certificado chamado *ASIC*.

A escória, que resultou afinação do aço, é geralmente composta por CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e MgO . Estes óxidos provêm das diferentes etapas do processo referidas anteriormente.

Idealmente, a escória deve ter baixa condutividade térmica, para facilitar o isolamento térmico; correta viscosidade e composição química; baixos coeficientes de difusão, para minimizar a captação indesejada de elementos da atmosfera; alta capacidade de absorção para a remoção de inclusões não metálicas (Rainer, Miguel et al. 2012). O processo de afinação depende, em grande medida, das propriedades físico-químicas da escória e do banho de aço.

A viscosidade da escória é fundamental para o correto desempenho do processo de afinação, uma vez que tem grande impacto na capacidade desta de formar espuma, o que permite a proteção dos eletrodos e do refratário e da correta remoção das impurezas (Almeida, Vieira et al. 2017). A escória encontra-se normalmente no estado líquido e à medida que a sua fração sólida aumenta, aumenta a sua viscosidade (Arman, Tsuruda et al. 2017).

Em termos metalúrgicos, a escória deve ter uma viscosidade muito baixa e ser fluída, enquanto que, para o refratário deve ser mais viscosa, para garantir um nível de reação e desgaste mais reduzido e uma criação de uma boa camada de proteção. Assim sendo, é imperativo que a seleção da viscosidade seja um compromisso capaz de não comprometer nenhuma destas funções. Em suma, para o processo de afinação é necessária uma escória fluída o suficiente para exercer as suas funções na fundição e afinação do aço, e espessa o suficiente para minimizar o desgaste do refratário (Pretorius 2020).

Devido ao elevado ponto de fusão dos componentes presentes na panela e na escória, são introduzidos fundentes, para diminuir o respetivo ponto de fusão (Sarmeen Akhtar, Moniruz Zaman et al. 2017). Estes permitem trabalhar a temperaturas mais baixas, diminuindo o consumo energético e promovendo o menor desgaste do equipamento e a maior segurança dos trabalhadores da empresa. A

título de exemplo, o CaO puro tem uma temperatura de fusão extremamente elevada, o que impede a sua fundição nas temperaturas normalmente utilizadas na afinação. Assim, a adição de SiO₂ permite a diminuição do ponto de fusão, facilitando a criação de escórias mais líquidas. São ainda adicionados espatos e aluminatos para intensificar este fenómeno.

É possível diferenciar os componentes da escória em dois grupos distintos, os óxidos refratários (CaO e MgO) e os óxidos fundantes (SiO₂, Al₂O₃ e óxidos de ferro). É importante ter em conta que nem todos os fundantes têm a mesma capacidade de baixar o ponto de fusão dos óxidos refratários, isto é, o potencial dos fundantes vai ser diferente consoante o elemento com que está a reagir (Sarmeen Akhtar, Moniruz Zaman et al. 2017). De um modo geral é possível afirmar que a escória ideal, tanto para realizar as reações de afinação e como para a compatibilidade com o refratário, deve ter 60% de óxidos refratários e 40% dos óxidos fundantes (Pretorius 2020).

A basicidade da escória é outro parâmetro relevante, sendo fundamental uma escória básica para se assegurarem as reações. A basicidade define-se como a relação entre diferentes quantidades de óxidos ditos ácidos (SiO₂) e básicos (ex. CaO e MgO). Na escória, esta característica mantém-se relativamente constante ao longo do processo, mesmo quando sujeita a elevadas variações de temperatura. Existem diversas formas de calcular a basicidade da escória (Chuang, Hwang et al. 2009). Na SN Maia é tida em conta apenas a relação entre o CaO e o SiO₂, procurando uma basicidade de 2,5 para a correta dessulfuração do aço.

A cor da escória constitui um indicador da quantidade de óxidos presentes na sua composição. Na Tabela 4 está representada a relação entre os componentes e a cor da escória.

Tabela 4 - Cor da escória de acordo com a presença de diferentes óxidos.

Componentes oxidados	Cor
CaO	Branca
MgO	
SiO ₂	
Al ₂ O ₃	
CaF ₂	
FeO	Negra
MnO	Verde
Cr ₂ O ₃	Verde escuro

2.4. Valorização da escória branca

A valorização da escória branca é um tópico que tem ganho muita importância nos últimos anos, tendo em consideração o presente alinhamento das políticas globais no domínio ambiental. Atualmente, a deposição em aterro de recursos materiais é vista como o último recurso para o fim de vida destes, uma vez que nos encontramos numa sociedade que se pretende alinhada com a sustentabilidade e a economia circular. Assim, há um interesse maior nas empresas em explorar os resíduos na ótica de recursos, e, se possível comercializá-los resultando daí um benefício económico.

A escória branca é um subproduto gerado durante o processo de afinação de aço, que pode ter um relevante potencial de valorização. No entanto, a valorização deste tipo de escória é ainda limitada em comparação com outros resíduos produzidos nesta indústria, como a escória negra ou de alto forno. A falta de caracterização deste material, aliada ao facto de resultar de um processo mais recente dos demais, determinam esta limitação (Varanasi, More et al. 2019).

Um dos entraves ao reaproveitamento da escória passa pelas características químicas e mineralógicas específicas e pelo facto desta, durante o processo de arrefecimento, se desintegrar, formando um pó branco, o que a torna extremamente difícil de armazenar e transportar (Aminorroaya-Yamini, Edris et al. 2004). Este fenómeno ocorre durante o arrefecimento, devido às transformações polimórficas dos silicatos de cálcio, que sofrem um aumento de volume (12 a 15%) que resulta num elevado stress interno levando à desintegração/fragmentação da escória num pó fino (Ghorai, Mandal et al. 2017).

Para reduzir a dispersão do pó para o meio ambiente, a escória pode ser deslocada para um local onde é humedecida por jatos de água. Esta hidratação provoca uma reação exotérmica entre a cal e a água, provocando o aquecimento do material. Este tratamento tem alguns impactes ambientais: a elevada libertação de poeiras, não só na fábrica, mas também na comunidade local que a rodeia e a vaporização violenta do composto em contacto com a água. Mais ainda, a hidratação da cal viva presente na escória, produz uma espécie de terra que tem de ser recolhida e devidamente descartada, aumentando os custos de tratamento (Branca, Colla et al. 2009). Na SN Maia esta prática não é realizada devido aos entraves referidos.

A escória branca apresenta um alto potencial metalúrgico que pode ser explorado na produção de aço, graças aos elevados teores de CaO, MgO, SiO₂ e Al₂O₃, apesar destes se encontrarem combinados com outros óxidos e impurezas. É possível comparar esta composição química geral às adições utilizadas no forno eléctrico; assim, uma possível solução é reintroduzi-la no forno eléctrico (Cores 2003). Este método permite a obtenção de resultados vantajosos para o processo, diminuindo os custos e a utilização de matérias primas (Serjun 2013); reduzindo os valores de deposição da escória branca em aterro; minimizando a energia despendida e promovendo a mais rápida formação de escória no forno eléctrico (Memoli, Guzzon et al. 2007). Como este produto foi anteriormente fundido é mais facilmente fundido novamente no forno eléctrico permitindo a formação de escória espumosa de uma forma célere,

assim como a sua rápida estabilização. Outras vantagem é a diminuição do ruído e menor gasto dos refratários, graças à rápida proteção, e ao alto teor em MgO que este material contém (Aminorroaya-Yamini, Edris et al. 2004).

Apesar deste ser um método largamente utilizado em siderurgias por todo o mundo, é necessário ter em conta que a escória branca produzida vai ser específica de cada empresa, sendo impossível uma generalização deste processo de reutilização devido às diferentes composições que podem apresentar (Varanasi, More et al. 2019).

A grande desvantagem deste modo de valorização é a reintrodução de impurezas previamente retiradas pela escória branca no processo de afinação, isto não só provoca uma maior formação de escória negra, mas também pode tornar o ajuste de alguns elementos mais trabalhoso (P.L.Cavallotti, C.Mapelli, F.Memoli, & M.Pustorino, 2007).

De acordo com os estudos consultados, a escória branca pode ser valorizada em diferentes atividades económicas: na agricultura, como fertilizante e corretor de pH do solo (Yi, Xu et al. 2012, Branca and Colla 2014, Deus 2018, Das, Kim et al. 2019); na engenharia civil, como agregado para a pavimentos de estradas e arruamentos, como camada base e sub-base na pavimentação, como componente de tijolos, cimentos e argamassas (Manso, Losañez et al. 2005, Pacheco 2012, Pacheco 2017, Parron-Rubio, Perez-Garcia et al. 2019); em estruturas de cobertura de aterros, estabilização de solos argilosos em taludes, construção de vias rurais com baixo movimento (Montenegro, Celemín-Matachana et al. 2013, Serjun 2013, Bocci 2018); nas tecnologias de tratamento de efluentes na fixação de determinados elementos e na depuração da água e como adsorvente de metais (Razenov 2013). Alguns estudos relacionados com as vias indicadas passarão a ser descritos de seguida.

Um estudo realizado por Sofilic (2013) analisou a possibilidade da utilização da escória branca como agente adsorvente no tratamento de águas residuais. A procura de alternativas mais baratas e sustentáveis à utilização de carvão ativado, para o tratamento de águas com metais pesados, levou à consideração da escória como uma opção, não só pela sua grande abundância, mas também pela sua composição química. Os requisitos principais para um processo de adsorção economicamente viável é um adsorvente de alta seletividade, baixo custo e capacidade de adsorção. A utilização da escória branca neste processo justifica-se pelos elevados teores em CaO, MgO, SiO₂ e silicatos de alumínio, que contêm grupos funcionais de superfície importantes para a função de adsorção. A escória apresenta ainda uma elevada área de superfície e porosidade, que facilita o processo de adsorção. Os resultados deste estudo apontam para um potencial relevante para remoção de metais pesados como cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb), pela ação da escória.

A utilização da escória na agricultura pode oferecer vantagens consideráveis relativamente ao uso da cal, quer a nível económico, quer a nível ambiental. A escória pode ser utilizada como fertilizante e estabilizante de solos, tendo em conta a sua composição, como por exemplo, graças aos elevados teores de Si, mais-valia para a nutrição e saúde das plantas, assim como, para a estabilidade dos solos (Das, Kim et al. 2019).

A escória branca é um composto alcalino, cujo pH oscila entre 8 a 12, podendo verificar-se valores mais elevados, dependendo do teor em CaO (Yi, Xu et al. 2012). Deste modo, esta composição química torna a escória um potencial agente de neutralização de solos ácidos. Esta reação ocorre aquando a hidratação do CaO formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), que posteriormente se vai dissolver em Ca^{2+} (ião cálcio) e OH^- (hidróxila) (14), aumentando o pH (Branca and Colla 2014)



A monitorização do crómio, cádmio e níquel provou que, após a aplicação da escória nos solos, não se verificava acumulação de metais pesados (Das, Kim et al. 2019). Esta é a principal preocupação no uso da escória na agricultura, a par dos riscos relacionados com a utilização da cal. Um estudo realizado por Razenovi (2013) aponta para a presença de metais pesados na escória branca, mas cuja concentração é residual, não apresentando perigo para o meio ambiente. Estudos demonstram que o uso da escória a médio prazo não constitui uma ameaça, nem para os solos, nem para a biodiversidade. No entanto, estão ainda a ser desenvolvidos ensaios que permitam a obtenção de informações adicionais quanto a uma utilização a longo prazo.

Todos estes fatores contribuem para a valorização da escória, para fertilizar, neutralizar a acidez dos solos e aumentar a produção de colheitas, pelo que pode ser um produto com valor acrescentado na agricultura, com benefícios ambientais relevantes.

Em engenharia civil, a escória pode ser um substituto de uns alguns componentes usados na produção de cimento, tijolos e argamassa, graças à sua composição química. Esta utilização traz vantagens uma vez que diminui a utilização de matérias primas, tornando a atividade mais sustentável economicamente (menor custo de produção) e ocorre a imobilização de elementos como o Cr, que deste modo se torna parte integrante de um produto fabricado, diminuindo os riscos para o ambiente (Serjun 2013). Adicionalmente, vários estudos realizados sobre a utilização da escória branca na construção civil apontam para a obtenção de um agregado com maior rigidez, maior resistência à humidade e envelhecimento, resultando numa maior durabilidade do material (Bocci 2018).

A primeira preocupação com o uso na construção é a estabilidade do volume da escória, e as suas características lixiviantes. A escória é constituída por CaO e MgO, que não se encontram em termos gerais na sua forma pura, mas combinados com outros óxidos, que sendo muito suscetíveis a reações de hidratação e carbonatação, podem desencadear fenómenos de expansão. Isto é, a cal reage muito facilmente com a água e CO_2 , o que resulta na expansão do seu volume (Skaf, Ortega-López et al. 2016). Deste modo, torna-se imperativo o controlo das quantidades utilizadas de escória nos agregados, de forma a minimizar este efeito. A segunda questão prende-se com a heterogeneidade da escória branca, uma vez que as siderurgias aplicam “receitas” diferenciadas na produção de aço, logo a composição da escória está sujeita a variações significativas. Além disso, a escória proveniente da mesma siderurgia pode ter composição variável, dependendo do tipo de aço que foi produzido, do tipo

de sucata, da exposição da escória à atmosfera e / ou à água. Por este motivo, a valorização da escória não pode ser generalizada pois a determinação das características químicas e físicas, desempenha um papel fundamental na sua possível reutilização. Em suma, há uma relação direta entre a composição da escória e as características cimentícias e mecânicas que esta pode desempenhar (Montenegro, Celemín-Matachana et al. 2013).

2.5. Atual gestão da escória branca na SN Maia

Na SN Maia, a escória (17 kg/ton aço) é vazada do forno de panela, posteriormente arrefecida e armazenada. O processo de arrefecimento é natural e não são utilizados chuveiros, dado que, para ser reintroduzida no forno elétrico seria necessário proceder à sua secagem, com os inevitáveis gastos energéticos. Com o objetivo de diminuir a fragmentação da escória durante o arrefecimento, a empresa avaliou um produto denominado *Isoslag* mas que não mostrou ser viável dado que apresenta custos elevados e que para o efeito é necessário ser usado em grandes quantidades. Além disso contém boro, o que impossibilita a sua utilização em aços com limites exigentes deste elemento.

Na empresa, a valorização da escória branca é assim realizada pela reintrodução no forno de arco elétrico, não havendo depósito em aterro destes resíduos. Na Tabela 5 estão apresentados os valores referentes à quantidade de cal que é utilizada no processo normal, sem reutilização da escória (processo 1) e no processo onde ocorre a reintrodução da escória (processo 2).

Tabela 5 - Valores comparativos da utilização da escória branca no forno elétrico da SN Maia.

Forno Elétrico	Processo 1			Processo 2				Balço	
	Quantidade (kg/t)			Quantidade (kg/t)				Processo 1 -Processo 2 (kg/t)	
	Cal	CaO (cal-90%)	Total CaO utilizado	Cal	CaO (cal-90%)	Escória	CaO (escória-55% CaO)	Total CaO utilizado	Cal poupada
	36,73	33,06	33,06	21,92	19,73	24,23	13,33	33,06	14,81

Nota: Processo 1: Processo sem reintrodução de escória branca no forno elétrico. Processo 2: Processo com reintrodução de escória branca no forno elétrico.

Verifica-se assim uma poupança de aproximadamente 15 kg/ton de cal.

Apesar destes valores teóricos favoráveis, constata-se que na realidade a introdução de escória branca no forno elétrico representa uma redução do consumo de cal de cerca de 8 kg/ton de aço produzido (cerca de 50% do valor teórico) (MAIA 2020).

Na Tabela 6 e na Tabela 7 estão expressos os valores detalhados do processo 1 e processo 2.

Tabela 6 – Consumo de matérias-primas sem a reintrodução da escória branca no Forno Elétrico.

Forno Elétrico	Processo 1 (kg/t)				
	Cal (90% CaO)		Cal dolomítica (60% CaO)		Total (cal+ cal dolomítica)
	Total	CaO	Total	CaO	CaO
	20	18	15	9	27

Tabela 7 - Consumo estimado de matérias-primas com a reintrodução de escória branca no forno Elétrico.

Forno Elétrico	Processo 2 (kg/t)							
	Cal (90 % CaO)		Cal dolomítica (60 % CaO)		Escória branca (55 % CaO)		Total (cal+ cal dolomítica)	Total
	Total	CaO	Total	CaO	Total	CaO	CaO	CaO
	5,56	5	15	9	24	13	14	27

Estas mostram outros cenários de produção, onde se utiliza cal, cal dolomítica e escória branca. O balanço entre estes processos resulta novamente numa poupança teórica de cerca de 15 kg/ton de cal.

Ao longo dos anos verificou-se que ocorre uma diminuição do consumo de cal até cerca de 8 kg/ton aço produzido. Este procedimento permite a valorização interna de um resíduo, diminuindo os custos de tratamento, transporte e deposição em aterro. No entanto, apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, o aumento da produção do resíduo de escória negra (cerca de 10 kg/t de aço produzido), o aumento do consumo de energia elétrica (cerca de 5 a 15 kwh/ton de aço produzido) e o aumento de impurezas e de elementos indesejados no banho de aço, como o enxofre.

É ainda crucial referir que, apesar deste modo de valorização parecer muito vantajoso, é necessário compreender que é expectável que uma parte relevante do CaO estará combinado com outros elementos, sendo que apenas uma fração mínima deste valor é realmente cal livre, reduzindo a sua mais valia na ótica dos processos de afinação.

3. Materiais e Métodos

3.1. Amostras de escória

Neste projeto foram estudados três tipos diferentes de escória provenientes do forno de panela da aciaria da SN Maia (carga à entrada e à saída do forno de panela e, escória branca da tulha).

Numa fase inicial foram retiradas cinco amostras de diferentes cargas, tanto da entrada como de saída do forno de panela, tendo estas as seguintes referências: Carga 432615, 432616, 432617, 432618 e 432619 (Figura 3). Após arrefecimento, as amostras foram devidamente identificadas e armazenadas para posterior caracterização. A denominação simplificada das amostras está representada na Tabela 8.



Figura 3 - Amostras 15,16,17,18 e 19 de entrada e saída do forno de panela.

Tabela 8 - Denominação das amostras de escória.

Amostra (Denominação Megasa)	Designação Estudo
Carga 432615 entrada	Amostra 15 de entrada
Carga 432616 entrada	Amostra 16 de entrada
Carga 432617 entrada	Amostra 17 de entrada
Carga 432618 entrada	Amostra 18 de entrada
Carga 432619 entrada	Amostra 19 de entrada
Carga 432615 saída	Amostra 15 de saída
Carga 432616 saída	Amostra 16 de saída
Carga 432617 saída	Amostra 17 de saída
Carga 432618 saída	Amostra 18 de saída
Carga 432619 saída	Amostra 19 de saída

As amostras denominadas de entrada referem-se à escória de início do processo de afinação. Estas caracterizam o estado inicial da escória assim que recebe a carga no forno de panela, resultando de

adições que se incorporam na fase de vazamento do forno elétrico, reações de desoxidação do aço cujo produto da reação migra para a escória, areia de obturação do furo *EBT* e ainda escória do forno elétrico que passa para a panela durante o vazamento. As amostras denominadas de saída referem-se à escória resultante do final do processo de afinação - escória branca.

Dada a natureza granular das amostras de entrada foi necessário a redução de calibre destas para determinação de algumas propriedades tais como, o pH, capacidade de neutralização e a caracterização química por FRX. De maneira a manter parte da amostra no seu estado inicial para uso futuro, foram apenas pré-tratadas metade das amostras. Para tal, foi utilizado um separador *Jones* para a divisão homogênea do material. De seguida, metade desta foi moída no moinho de anéis (*SIEBTECHNIK*) durante 10 segundos. As amostras pulverizadas e no estado natural foram armazenadas separadamente para futuras análises.

Posteriormente, foram recolhidas amostras de escória branca da tulha (local de depósito e armazenamento) da SN Maia. As amostras de tulha não permitem a identificação da carga a que pertencem, mas será a amostragem mais realista da possível valorização da escória. Para mais fácil denominação, estas amostras serão identificadas como “amostra da tulha”.

As amostras da tulha foram recolhidas em baldes de grandes dimensões. Para uma maior facilidade no trabalho um dos baldes foi dividido em sub-amostras. Esta separação foi realizada utilizando um separador *Jones* para garantir a correta representatividade das amostras, até se obter duas sub-amostras com aproximadamente 1 kg cada.

Foi também cedida pela SN Maia cal industrial para realização de ensaios comparativos à utilização de escória.

Na Tabela 9 estão detalhadas as análise/ensaios realizados e as respetivas amostras.

Tabela 9 - Especificação das análises/ensaios realizados e respetivas amostras.

Análises/Ensaios realizados	
Amostras das cargas	Amostra da tulha
Determinação granulométrica (granulómetro)	Determinação granulométrica (crivagem)
Caracterização química (FRX)	Caracterização química (FRX)
pH	pH
Capacidade de neutralização	Capacidade de neutralização
SEM/EDS (Amostra 17 entrada e saída)	Determinação CaO livre
Determinação enxofre (Amostra 16 entrada e saída)	Ensaio lixiviação
	Ensaio para regulação do pH de solos.

3.2. Caracterização das amostras

3.2.1. Análises SEM EDS

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica que permite a observação de superfícies que utiliza um feixe de eletrões com uma determinada energia para bombardear a superfície do material a analisar, permitindo desta forma obter imagens a muito elevadas ampliações. A interação entre esse feixe e os materiais à superfície permite obter um vasto conjunto de informação, que após processamento se transforma em imagens, espectros e mapas de análise química, imagens de composição física entre outros (Ferro 2017).

Associando esta tecnologia a um espectrómetro de raios X de energia dispersiva (EDS), é possível realizar de forma rápida e eficaz a caracterização química das regiões observadas com grande precisão geométrica.

No CEMUP, Centro de Materiais da Universidade do Porto, foram realizadas observações ao microscópio eletrónico de varrimento (SEM) com dispersão de energia (EDS), utilizando o equipamento *JEOL JSM 6301F/ OXFORD INCA Energy 350 / Gatan Alto 2500*.

Dada a homogeneidade das amostras da SN Maia, foi escolhida a amostra 17 de entrada e saída, para registo de imagem SEM/EDS como representante do grupo. Estas foram colocadas no *sputter* sobre fita de grafite sem revestimento de modo a minimizar os impactes da fita de carbono no material da amostra. Os ensaios foram realizados a baixo vácuo e sem revestimento.

3.2.2. Determinação da composição química das amostras

A determinação da composição química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) utilizando o equipamento *X-ray Fluorescence X-MET7500 Mining Analyzer (Oxford Instruments, UK)* programado para realizar 3 leituras com tempo de varrimento de 30 ou 40 segundos cada. Foi selecionado o modo de material desagregado e inorgânico e o modo de determinação *Mining Mode*, que não realiza a normalização dos valores, nem deteta os elementos leves. A tampa de proteção do equipamento foi aberta e colocou-se a amostra no respetivo saco, em cima do local onde o feixe de raios X vai incidir. De seguida, a tampa foi fechada e procedeu-se à ativação do equipamento para dar início à leitura.

O departamento de qualidade da SN Maia realizou também análises por fluorescência de raios X às amostras de entrada e de saída no equipamento *ThermoFisher Scientific/ARL OPTM'X 50W*. O procedimento foi, contudo, diferente do realizado nos laboratórios da FEUP, tendo em conta os diferentes recursos disponíveis. Aqui, a amostra é agregada numa pastilha constituída por 1 g de escória e 1 g de aglomerante, sendo que o modo utilizado para a realização das análises é o modo de escórias. Independentemente da validade das comparações, estes resultados serão também apresentados para avaliação face aos obtidos.

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é um método analítico que permite a determinação da composição química (multi-elemento em simultâneo), capaz de detetar elementos desde o berílio até ao urânio (Markowicz, 2011). Este método funciona medindo o comprimento de onda e intensidade da “luz” emitida pelos átomos energizados. A radiação é emitida por um feixe de raios X primário que atravessa a amostra, causando a emissão de raios X fluorescentes com energias discretas, que são características dos elementos presentes na amostra, permitindo assim a sua determinação. Os resultados obtidos por este meio analítico dão-nos uma quantificação relativa dos elementos presentes na amostra, pelo que não se deve tomar como absoluto o valor obtido, mas sim relativo aos outros elementos presentes (Zawisza, 2012).

3.2.3. Caracterização granulométrica

A caracterização granulométrica tem como o objetivo o estudo da distribuição da dimensão das partículas de uma amostra. Ou seja, a determinação do diâmetro equivalente das partículas e respetivas percentagens de ocorrência. Para tal foram utilizados dois métodos distintos, difração de raios laser e crivagem em peneiros de diferentes dimensões de malha.

Dada a natureza não granular das amostras de entrada do forno de panela, os ensaios de determinação da composição granulométrica em granulómetro de raios laser apenas foram realizados às amostras de saída. Foram realizados dois ciclos de limpeza ao equipamento, para garantir a correta leitura das amostras. As amostras foram agitadas e o material retirado foi recolhido de diferentes locais para garantir a correta amostragem do material a caracterizar. Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento *Mastersizer 2000, Hydro 2000 G (Malvern Instruments)*. Foram realizadas três leituras, utilizando a rotação de 500 e a velocidade da bomba de 1250.

Para a classificação granulométrica das amostras da tulha pelo método da crivagem, utilizou-se o agitador de peneiros de marca *Retsch AS200* e uma massa inicial de amostra de 1330 g.

Utilizou-se uma série constituída por 14 peneiros. A torre de crivos (Figura 4) foi montada sequencialmente do maior (4,75 mm) para o menor diâmetro (0,038 mm). Devido à existência de partículas dispersas de grandes dimensões na amostra de escória foi necessária a separação manual, sendo estabelecida a dimensão como o maior diâmetro da sequência de crivos. Colocou-se o restante da amostra no topo do crivo e o aparelho foi fechado, dando início à separação com vibração durante 20 minutos.

No fim desse período os crivos foram separados cuidadosamente e pesou-se o conteúdo retido em cada crivo. Cada porção foi armazenada em sacos próprios e reservada para análises futuras.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, dividiu-se a massa de cada fração retida no crivo pela massa da amostra inicial, tal como demonstra a Equação 15, e obteve-se a percentagem mássica de cada gama de calibre obtido.

$$\% \text{ mássica} = \frac{\text{massa fração do crivo}}{\text{massa inicial da amostra}} \times 100 \quad (15)$$



Figura 4 – Agitador de peneiros com a sequência vertical de crivos utilizada na caracterização granulométrica.

3.2.4. pH

De modo a determinar o pH das amostras foi utilizado o método 9045D (EPA 2004), onde foi necessário alterar a quantidade de água destilada a utilizar devido às características do material em questão.

Pesou-se 20 g de escória num gobelé de 200 mL, onde se acrescentou 30 mL de água destilada. As amostras foram agitadas durante 30 minutos, com o auxílio de um agitador magnético, seguido de repouso durante 5 minutos. Utilizou-se o medidor de pH (*InoLab pH 7110*) para fazer a medição, através da emersão do eletrodo no sobrenadante.

3.2.5. Capacidade de neutralização

Para determinação da capacidade de neutralização das amostras realizou-se uma titulação tendo por base a norma CEN/TS 15264: 2006 (CEN 2006), com o objetivo de determinar a quantidade necessária de ácido para reduzir o pH de uma solução (escória + água destilada) para valores inferiores a 3.

Num gobelé de 200 mL colocou-se 15 g de amostra e 150 mL de água destilada (Razão L/S de 10). Esta solução foi agitada durante 10 minutos com o auxílio de um agitador magnético. De seguida repousou-se durante 5 minutos para posterior medição do pH inicial.

Preparou-se uma bureta de 25 mL com uma solução de HNO_3 (ácido nítrico) de concentração 1 M. Deu-se início à experiência onde foram adicionados diferentes incrementos de ácido à solução, em contínua agitação. Após estes incrementos, deixou-se repousar durante 5 minutos, após os quais se determinou o pH. Repetiu-se o processo até ao pH final da solução ser inferior a 3.

Utilizando o volume titulado de HNO_3 e sabendo a molaridade, foi possível calcular as moles utilizadas para atingir o pH definido na solução. Os resultados são expressos graficamente, em moles de H^+ por massa de amostra.

Este ensaio foi repetido utilizando cal de modo a comparar os resultados obtidos com ambos os materiais.

3.2.6. Determinação do enxofre

Para a determinação do enxofre foram escolhidas as amostras 16 de entrada e de saída.

De maneira a determinar o enxofre presente, colocou-se 10 g de amostra num balão de *Erlenmeyer* de 500 mL e adicionou-se 50 mL de HCl. Ferveu-se esta solução durante 30 minutos. Após este tempo deixou-se arrefecer a solução e seguidamente adicionou-se 50 mL de água destilada. Filtrou-se para um balão aferido de 250 ml e perpez-se o volume com água destilada.

De seguida, pipetou-se 50 ml desta solução para um gobelé de 250 ml e adicionou-se 10 gotas de HNO₃ concentrado. Aqueceu-se a solução até ao início da ebulição, adicionando em seguida, gota a gota, 10 mL de solução de BaCl₂ (cloreto de bário) a 2% (m/v), agitando continuamente com uma vareta de vidro até a precipitação total do enxofre sob a forma de sulfato de bário. Filtrou-se esta solução com papel de filtro e foi-se lavando com água quente até que apenas uma pequena porção do filtrado não reagisse com o AgNO₃ (nitrato de prata) a 5% (m/v). Colocou-se o precipitado retido no filtro num cadinho de platina e levou-se ao forno mufla a calcinar à temperatura de 750 °C. Posteriormente deixou-se arrefecer num excicador contendo sílica-gel e pesou-se o precipitado.

A Equação 16 representa os cálculos necessários para a determinação da percentagem de enxofre na amostra.

$$S \left(\frac{g}{kg} \right) = \text{massa do precipitado (BaSO}_4) \times \text{fator de conversão de sulfato de bário para enxofre} \quad (16)$$

$$\text{Fator de conversão de sulfato para enxofre} = 68,65$$

3.2.7. Determinação do CaO livre

Este ensaio foi realizado à amostra da tulha.

Para a determinação do CaO livre adaptou-se o protocolo utilizado por Tutumler e Roesler (2020, 2015) onde se recorreu a um processo de titulação complexométrica com recurso ao etilenoglicol (C₂H₆O₂). A adição deste reagente orgânico permite a formação de um complexo com a cal (CaO mas eventualmente também Ca(OH)₂).

Com o auxílio de uma placa de aquecimento com agitação magnética, elevou-se a temperatura de 50 mL de etilenoglicol até atingir o intervalo de temperatura entre os 95 e 100 °C. Juntou-se de seguida 1 g de escória branca da tulha e agitou-se por mais 30 minutos mantendo sempre o intervalo de temperatura. Após o tempo estipulado de agitação a solução foi centrifugada (*Himac CT 6E*) durante 5 minutos a 2500 rpm (rotações por minutos). Vereteu-se a fase líquida num gobelé e de seguida titulou-se esta solução com ácido clorídrico (HCl) a 1 M, usando fenolftaleína como indicador (**Figura 5**).

A percentagem de cal livre é calculada a partir da Equação 17 onde esta representa o CaO total que resulta da dissolução do CaO livre e o Ca(OH)₂ presente na amostra.

$$\% \text{ cal livre} = F \times \frac{M_{\text{HCl}}(V_{\text{HCl}} - V_{\text{Branco}})}{10 m} \quad (17)$$

m - Massa da amostra inicial de escória (g)

M_{HCl} - Molaridade da solução de HCl utilizado

V_{HCl} - Volume de HCl titulado (mL)

V_{Branco} - Correção para o volume titulado de HCl (mL) numa amostra “em branco” de etilenoglicol

F- Fator de equivalência (28)



Figura 5 - Titulação com HCl da solução de etilenoglicol e escória.

3.3. Ensaio de lixiviação

Estes ensaios foram realizados com a amostra da tulha.

Com o objetivo de avaliar o comportamento da escória perante o contacto com agentes lixiviantes, em determinadas condições, foram realizados ensaios tendo por base a norma EN 12457 (CEN 2002).

Foram realizados dois ensaios distintos, um utilizando 1 L de água destilada e outro 1 L de água acidificada. Foi realizado o ensaio com água acidificada devido às propriedades cimentícias da escória branca. Procedeu-se à medição do pH de ambas utilizando o instrumento *InoLab pH 7110*.

A cada gobelé adicionaram-se 100 g de amostra da tulha e com o auxílio de um agitador mecânico (*Nahita 686/1 Motor Stirrer*) esta solução foi agitada durante 24 horas.

Após este período filtrou-se a solução, com um filtro de nitrato de celulose com 0,45 µm (*Sartorius*) e o auxílio de um sistema de vácuo. Colocou-se a fase sólida em estufa durante 24 horas para secagem. Após o arrefecimento, realizaram-se análises por FRX consoante o método referido no 3.2.2. Depois da medição do pH da fase líquida, esta foi armazenada.

3.4. Ensaio para neutralização de solos ácidos

3.4.1. Efeito do tempo de agitação na neutralização da acidez dos solos

Num gobelé de 50 mL colocaram-se 20 g de solo e distintas quantidades de escória (Tabela 10). Os materiais foram misturados com o auxílio de uma espátula e depois adicionaram-se 30 mL de água destilada. Com o auxílio de um agitador magnético esta solução foi agitada durante 30 min, seguido de 10 min de repouso. Após este tempo mediu-se o pH da solução.

Tabela 10 - Massa de escória utilizada nos ensaios usando 20 g de solo.

Massa de escória adicionada (g)	
Solo Granítico	Solo Orgânico
1	1
0,5	
0,25	

Para determinar a influência do tempo de agitação, agitou-se continuamente as amostras durante intervalos de tempo distintos, após os quais estas repousaram durante 10 min. De seguida mediu-se o pH da solução.

3.4.2. Efeito do tempo de repouso na neutralização da acidez dos solos

Num gobelé de 50 mL colocaram-se 20 g de solo e distintas quantidades de escória (Tabela 11). Os materiais foram misturados com o auxílio de uma espátula. Estes ficaram em contacto durante 4 dias, em gobelé tapado.

Tabela 11 - Massa de escória utilizada nos ensaios usando 20 g de solo.

Massa de escória adicionada (g)	
Solo Granítico	Solo Orgânico
1	1
0,5	
0,25	
0,1	
0,075	
0,005	

Após este tempo juntou-se 30 mL de água destilada e com o auxílio de um agitador magnético esta solução foi agitada durante 30 minutos, seguido de 10 minutos de repouso. Após este tempo mediu-

se o pH da solução. Para compreender a influência do tempo de repouso, deixou-se repousar as soluções durante diferentes intervalos de tempo e de seguida procedeu-se à medição do pH.

A fração sólida foi a secar a 105°C na estufa durante 24 h, após a qual se determinou a composição química por FRX segundo o método mencionado no ponto 3.2.2.

Por fim e com o objetivo de reduzir ainda mais a proporção de escória no solo, à semelhança do ensaio acima referido, em dois gobelés de 200 mL colocou-se 100 g de solo granítico em cada e 1 mg e 3 mg de escória, respetivamente. Os materiais foram misturados com o auxílio de uma espátula e esta solução esteve em contacto durante 4 dias, em gobelé tapado.

Após este tempo juntou-se 150 mL de água destilada e com o auxílio de um agitador magnético esta solução foi agitada durante 30 minutos, seguidas de 10 minutos de repouso. Após este tempo mediu-se o pH da solução.

Para compreender a influência do tempo de repouso nos resultados obtidos, deixou-se repousar ambas as soluções durante diferentes intervalos de tempo e de seguida procedeu-se à medição do pH.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização das amostras

4.1.1. Análises SEM EDS

Numa primeira visualização da morfologia da amostra 17 de entrada verificou-se a heterogeneidade da sua superfície, distinguindo-se zonas mais laminares e zonas mais compactas, identificadas na Figura 6 como Z1 e Z2, respetivamente. Foram realizadas leituras às duas zonas assinaladas e à amostra na sua totalidade. Para tal foi selecionada uma zona mais abrangente da amostra onde foi englobada a sua totalidade.

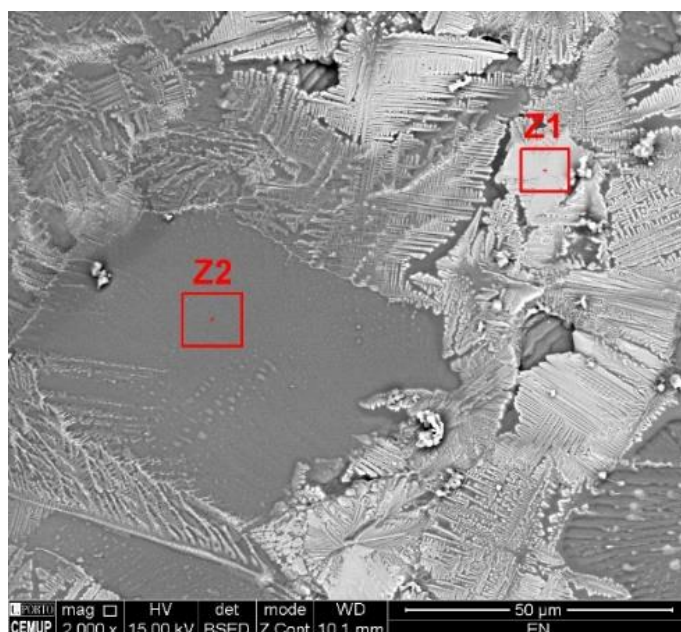


Figura 6 - Imagem SEM com indicação da posição das zonas Z1 e Z2 na amostra de entrada do forno de panela.

Na Figura 7 encontram-se representados os picos dos elementos obtidos para a leitura da totalidade da amostra de entrada. O conhecimento prévio deste material e o pico de oxigénio observado revelam que os elementos detetados se devem encontrar na forma de óxido. Os elementos com maior peso na amostra são o cálcio, silício, manganês e magnésio.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores das percentagens relativas dos elementos presentes na amostra, de acordo com a análise dos resultados ilustrados na figura anterior.

Label A: CEMUP 15keV EN Global

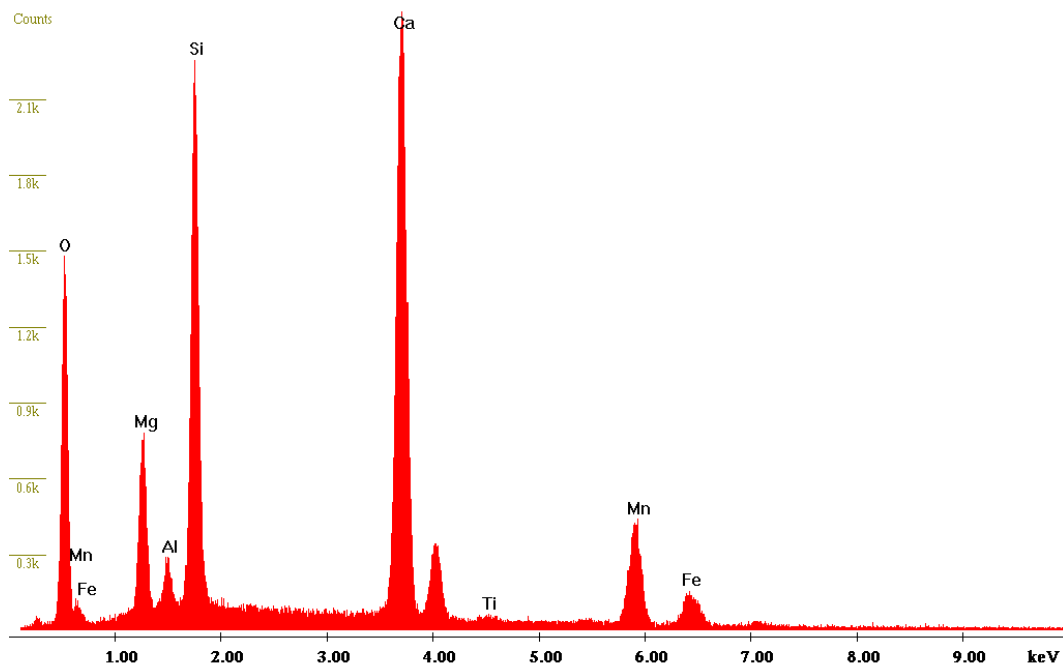


Figura 7- Espectro da análise SEM-EDS na amostra de entrada 17 do forno de panela (global) (kV:15.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.47, AmpT:51.2).

Tabela 12 - Resultados obtidos por SEM EDS no CEMUP para a amostra de entrada 17 do forno de panela.

Amostra 17 de entrada			
Elemento	Global (%)	Z1 (%)	Z2 (%)
O	30,76	29,08	33,68
Mg	4,40	5,08	5,61
Al	1,08	2,33	0,23
Si	13,28	3,70	17,85
Ca	30,16	7,37	37,99
Ti	0,30	0,60	-
Mn	15,16	37,46	4,65
Fe	4,87	13,23	-
Cr	-	1,14	-

Analisando os valores obtidos verifica-se a predominância, esperada, do Ca na amostra global (cerca de 31%). A Zona Z1 mostra expressivas diferenças relativamente à amostra global e da Zona Z2 atribuídas à heterogeneidade desta zona laminar, relativamente à zona mais compacta (Z1), esta última

com resultados mais concordantes com os apresentados globalmente. Os outros elementos com maior predominância são o manganês, o silício, e o magnésio.

Na Figura 8 está representada a visualização da amostra 17 de saída. Ao contrário da amostra analisada anteriormente, e tal como esperado, esta apresenta um aspeto mais homogêneo e compacto. Foram também escolhidas duas zonas, Z1 e Z2, para uma melhor avaliação da composição.

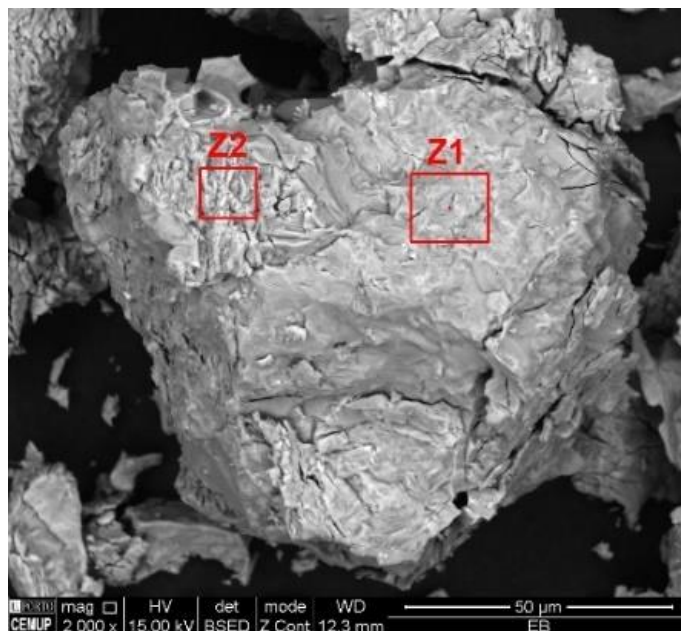


Figura 8 - Imagem SEM com indicação da posição da Z1 e Z2 na amostra de saída 17 do forno de panela.

A Figura 9 mostra a predominância dos mesmos elementos descritos para amostra de entrada, indicando a presença de óxidos; contudo, com pesos relativos distintos, como pode ser visualizado pelos resultados da Tabela 13.

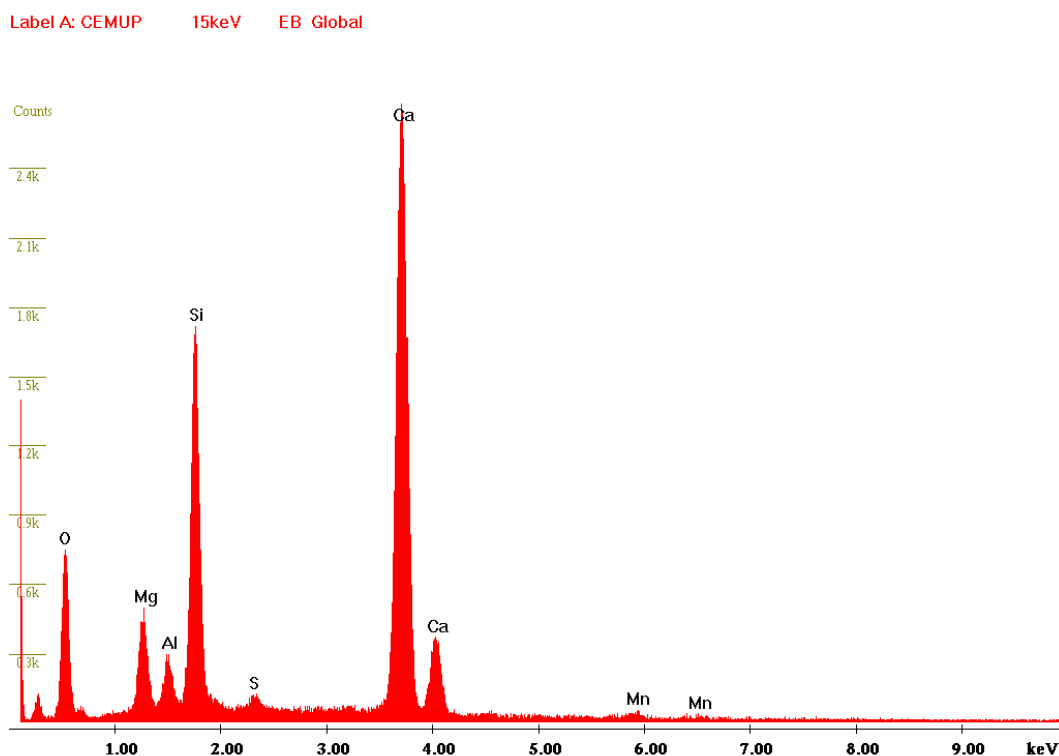


Figura 9 - Espectro da análise SEM-EDS na amostra de saída 17 do forno de panela (global) (kV:15.00, Tilt: 0.00, Take-off:35.47, AmpT:51.2).

Tabela 13 - Resultados obtidos por SEM-EDS para a amostra 17 de saída do forno de panela.

Elemento	Global (%)	Z1 (%)	Z2 (%)
O	32,35	36,24	34,63
Mg	3,48	4,21	1,53
Al	1,72	2,92	0,45
Si	13,76	13,95	16,47
S	0,63	1,33	-
Ca	46,87	39,55	46,92
Mn	1,19	1,81	-

Na amostra de saída (17), confirma-se a maior homogeneidade desta, com diferenças pouco relevantes relativamente à composição da zona Z1 e zona Z2 e prevalência de cálcio e silício. Neste caso, verifica-se uma percentagem maior de cálcio (globalmente perto de 40%), resultante das adições durante o processo. Verificam-se resultados em ordem de grandeza similar para o silício e menor contribuição de manganês. Como foi referido no subcapítulo 3.1., as amostras de entrada do forno de panela correspondem à altura em que são realizadas as adições durante o vazamento do banho de aço,

tais como, SiMn e FeMn, que são introduzidos com o objetivo de reduzir o banho de aço, para posterior afinação dos restantes elementos. Daí que o valor de Mn sofra um decréscimo tão acentuado.

Na Tabela 14 estão apresentados os intervalos de valores obtidos para a composição da escória branca utilizando o método de análises SEM e EDS segundo a literatura, para comparação e validação dos resultados obtidos para a amostra de saída.

É de notar que os intervalos de valores estão representados em óxidos, o que torna a comparação direta menos precisa. No que concerne os elementos com maior expressão e considerando a relação entre os elementos e os óxidos respetivos, os resultados evidenciam teores nos limites superiores das referências apresentadas.

Tabela 14- Composição química da escória branca obtidas por análises de SEM e EDS segundo a literatura. [Adaptado de (Rađenović, Malina et al. 2013)]

Elemento	Intervalo de valores (%)
CaO	19,02 – 51,34
SiO ₂	11,30 – 30,10
Al ₂ O ₃	8,54 – 15,18
MgO	7,66 – 18,84
FeO	1,17 – 7,45
MnO	0,22 – 1,34
Cr ₂ O ₃	0,04 – 0,92
P ₂ O ₅	1,52 – 3,0
TiO ₂	0,08 – 0,22
K ₂ O	0,19 – 1,68
Na ₂ O	0,38 – 0,56

4.1.2. Determinação da composição química das amostras de escória

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados obtidos para a caracterização por FRX das amostras 15, 17, 18, 19 de entrada e de saída. Os valores apresentados resultam da média das 3 leituras concordantes utilizando o método de determinação *Mining Mode*, que não realiza a normalização dos valores, nem deteta os elementos leves. Apesar deste modo não detetar elementos como o Si e o Mg, normalmente presentes na escória, foi escolhido, uma vez que, de todos os modos de leitura analisados, este foi o que permitiu obter resultados considerados mais fiáveis. De realçar que os elementos apresentados são os mais significativos desta análise, tendo sido excluídos os vestigiais.

Os valores obtidos por este método representam a distribuição relativa dos elementos na amostra, isto é, a relação entre a quantidade detetada de cada elemento e a quantidade total. Os valores do desvio padrão estão expressos na Tabela 16.

Tal como para o método anterior, todos os resultados realizados por FRX estão apresentados em elementos, apesar de grande parte deles se encontrarem à partida na sua forma de óxido no material em questão.

Tabela 15 - Resultados obtidos por FRX (%) para as amostras 15,17, 18 e 19 de entrada e saída do forno de panela.

Elemento	Amostra 15		Amostra 17		Amostra 18		Amostra 19	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Ca	27,308	34,955	22,316	32,083	17,417	31,531	26,983	34,268
Ti	0,127	0,096	0,211	0,117	0,162	0,122	0,159	0,113
Cr	0,118	0,004	0,227	-	0,154	-	0,166	-
Mn	7,400	0,804	8,839	0,807	6,140	0,578	8,370	0,611
Fe	1,620	0,965	3,568	0,265	2,466	0,904	3,000	0,633
Cu	0,005	0,004	0,004	0,002	0,004	0,004	0,004	0,004
K	-	-	-	-	-	-	0,029	-
Sr	0,014	0,021	0,016	0,024	0,011	0,021	0,016	0,023

Tabela 16 - Valores de desvio padrão (%) para os resultados de FRX para as amostras 15,17,18 e 19 de entrada e de saída do forno de panela.

Elemento	15		17		18		19	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Ca	16	0,3	0,2	0,1	4	2	0,3	0,03
Ti	0,006	0,007	0,01	0,008	0,1	0,002	0,01	0,004
Cr	0,01	0,007	0,007	-	0,08	-	0,009	-
Mn	0,04	0,02	0,1	0,03	3	0,05	0,04	0,009
Fe	0,06	0,01	0,04	0,004	1	0,07	0,1	0,006
Cu	0,0004	0,0004	0,0009	0,0008	0,002	0,0008	0,0006	0,0005
K	-	-	-	-	-	-	0,05	-
Sr	0,0003	0,0006	0,0006	0,0003	0,006	0,002	0,0001	0,0003

Como era expectável, o elemento mais preponderante, tanto nas amostras de entrada, como nas de saída, é o Ca. Há um aumento do teor deste óxido nas amostras de saída, devido à introdução de cal no forno de panela. Os teores de Fe também decrescem, o que é um bom sinal do correto funcionamento do processo, uma vez que este composto retoma ao banho de aço. O Si e o Mn são dos poucos elementos que sofrem um aumento desde a entrada até à saída do processo. Tal pode ser justificado pela utilização de ferro ligas como FeSi e FeMn, utilizadas para o acerto de elementos na fase de afinação.

Analisando os resultados obtidos conclui-se que este método de caracterização permite detetar alguns elementos em menor concentração nas amostras comparativamente ao método SEM EDS.

De modo a validar e comparar os resultados das amostras de saída, na Tabela 17 estão apresentados intervalos de valores de referência retirados da literatura existente da composição química da escória branca utilizando o método FRX.

Tabela 17 - Composição química da escória branca obtidas por análises de FRX segundo a literatura. [Adaptado de (Rađenović, Malina et al. 2013)].

Composto	Intervalo de valores (%)
CaO	30 – 60
SiO ₂	2 – 35
Al ₂ O ₃	4,1 – 35,76
MgO	1 – 12,6
FeO	0 – 15
MnO	0 – 5
Cr ₂ O ₃	0,03–0,37
P ₂ O ₅	0 – 0,4
TiO ₂	0,2 – 0,9
K ₂ O	0,01 – 0,02
Na ₂ O	0,06 – 0,07
SO ₃	0-2,4

É de notar que os intervalos de valores estão representados em óxidos, o que torna a comparação direta menos precisa. No que concerne aos elementos com maior expressão, considerando a relação entre os elementos e os óxidos respetivos, os resultados de saída evidenciam teores nos limites superiores das referências apresentadas. A composição da escória branca da SN Maia enquadra-se nos valores de referência expressos, sendo que apenas o valor de Mn é superior ao intervalo proposto.

Os resultados obtidos por FRX realizados no departamento de qualidade da SN Maia para as amostras 15, 17, 18 e 19 de entrada e saída, estão expressos na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados obtidos por FRX para as amostras 15,17, 18 e 19 de entrada e saída do forno de panela, realizadas na SN Maia.

Elemento (%)	Amostra 15		Amostra 17		Amostra 18		Amostra 19	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Si	24,3	27,8	26,8	29,1	26,6	28,7	26,7	29,7
Al	2	2,2	2,8	2,8	2,9	2,5	2,9	2,6
Mn	11,6	1,2	13,2	1,2	13,1	1	14,5	0,9
Ca	41,8	56,1	36,4	52,9	37	53,7	35,9	55,5
Mg	9,3	7,4	7,6	7,2	7,4	6,7	8,8	7
Cr	0,1	0	0,3	0	0,3	0	0,2	0
Fe	2,9	1,6	6,1	0,7	6	1,8	6	1,2
FeO	2,13	1,53	5,06	0,43	5,05	1,65	5,04	0,96

Dado que o instrumento de análise da FEUP não possui um método de calibração específico para as escórias, os resultados obtidos não são comparáveis com os obtidos na Megasa. Verifica-se que uma redução significativa dos teores de manganês, aumento do teor de cálcio e redução do teor de ferro como resultado da afinação usando as duas metodologias, contudo, os resultados obtidos por FRX na Megasa são sempre superiores aos obtidos na FEUP. Como existe uma metodologia específica para este material na Megasa, considera-se que esses resultados traduzem de forma mais adequada a composição química das amostras.

Com estes resultados determinou-se os índices de basicidade, que se apresentam na Tabela 19 e que foram calculados a partir das equações 18, 19, 20 e 21, usadas como referência no controlo do processo na SN Maia. Estes índices traduzem a relação mássica entre os óxidos ditos básicos e ácidos nas amostras, como referido no subcapítulo 2.3.

Tabela 19 - Índices de basicidade calculados a partir dos valores obtidos por FRX realizados na SN Maia.

Amostra	Índice de Basicidade			
	1	2	B	Q
Entrada 15	2,26	2,52	1,72	1,94
Saída 15	2,39	2,26	2,02	2,12
Entrada 16	1,64	1,92	1,21	1,35
Saída 16	2,21	2,04	1,84	1,91
Entrada 17	1,76	2,01	1,36	1,49
Saída 17	2,16	2,01	1,82	1,88
Entrada 18	1,78	2,03	1,39	1,51
Saída 18	2,20	2,05	1,87	1,94
Entrada 19	1,81	2,10	1,34	1,51
Saída 19	2,20	2,05	1,87	1,93

$$\text{Índice de basicidade 1} = \frac{CaO+(1,4.MgO)}{SiO_2} \quad (18)$$

$$\text{Índice de basicidade 2} = \frac{CaO+(1,4.MgO)+MnO}{SiO_2+Al_2O_3+Cr_2O_3} \quad (19)$$

$$\text{Índice de basicidade B} = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (20)$$

$$\text{Índice de basicidade Q} = \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} \quad (21)$$

Para todas as amostras, tanto de entrada como de saída, os valores de basicidade nunca ultrapassam os 2,5. Todas as amostras têm um teor altamente básico, sendo que, as de saída, de uma forma geral,

apresentam uma maior basicidade que as de entrada, o que seria de esperar perante a já referida composição da escória, e, como resultado do processo de afinação.

Na Tabela 20 estão expressos valores obtidos para diferentes cargas realizadas na SN Maia, no ano de 2018.

Tabela 20 - Resultados obtidos por FRX para diferentes cargas da SN Maia em 2018.

Amostra	Elementos (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe
Carga 414066 Entrada	20,2	9,4	5,3	42,1	9,3	0,8	9,3
Carga 414066 Saída	26,8	9,0	0,7	56,3	8,2	0,0	2,1
Carga 41467 Entrada	25,1	8,9	5,4	41,6	10,2	0,3	7,0
Carga 414067 Saída	25,9	8,2	0,4	52,3	9,7	0,0	1,2
Carga 414069 Entrada	22,8	9,6	5,6	42,7	10,4	0,5	7,1
Carga 414069 Saída	24,7	8,2	0,5	52,0	10,2	0,0	1,3
Carga 414070 Entrada	20,3	9,0	4,5	46,4	13,4	0,4	4,6
Carga 414070 Saída	27,7	7,6	0,4	55,3	7,6	0,0	0,7

Para grande parte dos óxidos analisados não existem diferenças significativas quando comparados com os resultados obtidos nas amostras atuais. As amostras de entrada atuais apresentam teores de MnO e Fe mais elevados do que as de 2018, podendo ser justificado pela maior utilização deste composto na fase inicial da afinação no forno de panela. Atualmente as amostras apresentam valores de Al₂O₃ bastante mais reduzidos comparando com os de 2018, dado que nesse período a SN Maia estava a utilizar no processo aluminato de cálcio como fundente.

Para as amostras de 2018 os valores do índice de basicidade das amostras de entrada variam entre 1,53 e 3,22 e para as amostras de saída variam entre 1,80 e 2,74. Os índices de basicidade, obtidos para estas amostras, não apresentam valores muito discrepantes relativamente às atuais.

Na Tabela 21 estão apresentados os elementos com maior relevância para este trabalho da amostra da tulha, obtidos por FRX. Os valores apresentados resultam da média das 3 leituras concordantes utilizando o método de determinação *Mining Mode*.

Tabela 21 - Resultados obtidos por FRX para as amostras da tulha.

Elemento (%)	Amostra de tulha
Ca	37,86
Ti	0,17
Mn	0,39
Fe	0,80
Sr	0,02

Os resultados são similares aos previamente reportados para a amostras de saída 15, 17, 18 e 19.

Resumindo, na composição química da escória branca destaca-se o Ca (cerca de 30%), como elemento mais abundante, sendo que outros mais relevantes são o Si (cerca de 28%), Mg (cerca de 8%) e Al (cerca de 2%). Dado o peso dos elementos básicos destas amostras conclui-se que são altamente básicas, rondando o índice de basicidade em valores próximos de 2,5.

4.1.3. Determinação da composição granulométrica

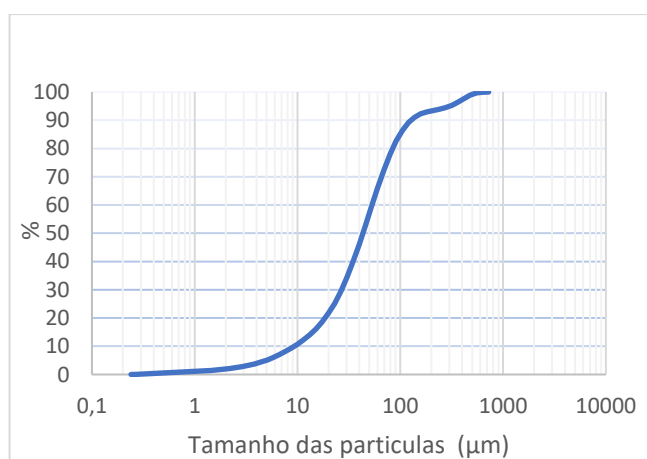
Na Tabela 22 estão apresentados os valores obtidos na análise granulométrica por difração laser, sendo que, D_{10} , D_{50} e D_{90} representam o diâmetro em que 10%, 50% e 90% das partículas apresentam, respectivamente, diâmetro inferior a esse.

Tabela 22 - Valores obtidos nas análises granulométricas de algumas amostras, de saída do forno de panela.

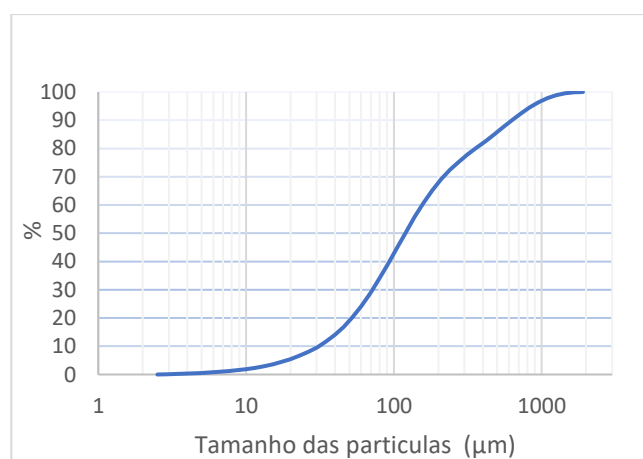
Diâmetro das partículas (μm)	Amostra 15	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19
D_{10}	10,7	35,6	44,0	29,8
D_{50}	49,7	137,0	217,3	211,1
D_{90}	145,1	724,2	1525,7	1534,3

De uma forma geral, os resultados apontam para um diâmetro de partículas entre 11 μm a cerca de 1,5 mm. Os resultados mostram alguma heterogeneidade do material, dado que, embora no caso das amostras 18 e 19 90% das partículas tem diâmetro inferior a cerca de 1,5 mm (mostrando um comportamento relativamente similar), nas outras duas o D_{90} é de aproximadamente 0,7 mm e de 0,15 mm, respectivamente, ou seja, as partículas são de menor dimensão.

Na Figura 11 e na Figura 11 estão apresentadas as curvas granulométricas das amostras 15, 17 e 18, 19 de saída, respectivamente.

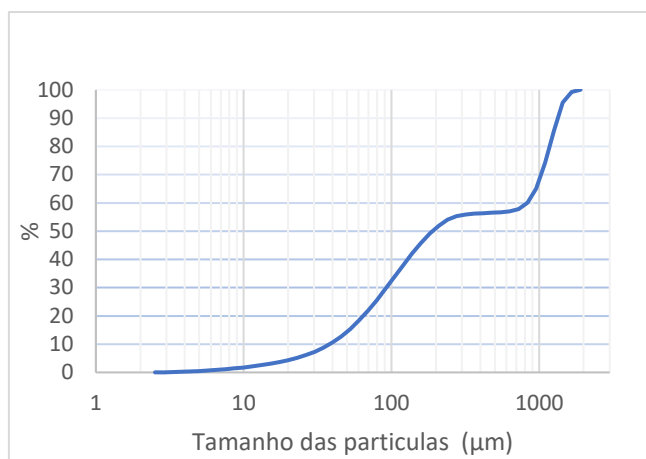


Amostra 15

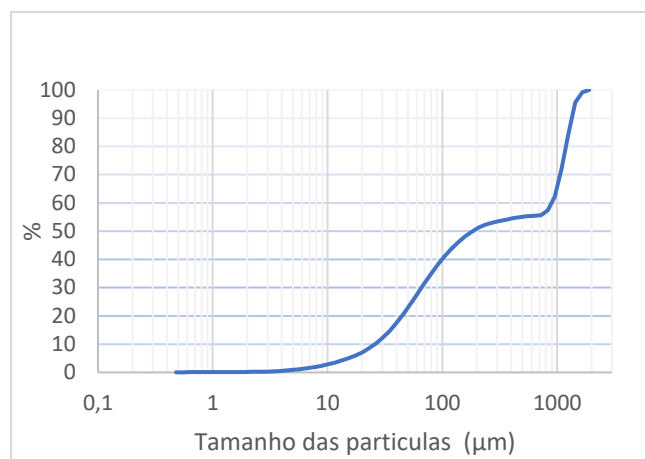


Amostra 17

Figura 10 - Curvas granulométricas das amostras 15 e 17 de saída do forno de panela.



Amostra 18



Amostra 19

Figura 11 – Curvas granulométricas das amostras 18 e 19 de saída do forno de panela.

Os resultados obtidos para o método de caracterização granulométrico, por crivagem da amostra da tulha, estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23- Resultados obtidos para o processo de crivagem usando a amostra da tulha

Diâmetro da malha do crivo (mm)	Massa retida (g)	Fração mássica (%)	(%) Cumulativa
<0,038	246	18,50	18,2
0,038	399	30,00	48,2
0,075	164	12,33	60,5
0,106	109	8,20	68,7
0,151	41	3,08	71,8
0,212	26	1,95	73,8
0,3	8	0,60	74,4
0,425	6	0,45	74,8
0,59	7	0,53	75,3
0,85	7	0,53	75,9
1,18	8	0,60	76,5
1,7	8	0,60	77,1
2,36	8	0,60	77,7
3,35	7	0,53	78,2
4,75	290	21,80	100

Tal como referido no subcapítulo 3.2.3. as partículas dispersas presentes na escória foram retiradas manualmente, podendo verificar-se pelos resultados que estas apresentam diâmetro igual ou superior a 4,75 mm e cerca de 22% da amostra.

Aproximadamente 70% das partículas da amostra da tulha apresenta diâmetro inferior a 0,106 mm e destes 38% é constituído por partículas com diâmetro menor do que 0,038 mm. Cerca de 50% das partículas apresentam diâmetro inferior a 0,038 mm.

A porção infra-crivo, que passa o crivo de menor calibre (0,038 mm), representa cerca de 19% da amostra, à semelhança da amostra 15 de saída. Sendo este valor considerável, foram realizadas análises por FRX, para determinação da sua composição química. Estes resultados estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultados obtidos por FRX para a porção infra-crivo do crivo de menor calibre (0,038 mm).

Elemento (%)	Base do crivo (<0,038 mm)
K	0,03
Ca	38,36
Ti	0,15
Cr	0,00
Mn	0,36
Fe	0,73
Sr	0,03

Os resultados demonstram que a composição não varia significativamente face à composição da amostra da tulha.

4.1.4. pH

Na Tabela 25 apresentam-se os resultados de pH obtidos para as amostras 15, 16, 17 e 18, de entrada e saída.

Tabela 25 - pH das amostras de escória 15, 17, 18 e 19 de entrada e saída do forno de panela.

Amostra 15		Amostra 17		Amostra 18		Amostra 19	
Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
13,3	12,7	13,2	12,5	13,2	12,6	13,2	12,4

Os valores elevados de pH refletem a natureza alcalina das amostras, tanto de entrada, como de saída. As amostras de entrada apresentam em geral um pH ligeiramente mais elevado, o que não seria expectável dada a natureza mais básica da escória à saída (Tabela 19). A diferença é, contudo, reduzida e os valores de pH são muito elevados.

O pH obtido para a amostra da tulha foi de 12,6, condizente com os resultados obtidos para as amostras analisadas anteriormente, estando também de acordo com a literatura, sendo que Sofilic (2013) refere o pH de 12 para este tipo de material.

O pH da cal viva fornecida pela empresa apresenta um valor de 12,3, similar ao referido pela literatura (Radenović, Malina et al. 2013) e próximo do resultado obtido para a escória.

4.1.5. Capacidade de neutralização

Na Figura 12 estão representados os resultados obtidos para a capacidade de neutralização básica das amostras 15, 17, 18 e 19 de entrada e saída, respetivamente.

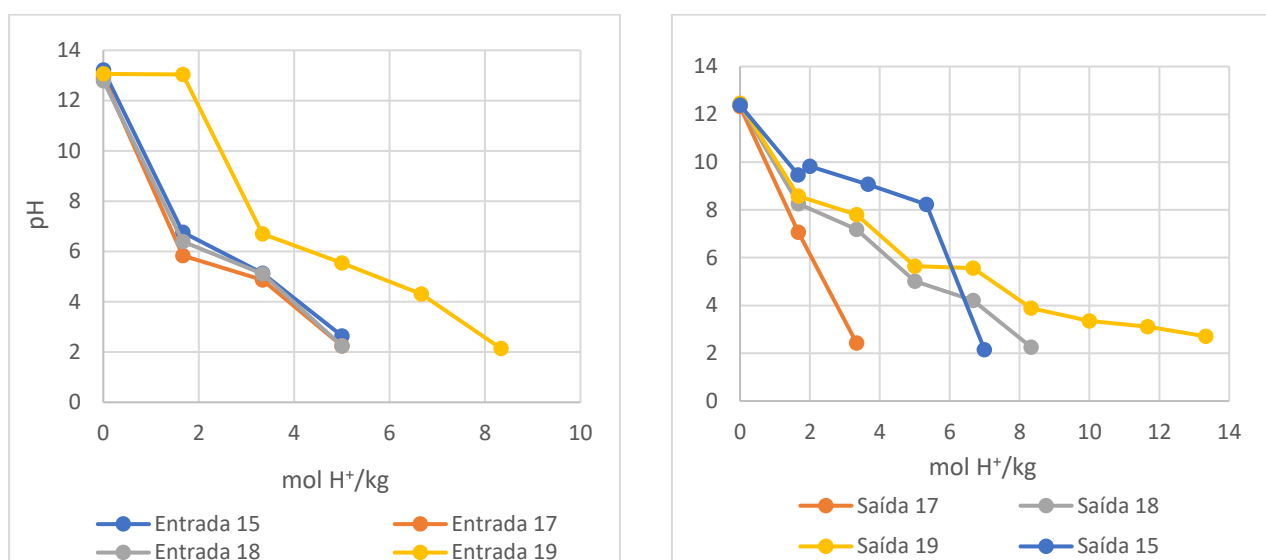


Figura 12 – Capacidade de neutralização de ácido (HNO_3 , 1M) das amostras de entrada (esquerda) e saída (direita), respetivamente.

De uma forma geral, para as amostras de entrada do forno de panela são necessárias menos de 2 mol de $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ para se atingir um pH próximo de 7 e cerca de 5 mol de H^+ para um pH inferior a 3. A amostra 19 deste grupo é a que se destaca tendo a melhor capacidade de neutralização uma vez que foi a que necessitou de uma maior quantidade ácido (8 mol $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$) para atingir o pH de 3; contudo, este resultado foi discordante com o observado para as outras amostras

Para as amostras de saída do forno de panela verificou-se maior variabilidade; foi necessário adicionar cerca de 3 mol de $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ para obter um pH próximo da neutralidade nas amostras 17, 18 e 19, mais 1 mol de $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ do que para as amostras de entrada. Para atingir um pH inferior a 3 foi necessário cerca de 8 mol de $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ no caso das amostras 17 e 18. A amostra 15 foi a que apresentou uma menor capacidade de neutralização, dado que com apenas 1,8 mol de $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ obteve-se a neutralidade e com 5 mol $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ atingiu-se um pH inferior a 3.

À semelhança da amostra 19 de entrada, a amostra 19 de saída é a que apresenta o comportamento mais díspar do grupo sendo que foram necessárias cerca de 13 mol de $\text{H}^+/\text{kg}_{\text{escória}}$ para se obter o pH pretendido para o fim do ensaio (3). As amostras de saída apresentam assim uma maior capacidade de neutralização do que as mostras de entrada, expectável devido à sua maior basicidade devido à maior quantidade de óxidos básicos na composição. Das diferentes cargas, a amostra 19 apresentou melhores resultados, no entanto, discordantes com as restantes amostras analisadas.

Na Figura 13 está representada a curva de neutralização obtida a partir do volume de ácido titulado e o pH correspondente, para a amostra da tulha.

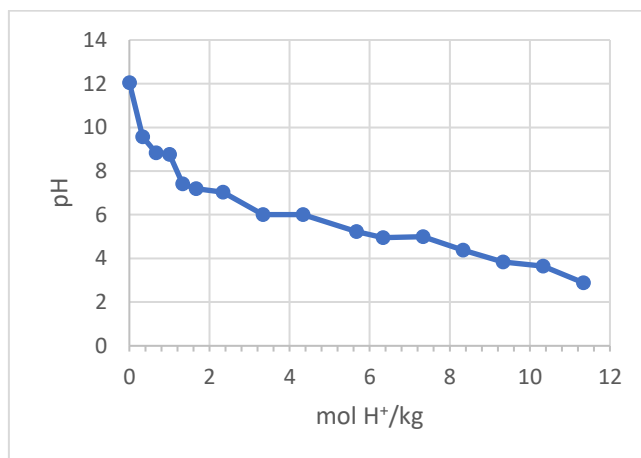


Figura 13 - Capacidade de neutralização da amostra da tulha.

A curva de neutralização da amostra da tulha assemelha-se à curva da amostra 19 de saída onde, neste caso, foi necessário adicionar também cerca de 11 mol H⁺/kg_{escória} para atingir o pH de 3. Valores próximos da neutralidade são obtidos com a adição de cerca de 1,5 H⁺/kg_{escória}.

Foi determinada adicionalmente a capacidade de neutralização do CaO (Figura 14), para efeitos de comparação.

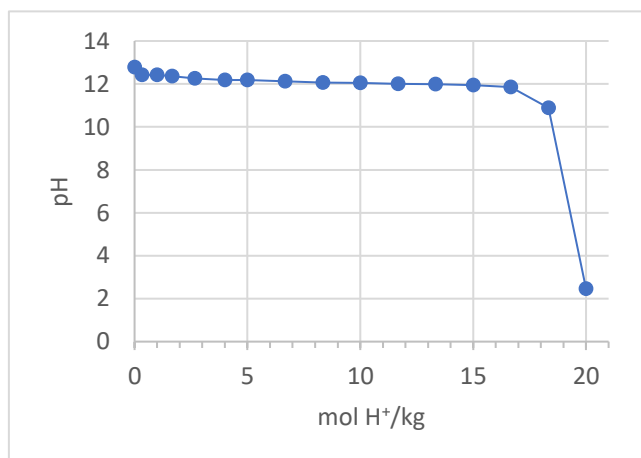


Figura 14 - Curva de neutralização do CaO.

Verifica-se que o CaO apresenta uma capacidade de neutralização muito elevada, dado que o pH se manteve relativamente constante durante quase todo o ensaio, tendo sido necessário adicionar cerca de 18 mol H⁺/kg_{escória} para reduzir o pH abaixo de valores superiores a 10. Após esta adição, ocorreu uma drástica redução do pH para valores inferiores a 3, tendo havido um gasto total de 20 mol de H⁺/kg_{escória}.

Analisando os gráficos, o comportamento dos materiais quando expostos ao ácido são notoriamente distintos. Apesar de terem um pH inicial similar, foram necessárias mais 6 mol H⁺/kg_{escória}

para obter o pH final pretendido para a amostra de CaO, o que indica a sua superior capacidade de neutralização, comparando com a amostra da tulha. É ainda relevante sublinhar que com a adição de ácido, o pH da amostra da tulha vai gradualmente diminuindo, enquanto que, nas mesmas circunstâncias, o pH da cal manteve-se muito constante tendo uma descida abrupta apenas nas últimas adições.

Acrescenta-se que os 10 minutos de repouso antes da medição do pH podem não ter sido suficientes para se atingir o equilíbrio. Contudo, os ensaios foram realizados de igual forma para a as amostras de escória e de cal permitindo assim uma adequada comparação. De qualquer forma, estes resultados reiteram a possibilidade da utilização da escória branca como neutralizante básico, sendo que tal será analisado no subcapítulo 4.3.

4.1.6. Determinação do enxofre

Uma vez que, o enxofre é um elemento leve, não detetável por FRX, foi realizado um ensaio mais específico para a sua quantificação.

Os resultados obtidos para a determinação do enxofre nas amostras 16 de entrada e saída indicam valores de 0,84 g/kg e 1,13 g/kg, respetivamente.

A literatura indica uma média de 0,63 g/kg de enxofre na escória branca (Allertz 2016). Os valores obtidos na entrada não distam muito mas na amostra de saída são quase o dobro deste valor.

4.1.7. Determinação da cal livre

Foi realizado um ensaio inicial utilizando uma amostra de CaO para comparação de resultados. Utilizaram-se 23,2 ml de HCl a 0,1 M na titulação, o que se traduziu numa percentagem de cal livre de 49%. Verificou-se que para garantir a absorção da totalidade do CaO seria necessária uma quantidade expressiva de etilenoglicol que não foi possível usar; contudo, foi possível determinar uma quantidade relevante de cal livre, constituindo uma base de validação do método.

Foram realizados dois ensaios utilizando a amostra da tulha cujos resultados se apresentam na Tabela 26.

Tabela 26 - Resultados obtidos para a determinação da cal livre nas amostras de tulha.

	Volume de HCl gasto na titulação (mL)	% cal livre
Ensaio 1	1,1	0,308
Ensaio 2	1,0	0,280

Segundo Jawed (1982) a percentagem de cal viva na escória branca é de 0,5%, sendo que os resultados obtidos estão dentro da mesma ordem de grandeza.

Os resultados mostram que a maior parte do Ca presente na escória se encontra ligada a outros elementos.

Estes resultados evidenciam assim que a utilização deste produto como substituição de cal é questionável dado que se espera uma eficácia muito mais reduzida de um produto em que o cálcio e respetivo óxido se encontra ligado com outros elementos.

4.2. Ensaio de lixiviação

Para simplificação dos resultados, o ensaio utilizando água destilada (pH = 7,2) será denominado Ensaio 1, e o ensaio utilizando água acidificada (pH = 4,8) o Ensaio 2.

Após as 24 horas de agitação e filtração da solução, mediu-se o pH do eluato, sendo este para o Ensaio 1 de 12,5 e para o Ensaio 2 de 12,4. Apesar do pH inicial no ensaio 2, o pH final nos ensaios é similar o que reflete a capacidade de neutralização que a escória apresenta, refletida nos ensaios anteriores. Os resultados são assim concordantes com os obtidos para o pH das amostras (4.1.4).

Na Tabela 27 apresentam-se os resultados obtidos de FRX para a fase sólida resultante de ambos os ensaios, que resultam da média das 3 leituras concordantes realizadas.

Tabela 27 - Resultados obtidos por FRX utilizando o modo Mining Mode para a escória, após ensaio de lixiviação com água destilada e acidificados ensaios 1 e 2.

Elemento (%)	Ensaio 1 (Água destilada, pH~7)	Ensaio 2 (Água acidificada, pH~5)
Ca	36,02	35,9
Ti	0,163	0,153
Mn	0,373	0,377
Fe	0,767	0,743
Zn	0,01	0,01
Sr	0,02	0,02
Zr	0,01	0,01
Cd	0,003	0,007
K	-	0,037

Constata-se que a acidificação da água não teve qualquer efeito na composição química da fase sólida, dada a similaridade entre os valores obtidos. O mesmo é possível afirmar comparando estes valores com a análise inicial da amostra da tulha, não submetida ao ensaio de lixiviação, onde os resultados são semelhantes. Poderemos perante estes resultados afirmar que não há uma aparente alteração significativa do material no processo de lixiviação, sendo importante sublinhar a necessidade de caracterização do eluato.

4.3. Ensaio para a neutralização da acidez dos solos

O pH do solo orgânico utilizado neste ensaio é ligeiramente alcalino (pH=7,7), logo a utilização de escória branca na ótica da regulação do pH não é relevante. O valor ideal para o pH de um solo fértil deverá situar-se entre 6,5 e 7 (Reitsma 2011). Contudo, pretendeu-se aferir as diferenças de comportamento entre um solo granítico, que era de facto ácido (pH=5,1), e um solo orgânico, que tem outras características estruturais.

4.3.1. Efeito do tempo de agitação na neutralização da acidez dos solos

Na Tabela 28 são apresentados os resultados obtidos para o ensaio de neutralização da acidez do solo granítico e orgânico, com quantidades de escória e tempos de agitação diferentes.

Tabela 28 - pH obtido em solo granítico e solo orgânico (20 g) utilizando escória da tulha como neutralizante, em diferentes quantidades, e influência do tempo de agitação.

Massa de escória branca (g)	Tempo de agitação (min)	pH solo granítico	pH solo orgânico
0	30	5,14	7,66
1	30	10,82	10,32
	270	11,14	–
0,5	30	10,81	–
	270	11,02	–
	150	11,07	–
0,25	30	10,65	–
	150	10,82	–

Para ambos os casos, a mínima quantidade de escória provoca uma subida abrupta do pH da solução, atingindo valores próximos de 11, sendo que não há diferenças relevantes para os diferentes tempos de agitação.

É importante referir que neste ensaio o tempo de contacto entre a escória e o solo antes da adição do agente lixiviante foi mínimo, o que pode não ter permitido que a neutralização do solo ácido tivesse ocorrido corretamente. Para avaliar esta questão assim como o tempo de repouso após o contacto com a água foram feitos outros ensaios cujos resultados se apresentam no subcapítulo seguinte.

4.3.2. Efeito do tempo de repouso na neutralização da acidez dos solos

Na Tabela 29 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio de neutralização da acidez do solo granítico e orgânico, com quantidades de escória e tempos de agitação distintos.

De sublinhar que o solo e a escória estiveram em contacto durante 4 dias, para se compreender se o tempo de contacto influenciava os resultados. Após este tempo adicionou-se água destilada e deu-se início ao ensaio.

Tabela 29 - pH obtido em solo granítico e solo orgânico (20 g) utilizando escória da tulha como neutralizante, em diferentes quantidades, e influência do tempo de repouso.

Massa de escória branca (g)	Tempo de repouso (min)	pH solo granítico	pH solo orgânico
1	10	11,292	10,537
	70	-	10,477
	160	11,401	-
	1140	10,902	10,128
0,5	10	11,155	-
	90	11,287	-
	1230	10,551	-
0,25	10	11,096	-
	70	11,154	-
	1210	10,422	-
0,1	10	10,302	-
	70	10,477	-
	1210	9,63	-
0,075	10	9,894	-
	70	9,595	-
	1390	9,376	-
0,005	10	5,841	-
	70	5,66	-
	1120	6,257	-
	2200	6,151	-

Analisando ambas as tabelas, conclui-se que o aumento do tempo de repouso se reflete na diminuição do pH da solução, sendo a exceção o ensaio utilizando 5 mg de escória.

A diminuição da quantidade de escória utilizada, entre 1 g até 75 mg reduz os valores de pH, que oscilam entre os 11 e os 9, que são ainda valores demasiado alcalinos para o resultado pretendido. O único ensaio promissor foi o da utilização de 5 mg de escória em 20 g de solo granítico, onde o pH obtido foi aproximadamente 6.

Comparando estes ensaios com os realizados no subcapítulo 4.3.1. (Tabela 28) é notório que os 4 dias de contacto entre a escória e o solo não produzem alterações significativas nos resultados obtidos.

De modo a compreender as alterações que ocorrem na composição química dos solos após a adição de escória, foram realizadas análises por FRX. Os resultados obtidos para os ensaios em solo granítico estão expressos na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados obtidos por FRX dos ensaios de neutralização de solo granítico.

Elemento	Solo Granítico (%)	%, com adição de escória branca (%)			
		1 g	0,5 g	0,25 g	0,1 g
K	1,84	2,39	2,38	2,50	2,33
Ca	0,13	2,16	1,18	0,61	0,33
Ti	0,82	0,87	0,97	0,95	0,97
Mn	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07
Fe	5,89	6,03	6,10	6,28	6,44
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Rb	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
Sr	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04
Zr	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04
Ba	0,12	0,08	0,16	0,16	0,19

De uma forma geral, verifica-se um aumento relevante do teor de cálcio e também um ligeiro aumento no teor de potássio, que se constitui como uma vantagem para a fertilidade do solo e das plantas. Os resultados para o solo orgânico não diferem expressivamente, podendo, contudo, verificar-se um aumento mais expressivo do teor de cálcio (Tabela 31).

Tabela 31 - Resultados obtidos por FRX dos ensaios de neutralização de solo orgânico.

Elemento (%)	Solo Orgânico (%)	Incremento de 1 g de escória branca (%)
K	2,18	2,41
Ca	0,74	3,95
Ti	0,42	0,43
Cr	0,01	0,01
Mn	0,04	0,06
Fe	3,77	3,10
Zn	0,01	0,01
Rb	0,03	0,02
Sr	0,01	0,01
Zr	0,03	0,02

Para melhorar os resultados obtidos nos ensaios anteriores, realizou-se um último ensaio com 100 g de solo e incrementos mínimos de escória. Foi ainda testada a influência do tempo de repouso da solução, tal como realizado previamente, estando os resultados apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - pH obtido em 100g de solo granítico utilizando escória da tulha como neutralizante e influência do tempo de repouso.

Massa de escória branca (g)	Tempo de repouso (min)	pH
0,01	10	5,238
	70	5,408
	130	5,74
	1300	6,03
0,03	10	5,557
	70	5,707
	130	6,025
	1150	6,12

Os resultados obtidos nestes ensaios são os mais promissores, uma vez que os valores de pH atingidos correspondem aos ideais para a fertilidade do solo. Ao contrário dos ensaios anteriores, o pH da solução aumenta quanto maior for o tempo de repouso, o que pode indicar que a reação ainda não teria atingido o equilíbrio.

Das duas quantidades avaliadas, a de 30 mg por 100 g de solo foi a que obteve melhores resultados, atingindo-se o pH de 6,12 ao fim de 19 horas. Assim, estabeleceu-se uma proporção de partida para estudo da viabilidade de utilização da escória para neutralização de solos ácidos.

5. Conclusões

A escória branca, um subproduto da afinação do aço, ainda não apresenta a melhor via de valorização definida. Devido às grandes quantidades produzidas torna-se imperativo encontrar uma solução viável e sustentável para este material. O método de valorização usado na SN Maia passa pela reintrodução da escória branca no forno elétrico, de modo a substituir a utilização de cal. Esta estratégia permite uma poupança de 8 kg de cal por tonelada de aço produzido. Ainda assim, este método apresenta desvantagens, dado que a quantidade de cal disponível para as reações de afinação necessárias é menor do que 1%. Além disso, é um procedimento contraprodutivo, dado que as impurezas anteriormente retiradas do banho de aço voltam para o processo.

A presente dissertação, desenvolvida em colaboração com a SN Maia, pretendeu avaliar alternativas para valorização da escória branca resultante do processo de afinação na aciaria.

A caracterização das amostras de escória branca permitiu determinar a composição destas para desse modo se elencarem vias de valorização adequada aos resultados encontrados. Apesar dos diferentes resultados obtidos relativamente à composição química da escória, verificou-se que esta é composta maioritariamente por cálcio (35%), silício (28%), manganês (8%) e alumínio (2%). Os resultados da determinação do enxofre uma das amostras revelaram 0,84 g/kg e 1,13 g/kg nas amostras 16 de entrada e saída, respetivamente. Devido à elevada quantidade de Ca presente, elevado pH (12,6) e de acordo com as pesquisas realizadas, foi considerada a possibilidade de utilização da escória como neutralizante da acidez de solos.

Nos ensaios para a determinação da capacidade de neutralização da escória foram encontrados resultados dispare para as amostras de entrada e de saída do forno de panela, sendo que, as amostras de saída apresentaram uma maior capacidade de neutralização. A amostra 19 de saída e a amostra de tulla revelaram-se as mais eficazes neste ensaio onde foram utilizadas 11 mol H^+ /kg_{escória} para atingir o pH de 3. Contudo, utilizando CaO no ensaio foram necessárias 20 mol de H^+ /kg_{escória} para se obter o pH pretendido (3).

A caracterização granulométrica indicou que 22% da amostra de escória branca eram partículas dispersas com diâmetro superior a 4,75 mm e que 70% da amostra apresentava granulometria muito fina, sendo as suas partículas menores que 0,106 mm.

Verificou-se que as amostras de escória branca contêm apenas 0,3% de cal livre, o que indica que a maior parte do óxido de cálcio se encontra ligado a outros elementos. Por este facto, a reintrodução deste produto no forno elétrico como substituto de cal é questionável dado que a eficácia será mais reduzida do que a do produto original (cal viva).

Foram realizados ensaios em solo ácido granítico (pH=5,1) e solo orgânico ligeiramente alcalino (7,7) utilizando escória como neutralizante. Foram realizados ensaios com 20 g de solo e diferentes incrementos de escória branca, desde 5 mg a 1 g, onde foi avaliada a influência do tempo de contacto (4 dias), tempo de agitação (30 min a 150 min) e tempo de repouso (10 min a 23 horas). Foram ainda

realizados dois ensaios utilizando 100 g de solo granítico aos quais se adicionou 10 mg e 30 mg de escória. O intervalo de repouso oscilou entre 10 min a 19 horas. Os resultados mais promissores foram atingidos no ensaio em que foram usados 30 mg de escória branca em 100 g de solo granítico, onde se obteve um pH de 6,2 após 19 horas de repouso.

Serão necessários estudos subsequentes com vista à determinação efetiva do potencial de utilização deste material em solos; contudo, devido ao baixo teor de cal livre, os estudos realizados mostraram que deve ser revista a utilização atual e que há um potencial de aplicação como agente de neutralização de solos ou outras matrizes.

5.1. Trabalhos futuros

A pandemia causada pelo novo coronavírus SARS-CoV-2 impossibilitou a devida exploração da parte laboratorial desta dissertação, pelo que há alguns ensaios que seriam importantes realizar para a concreta determinação da valorização da escória branca como neutralizante alcalino de solos.

Seria de interesse a realização de ensaios estáticos de utilização da escória branca como neutralizador de solos ácidos com percolação, de modo a simular as condições naturais. O controlo do pH do solo e caracterização do mesmo e dos lixiviados, incluindo a presença de metais pesados.

Seria interessante também a realização de ensaios com um aumento mais expressivo do tempo de contacto entre a escória e solo para se definir em concreto o período necessário à estabilização das reações.

Após a análise dos resultados obtidos para os ensaios propostos seria benéfica a realização de ensaios em campo utilizando escória branca e diferentes tipos de solos ácidos, de modo a determinar a eficácia deste composto.

Estando a estabelecida uma base de caracterização da escória, seria de interesse a exploração de outros meios de valorização em áreas como a construção civil e o tratamento de águas.

Referências bibliográficas

- Allertz, C. (2016). Sulfur and Nitrogen in Ladle Slag. Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology.
- Almeida, R. A. M. d., D. Vieira, W. V. Bielefeldt and A. C. F. Vilela (2017). "Slag Foaming Fundamentals - A Critical Assessment." Materials Research **20**(2): 474-480.
- Aminorroaya, S. E., H; Tohidi, A; Parsi, J; Zamani, B (2004). "Recycling of ladle furnace slags." 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (SCANMET II) **2**: 379-384.
- APA, A. P. d. A. (2021). "Subproduto." 2021, from <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=957&sub3ref=958>.
- Arman, A. Tsuruda, L. H. Arma and H. Takebe (2017). "Viscosity measurement and prediction of gasified and synthesized coal slag melts." Fuel **200**: 521-528.
- Ashok, K., G. K. Mandal and D. Bandyopadhyay (2015). "Theoretical Investigation on Deoxidation of Liquid Steel for Fe–Al–Si–O System." Transactions of the Indian Institute of Metals **68**(S1): 9-18.
- Barbouche, M., M. Hajji and H. Ezzaouia (2015). "Electric arc furnace design and construction for metallurgical and semiconductor research." The International Journal of Advanced Manufacturing Technology **82**(5-8): 997-1006.
- Bocci, E. (2018). "Use of ladle furnace slag as filler in hot asphalt mixtures." Construction and Building Materials **161**: 156-164.
- Branca, T. A., V. Colla and R. Valentini (2009). "A way to reduce environmental impact of ladle furnace slag." Ironmaking & Steelmaking **36**: 597-602
- Branca, T. A. and V. Colla (2014). "Possible Uses of Steelmaking Slag in Agriculture: A Overview." Material Recycling - Trends and Perspectives **7**(9)
- Cavallotti, P. M., C; Memoli, F; Pustorino, M (2007). "Recycling of LF-White Slag." Materials Science(10).
- CEN (2002). EN 12457: Characterisation of waste Leaching Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. CEN.
- CEN (2006). Characterization of waste - Leaching behaviour tests - acid and base neutralization capacity test. CEN/TS 15364 : 2006. C. E. d. Normalisation.
- Che Ghani, S. A., J. W. Lim, L. H. Chew, T. S. Y. Choong, C. Tezara, M. H. Yazdi, A. Alias, R. Mamat and M. M. Rahman (2016). "Overview of Steel Slag Application and Utilization." MATEC Web of Conferences **74**.
- Chemicals, A. P. a. (2019). "Air Products Vacuum Swing Adsorption VSA (VPSA) White Paper."
- Chuang, H.-C., W.-S. Hwang and S.-H. Liu (2009). "Effects of Basicity and FeO Content on the Softening and Melting Temperatures of the CaO-SiO₂-MgO-Al₃ System." Materials Transactions **50**(6): 1448-1456.

Conejo, A. N., F. R. Lara, M. Macias-Hernández and R. D. Morales (2007). "Kinetic Model of Steel Refining in a Ladle Furnace." steel research international **78**(2): 141-150.

Cores, A. D., P; Kuehn, M; Jung, H; Mernitz, J; Richter, F; Veneri, N (2003). "Efficient utilisation of raw materials used in secondary steelmaking as flux in steelmaking furnaces." Publications Office of the EU(10).

Daido Steel Co., L. (2020). "Melting and Operation in ladle furnace process." Steel Research International **78**(2): 141-150.

Das, S., G. W. Kim, H. Y. Hwang, P. P. Verma and P. J. Kim (2019). "Cropping With Slag to Address Soil, Environment, and Food Security." Front Microbiol **10**: 1320.

Deus, A. B., R; Meireles, G; Soares, A; Moreira, Lais; Bull, L; Fernandes, D (2018). "The Comprehensive Utilization of Steel Slag in Agricultural Soils." Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste(2).

EPA (2004). Method 9045D - Soil and Waste pH.

Essadiqi, A. J. E. (2003). "Final Report on Scrap Management, Sorting and Classification of Steel."

Geveci, A., E. Keskinilic and Y. A. Topkaya (2006). "Desulfurization in the ladle furnace using industrial slags." **7**.

Ghorai, S., G. K. Mandal, S. Roy, R. K. Minj, A. Agarwal, D. P. Singh, A. Kumar and R. B. V. Ramna (2017). "Treatment of LF slag to prevent powdering during cooling." Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy **53**(2): 123-130.

Haque, N. and T. Norgate (2015). Life cycle assessment of iron ore mining and processing. Iron Ore: 615-630.

Hüsken, R. and J. Cappel (2017). "Desulphurization strategies in oxygen steelmaking." Metallurgical Plant and Technology International **5**(35): 42-51.

Jawed, M. P. J. I. (1982). Extraction of free lime in portland cement and clinker by ethylene glycol.

Keskinilic, E., A. Geveci and Y. A. Topkaya (2013). "Desulphurization Characteristics of Ladle Furnace Slags of a Low Sulphur Steel." Canadian Metallurgical Quarterly **46**(4): 391-396.

Madias, J. (2016). Electric Arc Furnace. Ironmaking and Steelmaking Processes. S. Seetharaman, Elsevier: 267-281.

MAIA, S. (2020).

Makina, C. (2010). Ladle Furnace Training: <https://pt.slideshare.net/metudgn/lf-training>.

Manso, J. M., M. Losañez, J. A. Polanco and J. J. Gonzalez (2005). "Ladle Furnace Slag in Construction." Journal of Materials in Civil Engineering **17**(5): 513-518.

Mayowa, S. F. (2009). Improvement of the Desulphurisation Process by Slag Composition Control in the Ladle Furnace, Luleå University of Technology.

MEGASA. (2020).

Mellot, V. (2013). Silicomanganese. Eramet.

Memoli, F., M. Guzzon and C. Mapelli (2007). "Recycling of ladle slag in the EAF: A way to improve environmental conditions and reduce variable costs in steel plants." Iron and Steel Technology **4**(2): 68-76.

Montenegro, J. M., M. Celemín-Matachana, J. Cañizal and J. Setién (2013). "Ladle Furnace Slag in the Construction of Embankments: Expansive Behavior." Journal of Materials in Civil Engineering **25**(8): 972-979.

Muchová, L. and P. Eder (2010). "End-of-waste Criteria for Iron and Steel Scrap: Technical Proposals." Publications Office of the European Union **3**(10): 73.

Olsen, S. E. and M. Tangstad (2004). "Silicomanganese Production - Process Understanding." Transformation through Technology **4**(7): 232.

Pacheco, A. E. L. (2012). Estudo da viabilidade da utilização de escórias de aciaria (ASIC) em betão denso Master Thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Pacheco, R. F. R. (2017). Estudo sobre a utilização das escórias de aciaria LD naturais ou moificadas para a substituição parcial do cimento ou como adição ao clíquer. Master Thesis, Universidade de São Paulo.

Parron-Rubio, M. E., F. Perez-Garcia, A. Gonzalez-Herrera, M. J. Oliveira and M. D. Rubio-Cintas (2019). "Slag Substitution as a Cementing Material in Concrete: Mechanical, Physical and Environmental Properties." Materials (Basel) **12**(18)

Payandeh, Y. and M. Soltanieh (2007). "Oxide Inclusions at Different Steps of Steel Production." Journal of Iron and Steel Research International **14**(5): 39-46.

Pérez, J. (2012). Inclusion control model in the ladle metallurgy furnace Master Thesis, University of Materials Science and Engineering.

Pretorius, E. (2020). Fundamentals of EAF and Ladle Slags and Ladle Refining Principles. Metallurgy Services.

Products, A. (2015). "Liquid oxygen." Safetygram **4**(8).

Rađenović, A., J. Malina and T. Sofilić (2013). "Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent." Advances in Materials Science and Engineering **2013**: 1-6.

Rainer, R., A. Miguel, R. Serge and D. Luis (2012). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, Publications Office of the European Union.

Reitsma, K. C., D; Carlson, C (2011). Soil Fertility. Alternative Practices for Agronomic Nutrient and Pest Management in South Dakota. D. Deneke.

Renzoa, V., C. Valentinab, B. T. Annunziatab, O. Alessandroc and M. Sabined (2007). Innovation and Sustainability in Electric Arc Furnace Steel Production. 1st International Congress on Green Process Engineering. Toulouse (France).

Sarmeen Akhtar, U., M. Moniruz Zaman, M. S. Islam, F. Nigar and M. K. Hossain (2017). "Effect of Different Types of Glasses as Fluxing Agent on the Sintering Temperature of Bricks." Transactions of the Indian Ceramic Society **76**(2): 128-132.

Sarralle (2006). Partes do forno de arco elétrico (EAF) manual de instruções. L. Maia.

Schütze, W. R. (2013). "HBI – Hot Briquetting of Direct Reduced Iron; Technology and Status of Industrial Applications."

SEAISI (2020). The Making of Iron and Steel.

Serjun, V. M., B; Mladenovic, A (2013). "Evaluation of Ladle slags as a potential material for building and civil engineering." Materiali in Tehnologije **47**(5): 543- 550.

Silva, A. S. (2018). "Cal dolomítica: o passado e o presente." Ambiente Construído **18**(4): 63-73.

Skaf, M., V. Ortega-López, J. A. Fuente-Alonso, A. Santamaría and J. M. Manso (2016). "Ladle furnace slag in asphalt mixes." Construction and Building Materials **122**: 488-495.

Socha, Z. A. L. (2016). Secondary Metallurgy. Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering: 61.

Spoerl, J. S. (2004) "A Brief History of Iron and Steel Production." DOI: <https://doi.org/10.1080/03585522.1956.10411484>.

SST, S. M. (2019). Manual de Formação Segurança Industrial.

Ter Teo, P., A. A. Seman, P. Basu and N. M. Sharif (2016). "Characterization of EAF Steel Slag Waste: The Potential Green Resource for Ceramic Tile Production." Procedia Chemistry **19**: 842-846.

Varanasi, S. S., V. M. R. More, M. B. V. Rao, S. R. Alli, A. K. Tangudu and D. Santanu (2019). "Recycling Ladle Furnace Slag as Flux in Steelmaking: A Review." Journal of Sustainable Metallurgy **5**(4): 449-462.

Yi, H., G. Xu, H. Cheng, J. Wang, Y. Wan and H. Chen (2012). "An Overview of Utilization of Steel Slag." Procedia Environmental Sciences **16**: 791-801.

Zheng, S. and M. Zhu (2018). "New Process with Argon Injected into Ladle around the Tapping Hole for Controlling Slag Carry-over during Continuous Casting Ladle." Metals **8**(8).