

USO DO RESÍDUO DE MÁRMORE E ALUMINATO DE CÁLCIO EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES DE AÇO

Jorge Luís Coleti ¹
Felipe Fardin Grillo ¹
Felipe Lima e Silva ²
José Roberto de Oliveira ²
Denise Croce Romano Espinosa ¹
Jorge Alberto Soares Tenório ¹

Resumo

A qualidade do aço produzido, em especial pelo refino secundário com a utilização de escórias sintéticas, é de suma importância. Dentro deste contexto, o uso de resíduos industriais para a formação de escórias sintéticas é tido como alternativa na busca de novos materiais e rotas de reaproveitamento de resíduos. Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar um estudo de substituição da cal convencional por resíduo de mármore e também da fluorita por aluminato de cálcio. O processo de dessulfuração foi simulado em um forno de escala laboratorial e escórias sintéticas com diferentes teores de Al_2O_3 e CaO foram preparadas e adicionadas em um banho de aço líquido na temperatura de $1.600^{\circ}C$. Amostras de metal foram retiradas para verificar a variação do teor de S com o tempo. Os resultados indicam a viabilidade da utilização do resíduo e do aluminato de cálcio em escórias dessulfurantes para aço.

Palavras-chave: Resíduo de mármore; Escória sintética; Dessulfuração.

USE WASTE MARBLE AND CALCIUM ALUMINATE IN SYNTHETIC SLAG AT THE STEEL DESULFURIZATION PROCESS

Abstract

The quality of produced steel, especially from secondary refining using synthetic slag, is of great importance. In this context, the use of industrial waste in the production of synthetic slag is considered an important option on the search for new materials and waste reuse. In this context, this work aims to conduct a study to replace conventional lime per marble waste and also fluorite by calcium aluminate. The industrial process were simulate in a laboratory scale furnace and synthetic slag of marble waste and different levels of Al_2O_3 and CaO was prepared in order to verify the influence of these compounds in desulfurization and added in a steel bath at $1,600^{\circ}C$. Metal samples were collected periodically in order to analyze S content against time.

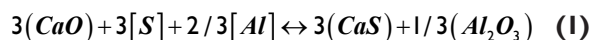
Keywords: Marble waste; Synthetic slag; Desulfurization.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda de aço e a procura por tecnologias consideradas menos poluentes, em especial a dessulfuração por meio de escórias sintéticas, faz com que as empresas desenvolvam seus processos visando menores custos de produção e menores impactos ao meio ambiente. A dessulfuração é considerada etapa fundamental para a fabricação de aço e o enxofre na maioria das aplicações do aço é um elemento deletério as suas propriedades.

O processo de dessulfuração por meio de escórias sintéticas possui como principais constituintes a cal que é

utilizada como fundente e a fluorita como fluxante. A cal é uma matéria prima relativamente barata e abundante, mas a fluorita possui restrições ambientais, devido aos gases que são gerados com a sua utilização. Desta forma, é de interesse das empresas que este componente seja eliminado da composição das escórias. A reação de dessulfuração ocorre segundo a Equação I e a Equação II [1]:



¹Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jorgecoleti@hotmail.com

²Instituto Federal de Educação do Espírito Santo - IFES, Vitória, ES, Brasil.

$$\Delta G^0 = -319734 + 112,91T \text{ [J/mol]} \quad (2)$$

O mercado de rochas ornamentais brasileiro representa cerca de 8% da produção mundial e é um dos maiores do mundo, dados de 2012 mostram uma produção bruta de 9,3 milhões de toneladas e movimentando em torno de US\$ 1,1 bilhão em exportações [2]. Entretanto, a grande produção também implica em grandes quantidades de resíduo gerado, logo, surge à necessidade do seu reaproveitamento como matéria prima em outros processos. Deste total bruto, 18% (1,7 milhões de t) são mármore, dessa forma, considerando que são gerados aproximadamente 30% [3,4] de resíduos com o corte das rochas, obtém-se uma quantidade de 510.000 toneladas de resíduos de mármore gerados apenas em 2012, os quais são plenamente aplicados como matéria prima para a composição de escórias dessulfurantes uma vez possuem em sua composição uma quantidade significativa de cal livre. Esta quantidade de resíduo é suficiente, por exemplo, para suprir o volume de cal utilizado anualmente no Brasil, considerando um consumo de escorificantes da ordem de 10 kg/t.

Diversas pesquisas nesta área [5-7] estudam a aplicação de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro gusa, porém não há nenhum estudo a respeito da sua aplicação em aço. Com isto, este trabalho tem como objetivo empregar o resíduo de mármore e a fluorita como componentes de escórias sintéticas dessulfurantes para aços. Foram elaboradas escórias sintéticas dessulfurantes, a base apenas de cal, alumina e óxido de magnésio e também variações apenas com resíduo de mármore e alumina com base em dados do ThermoCalc e de equações termodinâmicas empíricas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram realizadas simulações no software termodinâmico ThermoCalc, visando obter escórias que possuem potencial termodinâmico para diminuir o teor de enxofre no aço entre 1 a 10 ppm. Para isso, a curva

apresentada na Figura 1 foi gerada pelo ThermoCalc e utilizada para dimensionar as escórias sintéticas.

Nota-se na Figura 1, a presença de 3 fases, a primeira fase praticamente não ocorre a dessulfuração, com a precipitação das fases sólidas, Al_2O_3 , $MgO-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3$, a segunda fase não ocorre a formação de fase sólida (100% líquida), além disso, toda a cal adicionada é consumida pela dessulfuração, a terceira e última fase é a região de dessulfuração máxima e precipitação de fase sólida. Portanto, baseando-se na Figura 1, mais precisamente nas regiões 2 e 3, foram formuladas as escórias sintéticas dessulfurantes de aço utilizadas neste trabalho, e as mesmas estão apresentadas na Tabela 1.

Para determinar a composição das escórias, foram estudadas diversas variações de composição nos softwares ThermoCalc e FactSage. As escórias que indicavam as melhores dessulfurações foram utilizadas nos ensaios físicos.

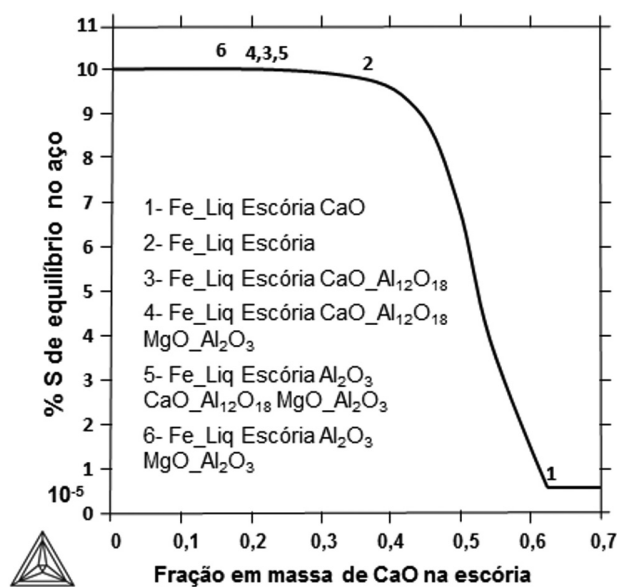


Figura 1. Relação entre o CaO na escória e enxofre de equilíbrio no metal para escórias sintéticas dessulfurantes de aço.

Tabela 1. Composição das escórias sintéticas dessulfurantes

Elementos	Composição (% em massa)				%S _{inicial}
	SRM 1	SRM 2	RM 1	RM 2	
Al_2O_3	26,8	29,5	21,78	24,42	80 ppm
CaO	65,5	62,9	54,09	52,29	
Fe_2O_3	0,37	0,36	0	0	
MgO	5,96	5,94	19,60	18,93	
MnO	0,07	0,07	0	0	
SiO_2	1,16	1,11	4,50	4,35	
Resíduo (g)	0	0	17,2	16,4	
CaO(g)	7,4	7,1			
Al_2O_3 (g)	2,9	3,2	3,2	3,6	
MgO(g)	0,65	0,65			
Total(g)	10,95	10,95	20,4	20,0	

Os experimentos físicos foram realizados em um forno de resistência elétrica que suporta temperaturas de até 1.700°C , com atmosfera inerte de argônio. Para realização dos ensaios, cerca de 1 kg de aço foram fundidos em cadinhos de MgO-C, depois de fundido o aço, uma amostra da composição do metal foi retirada e em seguida a escória na proporção de 10 kg/t foi adicionada ao banho. O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 2.

O forno é dotado de uma plataforma que se movimenta verticalmente, caso se deseje abrir ou fechar o forno. Esta plataforma possui um tubo de material refratário que envolve o Termopar e onde é apoiado o cadinho de trabalho. Quando a temperatura do banho atingiu a temperatura de trabalho, que foi de 1.600°C a tampa superior do forno é removida e as escórias sintéticas foram adicionadas.

Atingida a temperatura de trabalho e verificada a completa fusão do metal, realizava-se as adições das escórias sintéticas dessulfurantes. O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento. A retirada de amostras foi feita antes das adições e nos tempos de 10, 15, 20 e 25 minutos após as adições.

Após a adição da mistura dessulfurante, o agitador mecânico foi ligado com uma rotação de 150 rpm, sendo utilizada a mesma velocidade em todos os experimentos.

Esta rotação foi escolhida após a realização de ensaios em água. Nesta rotação, não foi observado a projeção de material para fora do cadinho. Além disso, observou-se que quando o agitador foi posicionado descentralizado,

um vortex é produzido e como consequência aumentava a turbulência e agitação do banho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o auxílio da termodinâmica computacional foi efetuada a simulação de dessulfuração de um aço, padronizado para este experimento, de composição: S = 0,008%; C = 0,2%; Si = 0,2%; Mn = 0,5%; P = 0,06%; O = 0,001% e Fe = 99,03%.

Mas para verificar a possibilidade da utilização da termodinâmica computacional para tais processos, precisam-se comparar os resultados obtidos nestas simulações com os métodos clássicos de verificação da eficiência e capacidade de dessulfuração de uma escória. Estes dados podem ser visualizados na Tabela 2.

Os primeiros cálculos efetuados foram a basicidade ótica das misturas dessulfurantes. Este passo é importante, pois algumas equações de avaliação da capacidade de sulfeto das escórias estão em função deste parâmetro. Com estes valores foi possível calcular o C_s , chamada capacidade de sulfeto, para as quatro escórias, por modelos empíricos presentes na literatura. A Figura 3 a seguir apresenta uma correlação entre os modelos empíricos basicidade ternária.

Analisando a Figura 3, observa-se que o aumento da basicidade, ou seja, o aumento de CaO nas escórias, favorece o aumento da capacidade de sulfeto e partição de enxofre. Este resultado está coerente, visto que, a capacidade de sulfeto é um modelo puramente termodinâmico.

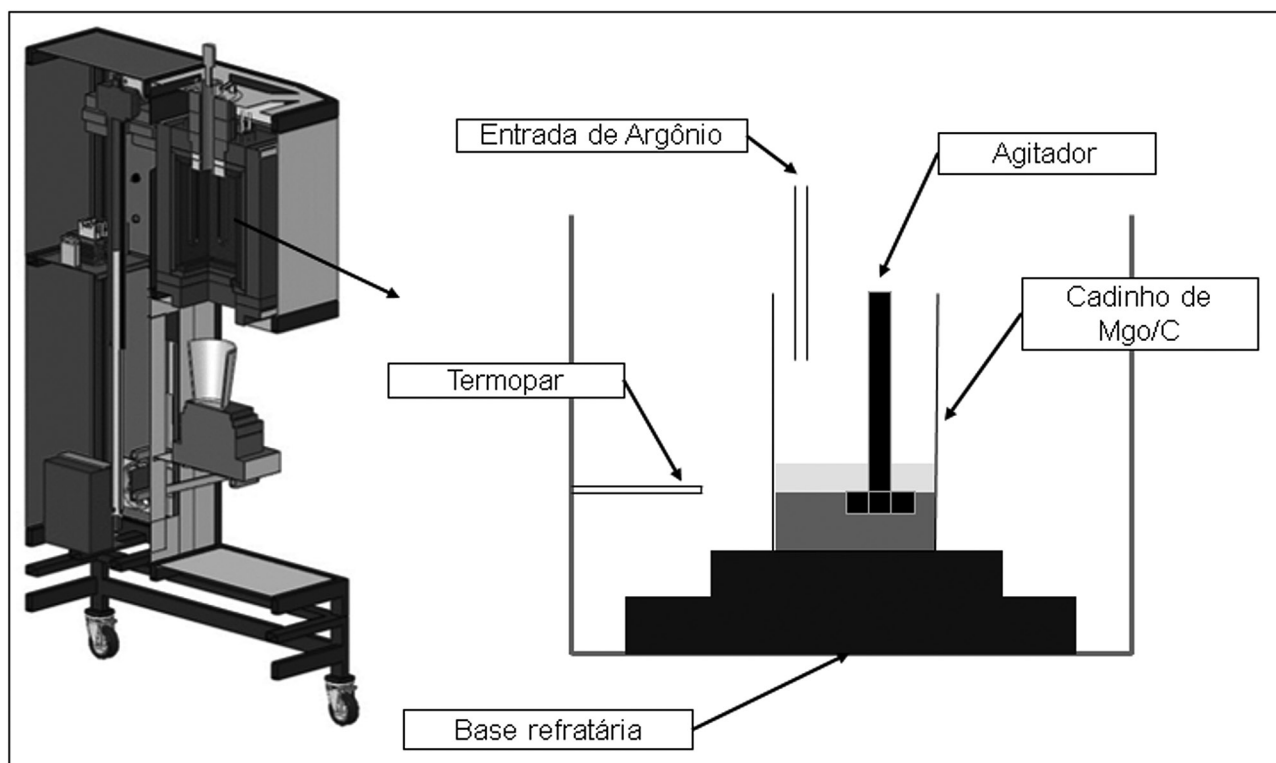


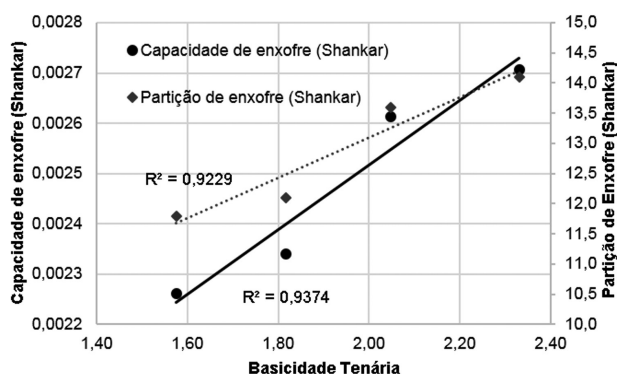
Figura 2. Aparato experimental.

Tabela 2. Resumos dos dados termodinâmicos por modelos empíricos [8-11]

Escórias	S eq. ThermoCalc	Visc. FactSage	Bas. Ternária [8]	Capacidades sulfetos		Coeficientes de partição	
				Shankar [9]	Young [10]	Shankar	Inoue e Suito [11]
SRM1	1,40 ppm	0,57	2,33	0,0027	0,076	14,069	4,226
SRM2	1,29 ppm	0,6	2,05	0,0026	0,072	13,578	4,061
RM1	1,53 ppm	0,59	1,82	0,0023	0,015	12,160	3,759
RM2	1,75 ppm	0,63	1,58	0,0022	0,011	11,749	3,608

Tabela 3. Composição das escórias dos ensaios a 1600°C gerados pelo ThermoCalc

Componente/ Fase		SRM 1 (A)	SRM 2 (B)	RM 1 (C)	RM 2 (D)
Fase líquida (Escória)		76,28%	83,22%	79,53%	87,37%
Fração em massa da fase líquida	CaO	0,56	0,56	0,57	0,57
	MgO	0,07	0,07	0,06	0,07
	Al ₂ O ₃	0,35	0,36	0,31	0,32
	SiO ₂	0,02	0,01	0,06	0,05
	Fases Sólidas	23,72%	16,78%	20,48%	12,42%
	CaO	22,97%	16,55%	6,69%	0,21%
	MgO	0,75%	0,23%	13,79%	12,42%

**Figura 3.** Relação entre a basicidade ternária e a capacidade de sulfeto e partição de enxofre.

3.1 Cálculo das Fases em Equilíbrio em Função da Temperatura

A Figura 4 contém respectivamente o equilíbrio termodinâmico calculado no *software* ThermoCalc.

A Tabela 3 apresenta um resumo dos cálculos encontrados no *Software* ThermoCalc apresentados na Figura 4.

A partir da Figura 4 e da Tabela 3 é possível verificar a escória SRM 1 possui menor fração de fase líquida do que a escória SRM 2. E que a escória RM 2 possui uma maior fração de fase líquida que a escória RM 1.

Observa-se também que todas as escórias estão saturadas de CaO e as escórias formulas com resíduo de mármore apresentam teores de MgO superiores aos demais devido a presença do MgO na composição do resíduo.

3.2 Resultados dos Ensaios Experimentais

A Figura 5 apresenta a dessulfuração obtida nos ensaios realizados com e sem resíduo de mármore na composição das escórias adicionadas.

Analisando as curvas da Figura 5, observa-se que o experimento que apresentou a melhor dessulfuração foi o Ensaio SRM 1. Este resultado é similar aos obtidos com o uso da fluorita nas plantas de dessulfuração industriais. Isto mostra a possibilidade da substituição da fluorita pelo aluminato de cálcio, eliminando, dessa forma, o passivo ambiental. Além disso, a diminuição do volume de gases poluentes emitidos com o uso da fluorita.

O uso das escórias com resíduo de mármore apresentara uma boa dessulfuração, 60% para o ensaio RM 1 e 55% para o ensaio RM 2, valores esses, próximos aos ensaios que não foram utilizados resíduos de mármore. Sendo assim, o resíduo se apresenta como uma solução viável em substituição a cal.

As Figuras 6 e 7, apresentam uma relação entre a fase líquida, viscosidade e porcentagem de dessulfuração.

Observa-se na Figura 6, que as escórias que possuem maior teor de fase líquida (SRM 2 e RM 2) não foram às escórias que apresentaram a maior dessulfuração. Este resultado parece ser contraditório, entretanto, neste caso, o aumento da fase sólida garante a escória a existência de CaO sólido disponível para a dessulfuração. Com isso, após a reação de dessulfuração e formação do CaS, a atividade do CaO na fase líquida diminui, com isso, o CaO presente na fase sólida, incorpora na fase líquida, sempre mantendo a mesma saturada em CaO. De acordo com Pretorius e Carlisle [12] este comportamento é observado até uma porcentagem de fase líquida em torno de 75%. Abaixo deste

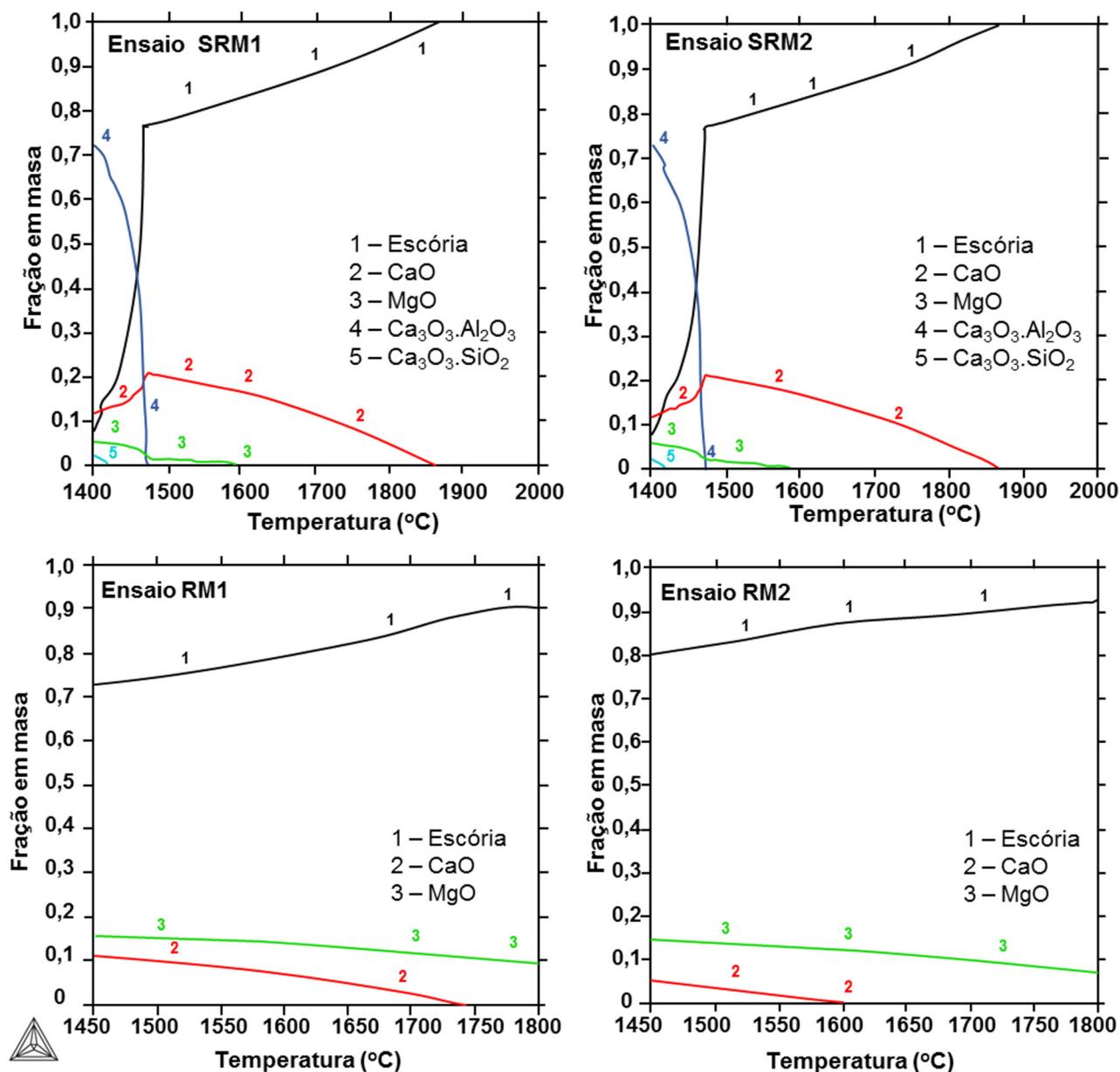


Figura 4. Equilíbrio termodinâmico das escórias dos experimentos calculadas pelo ThermoCalc.

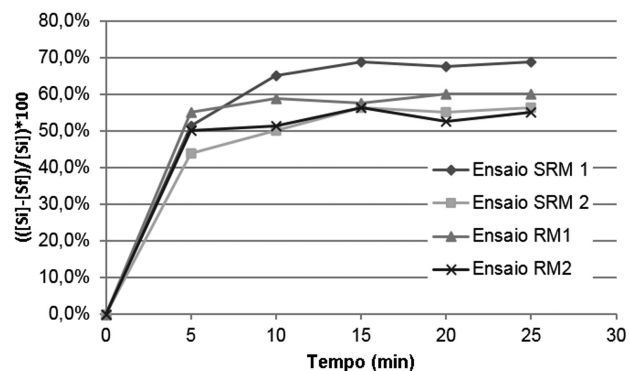


Figura 5. Variação do teor de enxofre no aço durante os experimentos.

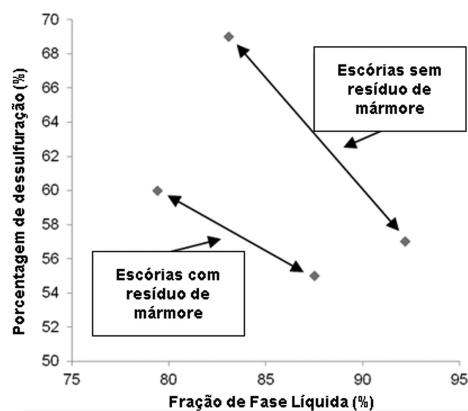


Figura 6. Relação entre a taxa de dessulfuração e fração de fase líquida.

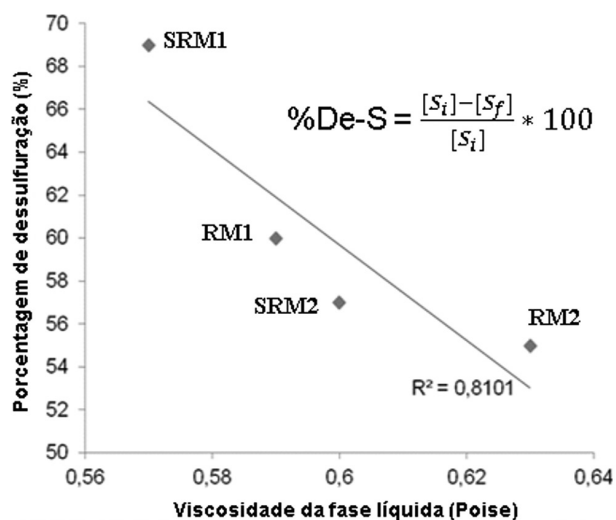


Figura 7. Relação entre a taxa de dessulfuração e viscosidade.

valor, ocorre uma inversão, ou seja, a fase sólida começa a ser preponderante na diminuição da taxa de dessulfuração do aço. Não tendo mais a função de fornecer cal a fase líquida, mas prejudicar o transporte de massa do enxofre na escória.

Por outro lado, na análise da viscosidade das escórias na Figura 7, observa-se que as escórias que apresentaram a menor viscosidade, portanto, a melhor fluidez foram as escórias SRM I e RM I, e também as que apresentaram uma melhor dessulfuração. Sendo assim, não basta apenas controlar a porcentagem de fase líquida para se obter uma boa dessulfuração, mas também a viscosidade da fase líquida das escórias.

4 CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho podemos concluir que:

1. As escórias com maior fração de fase líquida apresentaram menor porcentagem de dessulfuração. Por outro lado, as viscosidades dessas escórias foram superiores as demais, contribuindo assim, para o menor grau de dessulfuração.
2. Quando comparada as escórias formuladas com o resíduo de mármore com as formuladas com a cal convencional, observou-se que os valores de dessulfuração estão similares. Sendo assim, o resíduo aparece como principal agente dessulfurante em substituição a cal em escórias dessulfurantes.
3. A substituição da fluorita por aluminato de cálcio apresentou-se como uma alternativa com potencial inovador e sustentável na busca de diminuição dos passivos ambientais e custo na produção do aço.

Agradecimentos

A Fapesp – Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo.

Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

REFERÊNCIAS

- 1 Nita PS, Butnariu I, Constantin N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaOMgO-Al₂O₃-SiO₂. Revista de Metalurgia. 2010;46(1):5-14. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.0849>.
- 2 Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Informe no 6/2013: o setor de rochas ornamentais e de revestimento Situação atual, demandas e perspectivas frente ao novo marco regulatório da mineração brasileira. São Paulo: ABIROCHAS; 2013.
- 3 Chiodi C, Fo. Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento. [acesso em 18 fev 2014]. Disponível em: http://issuu.com/abirochas/docs/aspectos_interesse.
- 4 Moura WA, Gonçalves JP, Leite RS. Utilização do resíduo de corte de mármore e granito em argamassas de revestimento e confecção de lajotas para piso. SITIENTIBUS. 2002;(26):49-61.
- 5 Grillo FF, Sampaio RA, Viana JF, Espinosa DCR, Oliveira JR. Analysis of pig iron desulfurization with mixtures from the CaO-Fluorspar and CaO-Sodalite system with the use of computational thermodynamics. REM: R. Esc. Minas. 2013;66(4):461-465.
- 6 Aguiar FN, Grillo FF, Tenório JAS, Oliveira JR. Hot metal desulfurization by marble waste and fluorspar. REM: R. Esc. Minas. 2012;65(2):233-239.
- 7 Aguiar FN, Rosário RS, Tenório JAS, Oliveira JR. Utilização de caulim e resíduo de mármore na dessulfuração de ferro-gusa. Tecnológica em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2011;8(1):37-43. <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2011.007>.

- 8 Duffy JA, Ingram MD. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1976;21(3):373-373. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90027-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(76)90027-2).
- 9 Shankar A. Sulphur partition between hot metal and high alumina blast furnace slag. *Ironmaking & Steelmaking*. 2006;33(5):413-418. <http://dx.doi.org/10.1179/174328106X113968>.
- 10 Young RW, Duffy JA, Hassall GJ, Xu Z. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulfur Slag-Metal partitions. *Ironmaking & Steelmaking*. 1992;19(3):201.
- 11 Inoue R, Suito H. Sulfur Partitions between Carbon-saturated Iron Melt and Na₂O-SiO₂. *Transactions ISI*. 1982;22(7):514-523. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational1966.22.514>.
- 12 Pretorius EB, Carlisle RC. Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking. In: *Electric Furnace Conference Proceedings*; 1998. AIST; 1998. p. 275-292.

Recebido em: 4 Ago. 2014

Aceito em: 1 Jul. 2015