

PROCESSOS DE ELABORAÇÃO DE AÇOS

Dentre as diversas matérias-primas necessárias à produção de ferro e aço, a mais importante é o minério de ferro, tanto em quantidade, quanto em custo.

O ferro ocorre, na natureza, sob diversas formas de minerais. Entretanto, apenas alguns destes têm valor comercial como fontes de ferro. Dentre estes, os diversos minerais formados por óxidos de ferro representam a grande maioria das fontes de ferro para a indústria siderúrgica. São eles [1]:

- Magnetita (Fe_3O_4) — Correspondente a aproximadamente 72%Fe/28%O, de coloração cinza-escura a preta, densidade 5,16g/cm³. É altamente magnética, permitindo sua separação fácil de resíduos indesejáveis do minério (ganga). A magnetita é minerada principalmente na Suécia e União Soviética. Vem recebendo grande atenção, ultimamente, devido à facilidade de concentração decorrente de suas propriedades magnéticas.
- Hematita (Fe_2O_3) — Corresponde à composição aproximada de 70%Fe/30%O: varia de cinzenta a avermelhada, tendo densidade de 5,26g/cm³. É o minério de maior emprego na siderurgia, sendo o Brasil um dos grandes produtores mundiais.

Em muitas jazidas, há certa proporção de material friável que se desagrega facilmente, produzindo finos que não podem ser usados diretamente no alto-forno ou nos processos de redução. Também na moagem e classificação da hematita ocorre a formação de finos.

Estes finos são aglomerados em processos de pelotização ou sinterização, produzindo material de granulometria controlada e excelente rendimento nos altos-fornos.

As vantagens associadas ao uso de pelotas e sinter em alto-forno (reduzibilidade, permeabilidade da carga etc.) são tantas, que este tipo de carga é o preferido nos modernos altos-fornos.

8.1 - A PRODUÇÃO DE FERRO GUSA - ALTO-FORNO

A extração do ferro de seus minérios data da era pré-histórica. Entretanto, somente após o século XIV foram desenvolvidos fornos capazes não apenas de reduzir o ferro (redução: $\text{Fe}^{+3} + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$) a ferro metálico, mas também de fundí-lo de modo a que o produto pudesse ser fundido nas formas desejadas. É importante ter em mente que o alto-forno, com sua alta eficiência e produtividade, é, portanto, o resultado de 500 anos de evolução técnica.

8.1.1 - O ferro gusa

O ferro gusa é a forma intermediária pela qual passa praticamente todo o ferro usado na produção do aço (ver item 8.2 — redução direta). Além disso, o próprio ferro gusa é empregado em fundições, para produção de fundidos de ferro.

Genericamente, pode-se definir ferro gusa pela composição química situada nas seguintes faixas:

Carbono 3,5-4,5%

Silício 0,3-2,0%

Enxofre 0,01-0,1%

Fósforo 0,05-2%

Manganês 0,5-2%

8.1.2 - O alto-forno

A Fig. 8.1 mostra, esquematicamente, um alto-forno. Neste processo, são carregados, alternadamente, pelo topo: minério de ferro (ou pelotas ou sinter), coque (combustível e redutor) e fundente (calcário e/ou dolomita). Pelotas e sinter autofundente, em que adições controladas de fundente são realizadas durante a aglomeração, vêm sendo empregadas com excelentes resultados nos modernos altos-fornos.

O controle da permeabilidade do material no interior do alto-forno é fundamental para sua eficiente operação e aumento da produtividade. Assim, muita atenção vem sendo dada ao controle dos materiais carregados (tamanho e comportamento no interior do forno) e ao modo de carregamento, para garantir distribuição uniforme e, conseqüentemente, permeabilidade elevada e uniforme.

Sistemas de carregamento "sem-cone" (Paul Wurth) têm substituído os sistemas tradicionais de dois cones. Nestes sistemas, um distribuidor giratório é capaz de colocar o material em posição pré-definida no topo do forno, através do conhecimento da trajetória da queda, prevista em função de densidade e granulometria [2,3].

Pelas ventaneiras é insuflado ar (pré-aquecido, normalmente) e, por vezes, combustíveis (óleo, gás ou carvão em pó). O ar soprado queima parte do coque, para fornecer calor às reações químicas e para fusão do ferro, enquanto que o resto do coque e parte do produto da queima remove o oxigênio combinado com o metal (redução).

O balanço energético do alto-forno é, normalmente, ajustado de modo a atender as necessidades da usina integrada, considerando os custos relativos dos combustíveis e produtos. Enquanto no começo da década de 70 grandes quantidades de óleo combustível eram injetadas para reduzir o consumo específico de coque, após as duas crises do petróleo, a seleção das fontes de energia empregadas teve de ser repensada, considerando, inclusive, o alto-forno como "gerador de gás", capaz de suprir necessidades de fornos de reaquecimento, por exemplo, melhorando a matriz energética da usina, como um todo [2].

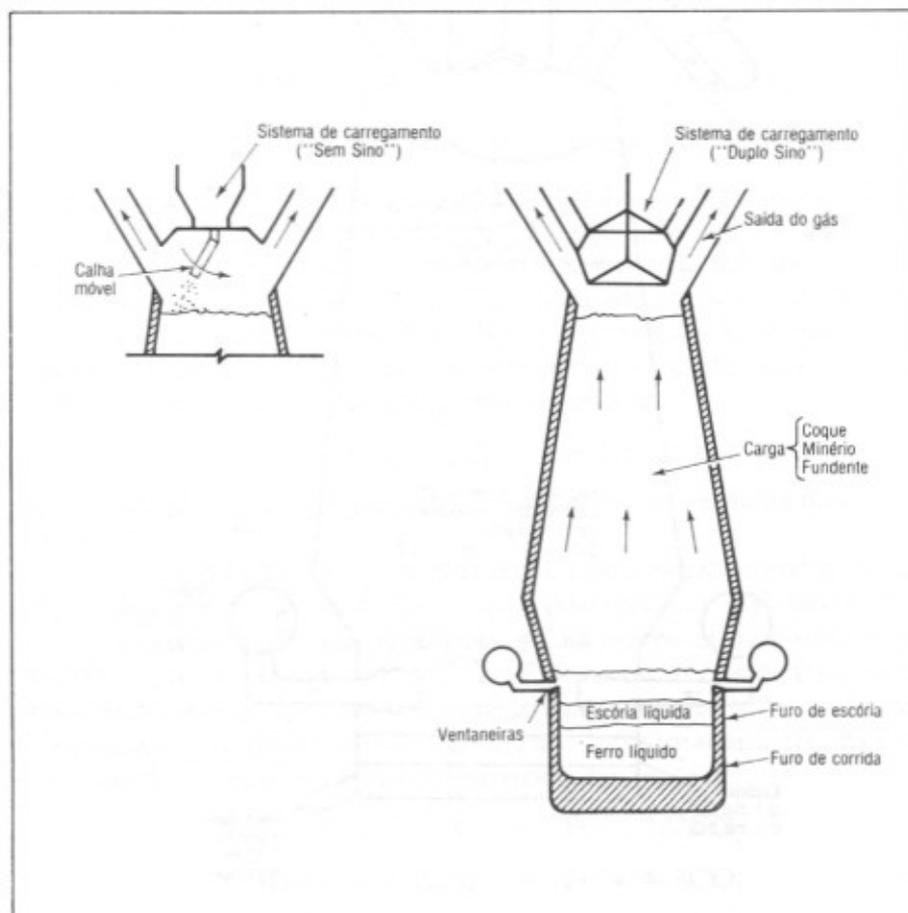


Fig. 8.1 - Esquema de um alto-forno.

As proporções dos materiais empregados variam em função da prática operacional. Um exemplo seria: 1.7 t de minério, 0.5-0.65 t de coque, 0.25 t de calcário (eventualmente parcialmente contido nas pelotes ou sinter) e 1.8-2.0 t de ar (Fig. 8.2). Desta carga, obter-se-ia 1 t de gusa, 0.2-0.4 t de escória (que pode ser empregada na fabricação de cimento) e 2.5-3.5 t de gás de alto-forno, normalmente usado para aquecimento em diversas aplicações na usina, por conter alto teor de CO.

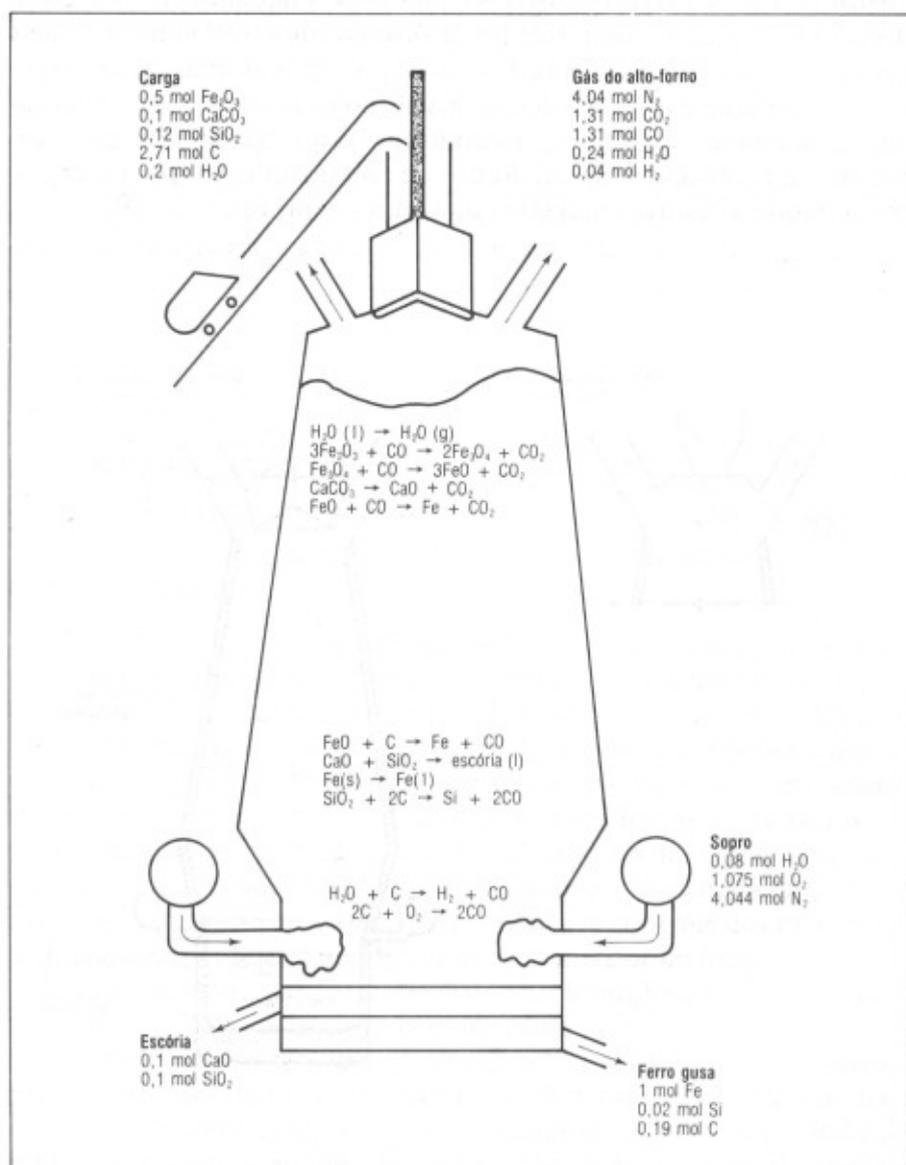


Fig. 8.2 - Balanço de massa de um alto-forno [3].

Como o alto-forno é um equipamento cuja produtividade cresce com a capacidade, a tendência é de utilizar-se equipamentos cada vez maiores, como o Alto-Forno nº 1 da Cia. Siderúrgica Tubarão (CST) com capacidade de produzir 3,4Mt/ano. Ao mesmo tempo, a quantidade de equipamentos auxiliares e periféricos envolvidos é bastante grande, como pátio de matérias-primas, sistemas de carregamento, trocadores de calor (cowpers), gasômetros etc. Tais sistemas envolvem altíssimos investimentos, que, no Brasil, até o presente, somente têm sido realizados, em grande escala, pelo governo.

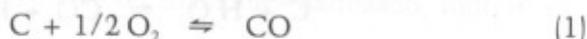
8.1.2.1 - Reações no processo do alto-forno

A análise das reações que ocorrem no processo do alto-forno é realizada através da termoquímica metalúrgica e da cinética química. Evidentemente, um tratamento rigoroso destas disciplinas transcende aos objetivos deste texto, podendo ser encontrado em [3, 4, 5] por exemplo.

A seguir é apresentada uma análise simplificada destas reações.

8.1.2.1.1 - PRODUÇÃO DE CALOR E REDUÇÃO DO FERRO

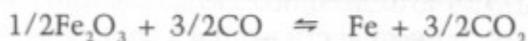
Quando os materiais de carga e o coque são carregados no topo do alto-forno, eles são pré-aquecidos pelos gases quentes que ascendem pela coluna. Assim, quando o coque atinge a porção inferior do forno, entrando em contato com o ar quente insuflado pelas ventaneiras, ele queima com grande intensidade. Nas temperaturas existentes nesta região ($>1500^{\circ}\text{C}$), o CO_2 não é estável em presença de um excesso de carbono, sendo a reação de oxidação expressa por:



Esta oxidação se completa a uma distância muito pequena das ventaneiras (1-3m) [3].

Esta reação não apenas produz o calor necessário, como produz o principal agente redutor do processo, o monóxido de carbono (CO).

Nas partes mais altas do forno, onde a temperatura é mais baixa ($\sim 800^{\circ}\text{C}$), o gás ascendente começa a reduzir o minério de ferro. A estas temperaturas, o equilíbrio químico impede que todo o CO seja empregado na redução, sendo necessário, aproximadamente, três vezes mais CO que o valor estequiométrico das reações:



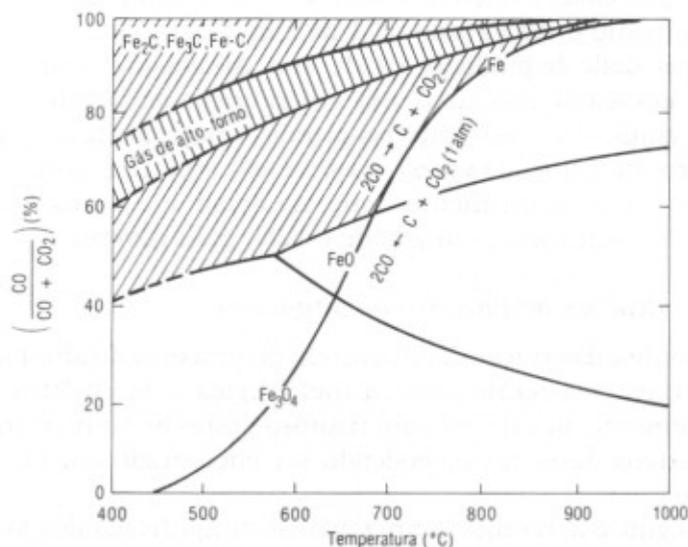


Fig. 8.3 - Diagrama de equilíbrio Fe-C-O [3].

Este excesso de CO torna o gás de alto-forno de valor como combustível. A Fig. 8.3 ilustra as condições de equilíbrio destas reações [3].

Além disto, se houver umidade no ar insuflado, estabelecer-se-á o equilíbrio.



de modo que haverá hidrogênio disponível como redutor, também.

O óxido de ferro não reduzido nas regiões mais altas do forno, será reduzido na porção inferior, a mais alta temperatura, onde o CO_2 não é estável, portanto:



e



ocorrerão, em seqüência, resultando em:



A reação (2) é conhecida como Reação de Boudouard ou de "Gaseificação Endotérmica do Carbono".

A presença de grandes quantidades de carbono no forno, e a alta solubilidade deste no ferro líquido (diagrama Fe-C, Fig. 8.), são responsáveis pelo alto teor de carbono obtido no ferro gusa. Na verdade, este fato é um dos principais responsáveis pela operação do alto-forno, pois o carbono abaixa bastante o ponto de fusão do ferro (Fig. 8.1, de 1535°C para 1130°C no eutético).

Um dos principais motivos pelo qual não se obtinha ferro líquido antes do século XIV, é justamente o fato de que os fornos eram pequenos demais e operavam a temperaturas muito baixas para permitir a absorção de carbono suficiente pelo ferro, de modo a abaixar seu ponto de fusão suficientemente.

8.1.2.1.2 - REDUÇÃO DO SILÍCIO, FÓSFORO E MANGANÊS

Nas temperaturas da parte superior do alto-forno, alguns dos óxidos superiores de manganês são reduzidos pelo CO:



Entretanto, o MnO não é redutível pelo CO às temperaturas encontradas na rampa. Assim, a única reação que pode expressar sua redução é:



ocorrendo na parte inferior do alto-forno. Às temperaturas mais altas, a redução do manganês é favorecida, mas na maior parte dos casos, o total reduzido atinge de 65-75% do manganês carregado, indo o restante para a escória.

A redução do silício é também favorecida pelas altas temperaturas, de acordo com a reação global:



É importante observar que a reação (3) entre escória e metal é lenta demais para justificar os teores de silício encontrados no gusa. O mecanismo de redução da sílica no alto-forno parece envolver a formação do subóxido SiO, gasoso. Do ponto de vista termoquímico, entretanto, a reação (3) expressa a reação global de redução do silício.

Para uma determinada carga e composição de escória, o teor de silício no gusa é proporcional à temperatura do metal. Para a fabricação do aço em conversores, o teor de silício no gusa é uma variável essencial, pois a oxidação deste elemento é uma das principais fontes de energia no processo (ver item 8.3.1).

A redução do fósforo é sumarizada por:



Praticamente todo o fósforo carregado no alto-forno é incorporado ao gusa, uma vez que a única maneira de escorificá-lo seria através do uso de uma escória oxidante, incompatível com o processo do alto-forno.

Neste ponto, o minério brasileiro é de excelente qualidade, por apresentar baixos teores de fósforo.

8.1.2.1.3 - ELIMINAÇÃO DO ENXOFRE

O enxofre entra no alto-forno principalmente através do coque. (Este é o principal problema do emprego do carvão brasileiro na produção de coque metalúrgico: seu alto teor de enxofre.) A eliminação do enxofre requer o uso de escórias básicas [alta relação CaO/SiO_2], com alta razão de distribuição do enxofre (%S na escória/%S no metal, em equilíbrio), de vez que o processo ocorre durante o gotejamento do ferro líquido através da escória. Para escórias com 45-55% de $SiO_2 + Al_2O_3$, a razão de distribuição é de 20-40 e para escórias de alta basicidade, pode atingir 60-80. Se as matérias-primas carregadas contêm alto teor de enxofre, o gusa produzido pode ter até 0.2% deste elemento. Nestes casos, pode ser recomendado o emprego de tratamentos de desulfuração com carbonato de sódio, carbureto de cálcio ou Mag-Coque (magnésio + coque) no vazamento do metal líquido.

Vazado o metal do alto-forno, este pode ser fundido em "pães", pequenos lingotes, para utilização por fundições ou aciarias ou transportado, líquido, em carros torpedo, para a Aciaria na própria usina (ver item 8.3).

É interessante observar que o alto-forno é um processo contínuo. Problemas diversos surgem na partida e nas paradas deste equipamento, que podem requerer semanas e devem ser evitadas ao máximo, razão pela qual muita ênfase é colocada na melhoria dos refratários de altos-fornos e na correta operação destes equipamentos, para se obter o máximo de produtividade.

8.2 - PROCESSOS DE REDUÇÃO DIRETA

Processos de redução direta são aqueles em que ferro metálico é produzido, através da remoção do oxigênio associado, a temperaturas inferiores ao ponto de fusão dos materiais empregados.

O produto da redução é uma massa porosa, com o formato apro-

ximado da fonte de ferro carregada no equipamento, e é chamado de ferro-esponja.

Apesar de alguns processos experimentais envolverem a produção direta do aço, esta possibilidade não é discutida aqui.

Historicamente, os processos de redução direta precederam o alto-forno; entretanto não puderam evoluir para grandes escalas de produção e foram ultrapassados pelo alto-forno.

Os principais motivos que têm mantido o interesse no desenvolvimento destes processos estão relacionados ao desejo de se aproveitar carvões não coqueificáveis ou excessos de gás natural em regiões ricas nestes insumos.

Uma importante vantagem, do ponto de vista de capital, é que os processos de redução direta são adequados à instalação de miniusinas, menores que as usinas integradas, espalhadas geograficamente.

Tal fato é especialmente importante em países pobres e de grandes áreas, de modo a atender as necessidades de produção de aço localmente, com expansões de produção mais baratas e proporcionando emprego em várias regiões. É necessário, entretanto, dispor-se de redutor/combustível em quantidade suficiente no local.

As principais diferenças entre os diversos processos existentes está na maneira como os reagentes são postos em contato, e na fonte de redutor empregado.

Muitas fontes de redutores foram experimentadas (evidentemente, em todos os casos, as reações de redução envolvem monóxido de carbono e hidrogênio como redutores). Atualmente, só existem instalações comerciais bem sucedidas utilizando gás natural, carvão e derivados de petróleo [6].

Quanto à forma dos reatores (e conseqüentemente o modo de contato dos reagentes) quatro tipos principais atingiram sucesso comercial [6]:

- Fornos de Leito Móvel
- Retortas de Leito Fixo
- Leitos Fluidizados
- Fornos Rotativos

O Processo de Leito Fluidizado (HIB - High Iron Briquette) foi implantado comercialmente em 1971, na Venezuela, pela US Steel. Nesta instalação, para um milhão de toneladas de briquetes/ano, com grau de redução 75%, o gás-redutor é produzido cataliticamente a partir de gás natural e vapor e reduz o minério moído a 10 mesh. O produto da redução é, posteriormente, briquetado.

Fornos de Leito Móvel atualmente são representados pelas instalações MIDREX, compostas de um gerador de gás redutor (que pode ser projetado para utilizar gás natural, óleo combustível pesado ou outros materiais) e um forno de redução onde o minério é reduzido por este gás redutor.

O melhor exemplo de forno de leito fixo é o processo HyL, que utiliza quatro estágios com gás e minério em contra-corrente.

Os processos de forno rotativo (como o SL/RN, empregado no Rio Grande do Sul) empregam carvão como fonte de redutor e são extremamente sensíveis à formação de "anéis" de material que adere às paredes do forno, por sinterização.

As características mais importantes de um ferro-esponja são: grau de metalização (% do ferro reduzido) ou grau de redução, teor de carbono (% de carbono absorvida no processo, em geral baixa) e quantidade e composição da ganga ou escória (de vez que não há fusão, os óxidos e impurezas presentes no minério passam diretamente ao produto final).

O ferro-esponja é uma excelente carga para fornos elétricos por ter teores de elementos residuais muito baixos, composição química uniforme e conhecida e por ser de fácil manuseio e estocagem.

Assim, apesar de os processos de redução direta não serem normalmente capazes de competir em bases econômicas com o alto-forno, são opções válidas, à proporção que escasseia a sucata de boa qualidade e os preços do ferro-esponja se tornam competitivos.

8.3 - ACIARIA

Observando-se a composição típica do ferro gusa, nota-se que, para se atingir a composição desejada nos aços, além dos elementos de liga, é necessário reduzir o teor de carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre. Numa usina siderúrgica tais operações são realizadas na aciaria (Fig. 8.4).

Os processos de aciaria dividem-se em processos ácidos ou básicos, dependendo do tipo de refratário e escórias empregadas. Enquanto o carbono, manganês e silício podem ser removidos facilmente com qualquer dos dois processos, o enxofre e o fósforo somente são removidos em condições especiais, atendidas apenas pelos processos básicos, onde cal é adicionada ao sistema para formar uma escória básica, capaz de reter os compostos de fósforo e enxofre formados durante o processo de refino. Obviamente, a grande maioria dos processos de aciaria modernos são básicos.

O princípio químico empregado no refino do gusa para obtenção do aço é a oxidação. Assim, todos os processos de aciaria envolvem