



A REATIVIDADE DA CAL COMO FATOR DE AUMENTO DA PRODUTIVIDADE DO CONVERTEDOR LD ¹

Marcel Mesquita Ferri ²
Matheus Oliveira Ladeira ³
Marcílio Dias de Carvalho ⁴
Ely da Silva Araújo Júnior ⁵
Paulo Santos Assis ⁶

Resumo

Neste trabalho é proposto um novo método para o cálculo da reatividade da cal calcítica para aciaria. Foram feitos ensaios apresentando os resultados obtidos. Análises com um método já existente chamado método Wuhrer que relaciona consumo de ácido clorídrico com o tempo também foram realizados. Este novo método foi realizado medindo variação de pH com o tempo. Desta forma, pode-se criar uma curva tempo Vs pH característica de cal calcítica com reatividade permitida para o uso em aciaria. Este trabalho tem uma importância muito grande, pois estuda um método mais eficiente para análises de reatividade de cales usadas em convertedores LD.

Palavras-chave: Reatividade; Cales; Aciaria.

THE LIME REACTIVITY AS A FACTOR OF INCREASE OF BOF PRODUCTIVITY

Abstract

It is proposed In this work a new method for calculating the reactivity of lime for pneumatic steelmaking. Some trials were done presenting the obtained results. Some tests were done with existing method called Wuhrer Method that relates Choric Acid consumption over time. This new method was performed by measuring the pH in function of time. Thus, it could be created a curve relating the pH curve with time for of calcite lime permitted for use in oxygen steelmaking. This work has a very large issue because it shows a more efficient method for analysis of reactivity of limes used in the oxygen steelmaking.

Key words: Reactivity; Lime; Steelmaking

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

² Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista pela Escola de Minas da UFOP, Ouro Preto, MG

³ Membro da ABM. Graduando da Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto, MG

⁴ Membro da ABM. Consultor, Prof. Aposentado da Escola de Minas, UFOP.

⁵ Engenheiro Metalurgista pela Votorantim Metais, Ex-Prof. do DEMET (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) da UFOP.

⁶ Membro da ABM. Prof. Titular da Escola de Minas -UFOP, Prof. da REDEMAT, Brasil. Prof. Honorário da HUST, China. Pesquisador do CNPq.



1 INTRODUÇÃO

A reatividade da cal é a capacidade do material de reagir levando em consideração o tempo. Como na produção de aços o tempo e a qualidade são fatores extremamente relevantes, necessita-se de cales com alta reatividade que garantam aços refinados com tempos de produção satisfatórios, além é claro de se formar uma escória adequada ao processo. Inclusive, diz-se que o segredo de se produzir um aço de boa qualidade é produzir uma boa escória.

As cales utilizadas em convertedores LD passam por uma análise de reatividade antes de serem usadas no processo para garantir um refino eficiente do gusa. No entanto, os métodos utilizados para tal análise apresentam uma certa complexidade. A partir disto, surgiu-se a idéia de desenvolver um método mais simples e reprodutivo que possa garantir a qualidade das cales usadas nos processos de refino do gusa.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma nova metodologia mais eficiente do que as já existentes para o cálculo de reatividade das cales com o intuito de proporcionar melhorias na qualidade dos aços refinados em convertedores LD, além de diminuir custos de produção. Os objetivos específicos podem ser sumarizados abaixo:

- realizar medições de reatividade via nova metodologia;
- analisar os resultados para granulometrias diferentes; e
- comparar a nova metodologia com a metodologia do método Wuhrer.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tipos de Calcários

O calcário é a matéria-prima a base de carbonatos principalmente de Cálcio e de Magnésio para a obtenção da cal. Os tipos de calcários são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos calcários quanto a distribuição dos minerais na soma dos carbonatos da rocha⁽¹⁾

Denominação da Rocha	Teor Mineral (%)		Equivalente (%)	
	Calcita (CaCO ₃)	Dolomita (CaCO ₃ .MgCO ₃)	CaO	MgO
Calcário Calcítico	100-95	0-5	56,0-54,7	0,0-1,1
Calcário Magnesiano	95-90	5-10	54,7-53,4	1,1-2,2
Calcário Dolomítico	90-50	10-50	53,4-43,2	2,2-11,0
Dolomito Calcítico	50-10	50-90	43,2-33,0	11,0-19,7
Dolomito	10-0	90-100	33,0-30,4	19,7-21,9

3.2 Calcinação

Calcinação é o processo de transformação de calcário em cal. Todo calcário pode ser calcinado e na reação de calcinação, o calcário perde dióxido de carbono e resulta num produto poroso com peso aproximadamente 44% menor, porém com o mesmo volume. Este produto é denominado cal.

3.2.1 Fatores que influenciam na qualidade da cal

As propriedades físicas das cales dependem de diversas variáveis. Dentre elas podem ser destacadas:

- resistência mecânica do calcário;
- desempenho do forno de calcinação;
- temperatura do leito de calcinação;
- tempo de residência no forno de calcinação;
- composição química (tipo de calcário);
- densidade específica; e
- porosidade.

3.2.2 Fornos de calcinação

A calcinação pode ser feita em fornos de variados tipos: verticais, rotativos, leito fluidizado, com sistema de calcinação em suspensão, entre outros. O tipo de forno mais utilizado é o forno rotativo devido à qualidade da cal obtida (Figura 1). Neste forno o carregamento é feito em um dos lados do forno e do outro lado a queima do gás ou óleo. Como o forno é rotativo e inclinado, a cal sai pelo lado da queima do combustível, sendo um processo em contra corrente.

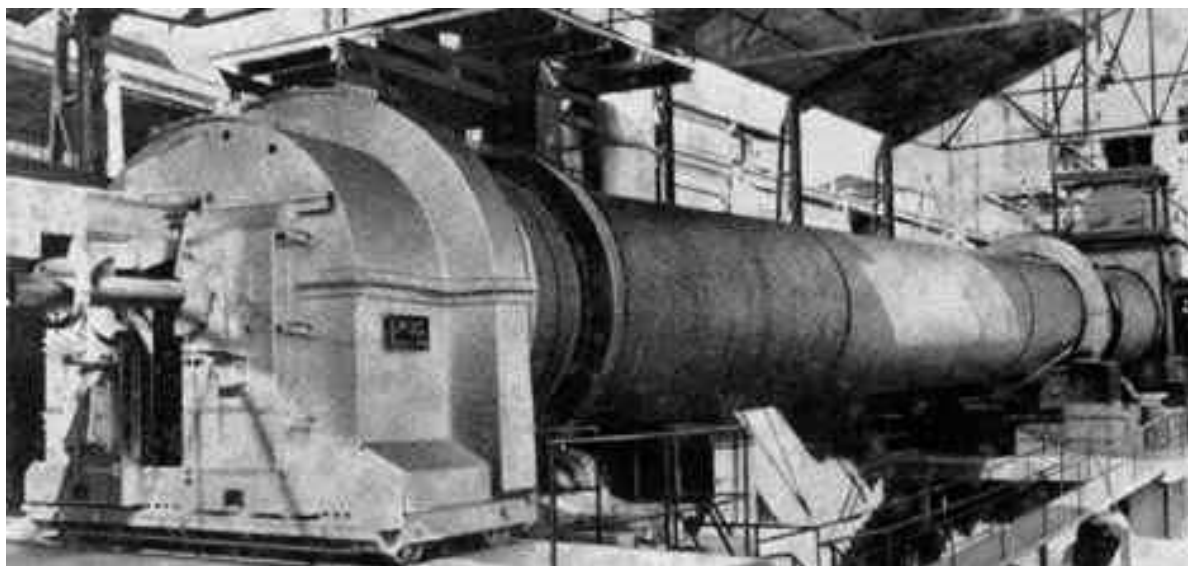


Figura 1 – Forno rotativo de calcinação.⁽²⁾

A Figura 2 mostra as fases no processo de uma pedra de calcário sendo calcinada.

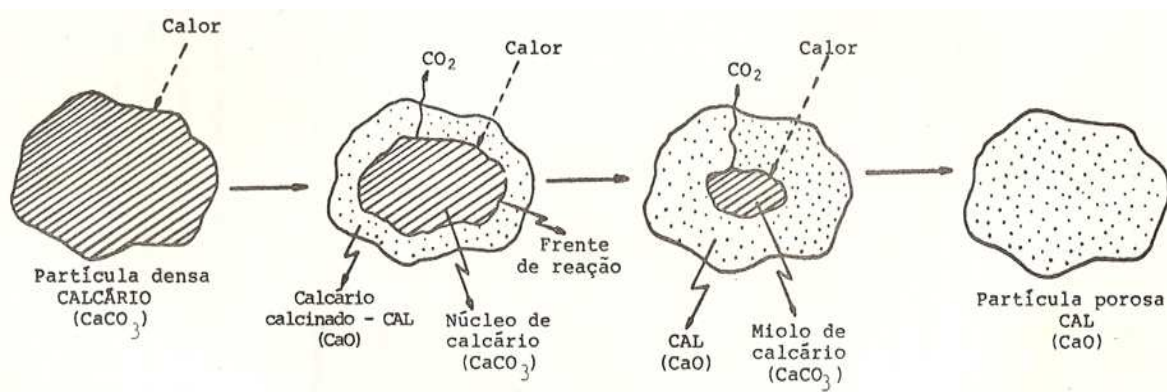


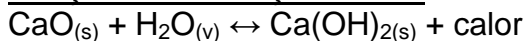
Figura 2 – Esquema de calcinação de uma pedra de calcário.⁽¹⁾



3.3 Reatividade da Cal

Reatividade é a capacidade que um material tem de reagir quimicamente. A cal é um produto que possui grande reatividade, ou seja, reage facilmente com algumas substâncias, dentre elas a água. A hidratação da cal afeta diretamente sua dissolução na escória do convertedor LD causando prejuízos ao processo.

Reação de hidratação da cal:



A reatividade da cal está relacionada aos seguintes fatores:

- teor de óxido de cálcio disponível ou livre;
- teor de elementos clinquerizados;
- granulometria;
- porosidade;
- superfície específica (depende da qualidade da rocha de origem e do processo de calcinação).

3.3.1 Cálculo da reatividade da cal

Existem variados métodos para se determinar a reatividade da cal dentre eles, o mais usado é o método de titulação neutralizante (Wuhrer) que corresponde à norma NBR 8815 da ABNT.⁽³⁾

3.3.2 A granulometria da cal utilizada no convertedor LD

Para que a cal possa ser utilizada na aciaria, deve-se ter granulometria entre 10 e 50 mm. Se a cal for mais fina, o sopro de oxigênio pode projetá-la para fora do convertedor ou os exaustores podem aspirá-las causando perda de material além de outros inconvenientes como a poluição atmosférica no ambiente de trabalho. Se a cal tiver granulometria grosseira, a pedra de cal não sofrerá reação química por completa, ou seja, apenas uma camada superficial sofrerá reação química, causando assim, um desperdício de cal no processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foi analisada a cal calcítica que é usada na aciaria de um grupo siderúrgico brasileiro. Tal empresa garantiu que a reatividade e a granulometria da cal fornecida estava dentro dos padrões aceitáveis para utilização em convertedores LD, por isso, foram feitos apenas análises de reatividade pelo método proposto.

4.1 Metodologia Proposta

A metodologia proposta foi realizada medindo-se a variação de pH em função do tempo para a cal adquirida. Foram feitas medições utilizando o novo método para saber qual seria a variação de pH em função do tempo. Com a curva tempo-pH, pretendeu-se caracterizar a reatividade de uma cal calcítica propícia para o uso em convertedores LD.

4.2 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados foram do laboratório de química da UFOP e são mencionados abaixo:



- a- agitador mecânico de 100 rpm;
- b- balança com resolução de 0,001 g;
- c- béqueres com volumes de 2L;
- d- cronômetro;
- e- medidor de pH com resolução de 0,01 unidades de pH, com eletrodos de vidro e calomelano combinados;

4.3 Preparação das Amostras

A granulometria das amostras utilizadas é a mesma da usada nos convertedores LD, ou seja, entre 10 mm e 50 mm. Como a variação granulométrica é expressiva, foram separadas duas amostras com granulometria entre 10 mm e 30 mm e outras duas com granulometria entre 30 mm e 50 mm com o intuito de analisar a influência da granulometria no ensaio.

4.3 Reagentes

Os reagentes utilizados foram:

- água com pH 7;
- cal calcítica (mais de 95% de CaO);
- solução-tampão pH 7,0; e
- solução-tampão pH 9,5.

4.5 Procedimento

O ensaio deve ser realizado imediatamente após o preparo das amostras para que não haja hidratação das mesmas. Respeitando isto, foram seguidas as seguintes etapas:

Transferiu-se para um béquer 2L de água a 25°C. Logo em seguida, introduziu-se a haste do agitador e o pHmetro até meia altura do béquer. A meia altura para os dois equipamentos foi escolhida devido a alguns motivos: se o agitador for colocado próximo ao fundo do béquer, a amostra pode travar a haste do agitador. Se a haste for colocada muito próxima da superfície da água, a agitação do meio fica insuficiente. Já o pHmetro, foi colocado a meia altura para tomar medições que caracterizem ao máximo o pH de toda a solução. Em seguida, adicionou-se 50,0g da amostra de cal na solução, acionando simultaneamente o cronômetro. Os valores de pH foram anotados de 5 em 5s após a adição da amostra até o pH estabilizar por pelo menos 25s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos pelo novo método são mostrados na Tabela 2. Nessa tabela estão os tempos e os valores de pH encontrados nos experimentos 1, 2, 3, 4.



Tabela 2 – Dados do experimento obtidos pelo novo método

Tempo (s)	Experimento 1 (pH)	Experimento 2 (pH)	Experimento 3 (pH)	Experimento 4 (pH)
0	7,00	7,00	7,00	7,00
5	8,02	7,80	8,39	8,11
10	8,53	8,33	9,03	8,98
15	9,15	8,70	9,39	9,86
20	9,73	9,20	9,79	10,53
25	10,11	9,62	10,48	10,82
30	10,32	10,03	10,80	10,97
35	10,51	10,30	11,07	11,09
40	10,64	10,60	11,22	11,17
45	10,76	10,78	11,30	11,25
50	10,84	10,88	11,34	11,31
55	10,93	10,95	11,37	11,36
60	10,99	10,99	11,39	11,40
65	11,04	11,02	11,40	11,43
70	11,08	11,04	11,41	11,45
75	11,10	11,04	11,42	11,46
80	11,13	11,04	11,42	11,47
85	11,14	11,04	11,43	11,48
90	11,15	11,04	11,43	11,48
95	11,15	11,04	11,44	11,49
100	11,15	11,04	11,44	11,50
105	11,15	11,04	11,45	11,50
110	11,15	11,04	11,46	11,50
115	11,15	11,04	11,46	11,51
120	11,15	11,04	11,46	11,51
125	11,15	11,04	11,47	11,51
130	11,15	11,04	11,47	11,51
135	-----	-----	11,47	11,51
140	-----	-----	11,48	11,51
145	-----	-----	11,48	-----
150	-----	-----	11,49	-----
155	-----	-----	11,49	-----
160	-----	-----	11,49	-----
165	-----	-----	11,49	-----
170	-----	-----	11,49	-----

Experimentos (1) e (3): Faixa granulométrica 10 mm a 30 mm; Experimentos (2) e (4): Faixa granulométrica 30 mm a 50 mm

Baseado nos dados obtidos, pode-se mostrar na Figura 3 os resultados de pH em função do tempo.

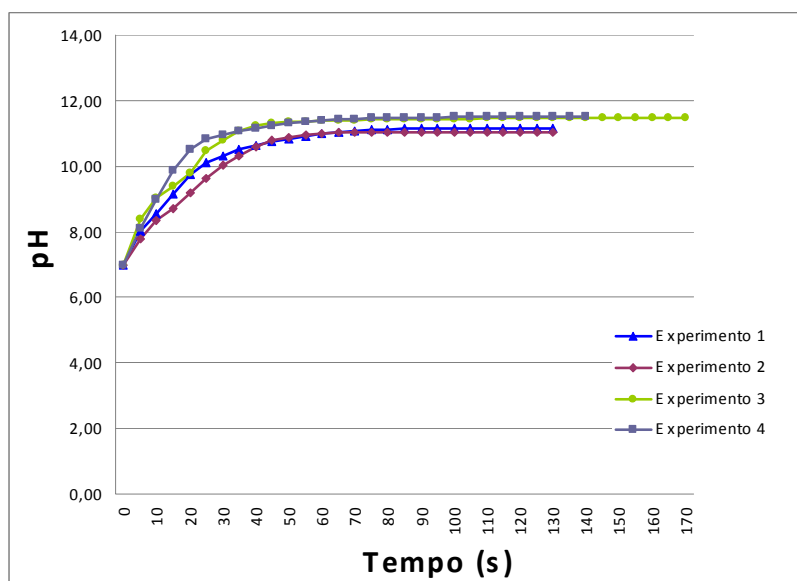


Figura 3 – Variação do pH com o tempo obtida pelo novo método.

Em um primeiro momento, houve a preocupação no que diz respeito à granulometria das amostras a serem usadas, no entanto, como os experimentos um e três foram realizados com granulometria entre 10 mm e 30 mm e os experimentos dois e quatro com granulometria entre 30 mm e 50 mm, notou-se que a granulometria não influenciou consideravelmente no experimento, já que para os experimentos dois e quatro a velocidade de variação do pH foram a menor e a maior respectivamente.

O motivo pela qual a granulometria não influenciou de maneira significativa é que a cal quando submergida na água, deteriorou-se em vários fragmentos em questão de poucos segundos, portanto, a superfície específica que ficou em contato com a água passou a ser praticamente igual em todos os experimentos. Consequentemente, as curvas de todos os experimentos ficaram muito próximas.

Observando a Figura 3, vê-se que a variação de pH é mais acentuada nos primeiros 20s e por volta de 50s o pH começou a estabilizar em todos os experimentos caracterizando assim, o tempo que uma cal calcítica adequada para o uso em aciaria, demora para sofrer completa hidratação por este método. Contudo, deve ser lembrado que a composição química tem grande influência na velocidade de reação de hidratação já que apenas o CaO contido na cal sofre hidratação.

O tempo gasto para estabilizar o pH no experimento 3 foi de 170s. Este foi o maior tempo gasto para o pH manter constância por 25s, enquanto que nos experimentos 1 e 2 os tempos foram de 120s. Este fenômeno deve ter ocorrido devido a pequenas hidratações ocorridas enquanto a amostra geral estava em contato com a atmosfera. Eventualmente, a amostra utilizada no experimento 3 pode ter sofrido mais hidratação que outras partes da amostra geral devido a variáveis citadas na seção 3.3. Deve ser comentado que no ensaio Wührer o tempo bem como a diversidade de reagentes e o método empregados são bem mais complexos do que aqueles usados neste novo método proposto.

6 CONCLUSÕES

Concluiu-se com os experimentos realizados que o novo método é reprodutivo e pode caracterizar a reatividade da cal calcítica além de ser extremamente mais simples que o método Wührer comumente utilizado. Pode-se notar isso comparando a aparelhagem, os reagentes e o tempo gasto necessários para realizar cada teste.



Observou-se que a granulometria necessária para a realização do método desenvolvido pode ser igual à usada em aciaria, evitando-se assim, a etapa de preparação das amostras.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFOP, ao Depto de Química, a Fundação Gorceix, a FAPEMIG pelo apoio a participação dos pesquisadores no seminário da ABM, em Resende, RJ.

REFERÊNCIAS

- 1 CEMIG Conselho Estadual de Energia, Uso de Energia na Indústria da Cal em Minas Gerais, CEMIG, 1991. 245 páginas.
- 2 Disponível em : <http://www.engenhariatermica.eng.br/fotos_ari/moinho.jpg>. Acessado em: 20/05/2009.
- 3 ABNT. **NBR 8815**: Cal Virgem para Aciaria – Determinação da Reatividade pelo Método Wuhrer, Fórum Nacional de Normalização, 1989. 9p.