

CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE CAL DA INDÚSTRIA DE CELULOSE VISANDO SUA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA *

Carlos Henrique Kossmann¹
Franklin de Souza Zottich¹
Carlos Henrique Borgert²
Lucio Rosso Neto²
Eduardo Junca³
José Roberto de Oliveira⁴
Victor Bridi Telles⁵
Felipe Fardin Grillo⁶

Resumo

A indústria siderúrgica consome cal continuamente em seus processos de refino do aço. Desta forma, o presente estudo tem por objetivo caracterizar o resíduo lama de cal, proveniente do processo das indústrias de celulose, na etapa de recuperação de reagentes e avaliar sua potencial utilização substituindo a cal como matéria-prima das escórias sintéticas no processo siderúrgico de dessulfuração. O resíduo foi submetido às seguintes técnicas de caracterização: análise química, difração de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), análise de superfície específica e de porosidade (BET), análise granulométrica por difração de raios *laser*. Os resultados obtidos nas análises apontam que a lama de cal possui teores de CaO potenciais para a utilização nos processos siderúrgicos de refino.

Palavras-chave: Resíduos sólidos industriais; Lama de cal; Dessulfuração; Escória sintética.

CHARACTERIZATION OF LIME SLUDGE FROM THE PULP INDUSTRY FOR ITS APPLICATION IN THE STEEL INDUSTRY

Abstract

The steel industry continually consumes lime in its steel refining processes. The objective of this study was to characterize the lime sludge residue from the process of the cellulose industries in the stage of reagent recovery and to evaluate its potential use by replacing lime as a raw material in the synthetic slags in the steel process of desulfurization. The residue was subjected to the following characterization techniques: chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), specific surface and porosity analysis (BET), granulometric analysis by diffraction laser scanning electron microscopy. The results obtained in the analyzes indicate that lime sludge has potential CaO contents for use in the refining steel processes.

Keywords: Industrial solid waste; Lime mud; Desulphurisation; Synthetic slag.

¹ Engenharia Metalúrgica, Graduando, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, Espírito Santo, Brasil.

² Engenharia Química, Graduando, Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), Criciúma, Santa Catarina, Brasil.

³ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, UNESC, Criciúma, Santa Catarina, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, IFES, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

⁵ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Pós-doutorando, IFES, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

⁶ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, IFES, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A produção de aço bruto no Brasil somou 34,4 milhões de toneladas no ano de 2017. Quando comparado aos dados de produção do ano de 2016, pode-se observar um crescimento de 9,9%. Esse cenário tende a continuar, visto que, os dados do primeiro trimestre do ano de 2018 já apresentam um crescimento de 4,9% relativo ao mesmo período de 2017 [1].

A desfosforação e a dessulfuração são consideradas etapas fundamentais para a fabricação do aço. O sistema de maior utilização de escória sintética nessas etapas são misturas de cal virgem e fluorita, adicionadas na superfície do aço a partir de silos ou sacarias [2].

O enxofre e o fósforo são considerados impurezas nos aços, resultando em efeitos deletérios, o primeiro pela formação de FeS (este que compromete a realização de trabalho a quente), e o segundo ocasionando o endurecimento da ferrita (o que conduz a fragilização a frio) [3].

Nos processos de refino, as escórias são definidas como insumos, e não rejeitos, devido à possibilidade de utilização e aplicação nas variadas áreas da indústria siderúrgica. Atualmente, os processos de produção visam gerar subprodutos ao invés de resíduos, buscando agregar valor em materiais usualmente destinados ao descarte. Sendo assim, é possível diminuir custos, aumentar a produtividade, promover políticas ambientalmente corretas com a reciclagem de componentes valiosos, promovendo assim o desenvolvimento sustentável na fabricação dos aços [4,2].

Dados do setor de árvores plantadas a geração de resíduos no ano de 2016 foi de 47,8 milhões de toneladas, sendo que as atividades industriais têm representação de 29,5% do total de resíduos. Dos 14,1 milhões de toneladas gerados pelas atividades industriais, os resíduos de lama de cal e cinzas de caldeiras representam 5% (700 mil toneladas) [5].

Através da Tabela 1, pode-se observar uma composição típica de uma escória sintética utilizada no processo de dessulfuração do aço [2]. Tendo em vista que o cálcio é o elemento predominante nestes tipos de escórias, este trabalho tem por objetivo caracterizar o resíduo lama de cal (gerado na produção de celulose do tipo Kraft) visando sua utilização no processo de fabricação de escórias sintéticas.

Tabela 1. Principais matérias-primas utilizadas na escória sintética [2]

	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	CaF ₂	Al ^o	FeO
Alumina 1	80 - 99	< 6		< 9			
Alumina 2	70 - 85	< 6	< 1	< 6			
Alumina Espinélio	60 - 70	< 5	27 - 45	< 3			< 1
Fluorita 1				< 16	70 - 75		
Fluorita 2				< 8	85 - 90		
Cavaco de Alumínio						80-99	
Chamote Básico		< 4	70 - 90	< 10			
Cal Dolomítica		60 - 65	30 - 40				
Cal Calcítica		90 - 95					

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, a lama de cal foi seca em estufa a 60°C, durante 24h. Em seguida, o material foi quarteado e separado em diferentes amostras para as diferentes etapas de caracterização.

Os ensaios foram realizados no Parque Tecnológico da Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), exceto a análise química, realizada em um laboratório terceirizado.

A composição química da amostra de cal foi determinada através de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados para a determinação das fases presentes no resíduo. Foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6000, com tubo de cobre. Foi realizada uma varredura entre os ângulos 3 a 80 e passo de 0,02°.

Para os ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi utilizada uma termobalança NETZSCH STA 449 F1. Os ensaios foram realizados com cadinhos de alumina, atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/min e rampa de aquecimento de 30 até 1100°C.

Os ensaios de área de superfície específica e de porosidade foram realizados no equipamento Quantachrome NovaWin, através do método BET.

Para a análise granulométrica, foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração laser CILAS 1060. Foi realizada análise via úmida, utilizando água como meio e poliacrilato de sódio como dispersante.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

O resultado da análise química do resíduo estudado e uma comparação com composições químicas do mesmo resíduo estudado por outros autores, pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química dos resíduos (% em peso)

Componentes	LC1	LC2	LC3
CaO	54,85	53,55	53,10
Na ₂ O	2,64	1,06	1,70
MgO	0,29	0,91	0,88
SiO ₂	1,68	1,06	1,68
Al ₂ O ₃	0,13	0,22	0,25
Fe ₂ O ₃	0,17	0,16	0,14
Cr ₂ O ₃	0,02	-	<0,1
MnO	0,03	0,10	<0,05
K ₂ O	0,09	<0,05	0,08
BaO	0,02	-	<0,1
Perda ao Fogo	40,07	42,25	40,10
Outros	<0,001	0,64	2

LC1 - Lama de cal estudada no presente artigo.

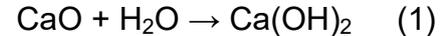
LC2 - Lama de cal [6].

LC3 - Lama de cal [7].

Comparando os valores mostrados nos resultados das análises químicas do resíduo com dados de outros estudos, a lama de cal possui uma representativa porcentagem de cal, com 54,85% na amostra estudada e aproximadamente 53% nos outros

estudos. Há também uma perda ao fogo de 40,07%, valor aproximado com os outros estudos.

O óxido de cálcio presente no resíduo é resultante de uma etapa do processo Kraft, visto que em uma das etapas é feita a recuperação do hidróxido de sódio, utilizando óxido de cálcio (Equações 1 e 2).



Esse processo de recuperação é feito a partir de um licor verde clarificado, que reage com o CaO para recuperar o NaOH, formando carbonato de cálcio, este sendo insolúvel no licor branco, recuperado por precipitação [8].

Através da Figura 1, é possível observar os resultados da difração de raios-X da lama de cal.

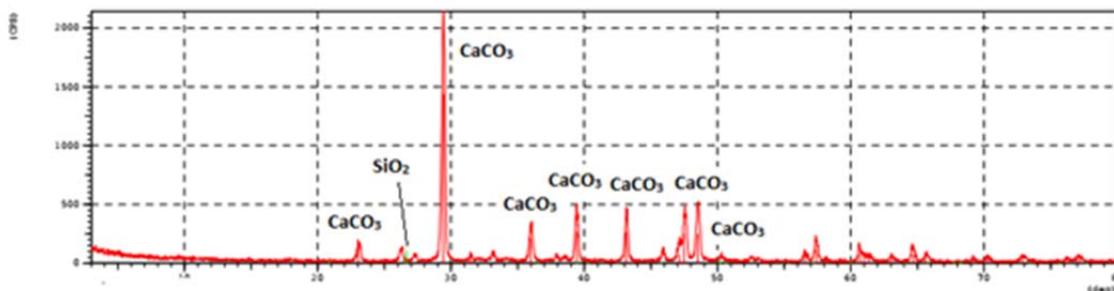


Figura 1. Análise do DRX.

Na Figura 1, observa-se que a composição de fases encontradas no resíduo é semelhante ao carbonato de cálcio CaCO_3 , tendo apenas um pico correspondente à sílica.

A presença destas fases está de acordo com os dados da análise química, na qual a maior parte do material é composta por CaO. Os outros óxidos presentes na composição química apresentaram teores residuais e não foram detectados no procedimento de DRX.

De acordo com a Figura 2, nota-se que a lama de cal apresenta um comportamento exotérmico devido a decomposição de matéria orgânica, entre 150 e 500°C, aproximadamente. O pico endotérmico relativo à decomposição de carbonatos da lama ocorreu a 750°C, de acordo com a Equação 3:



A decomposição do carbonato de cálcio auxilia o transporte de massa do enxofre na escória durante a dessulfuração. Porém, por apresentar comportamento endotérmico, pode causar a diminuição da temperatura do metal, desfavorecendo assim o processo dessulfurante [9].

A perda de massa (TG) associada a formação do CO_2 é próxima a 40%. Sendo assim, para uma base de 100%, o resíduo apresenta cerca de 60% de CaO.

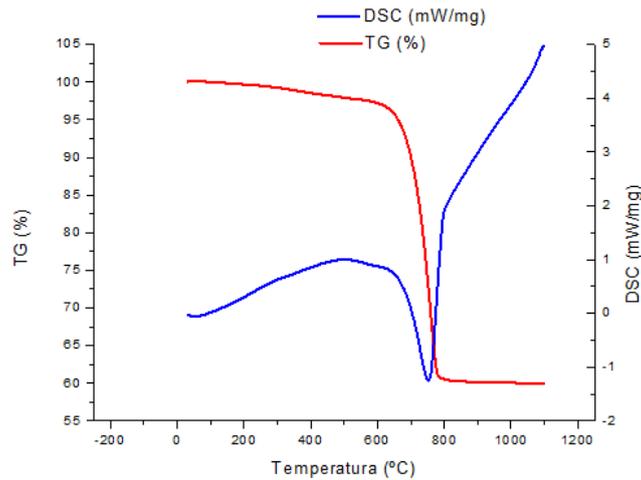


Figura 2. Análise termogravimétrica (TG) e análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da lama de cal.

O resultado da análise de área de superfície específica e porosidade obtido através do método BET indicou o valor da área superficial de $0,796 \text{ m}^2/\text{g}$ e o volume total de poros de $3,357 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$, para poros menores que $533,9 \text{ \AA}$ (Radius) em $P/P_0 = 0,98166$.

O resultado da análise de granulometria é representado na Figura 3.

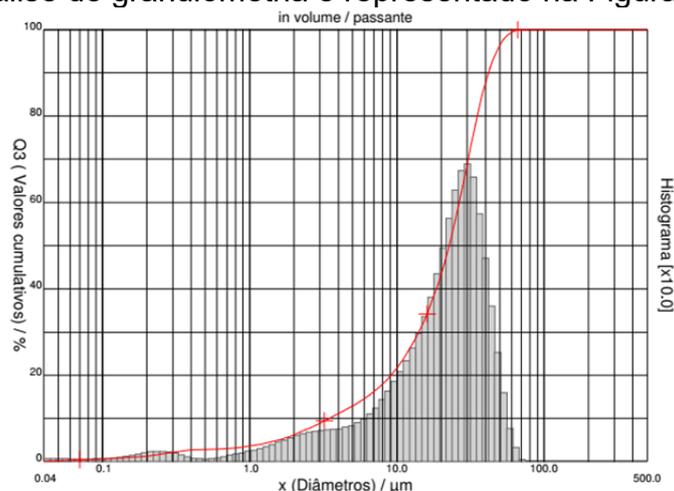


Figura 3. Resultado do ensaio de granulometria.

Com base nos resultados, o valor do diâmetro médio encontrado foi de $22,98 \mu\text{m}$. Quanto menor a granulometria da partícula fonte de CaO, melhor será o processo de dessulfuração, considerando que o tamanho deve ser suficiente para que o material não sofra arraste pelo sistema de despoeiramento [10].

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, é observado que a lama de cal é um excelente fornecedor de carbonato de cálcio (CaCO_3), e que pode ser convertido em cal (CaO), este que é um insumo importante nos processos siderúrgicos e componente essencial na produção de escórias sintéticas. Com isso, pode-se concluir que a lama de cal, de acordo com a caracterização e análises realizadas neste estudo, pode ser um fornecedor de cal aos processos siderúrgicos de refino. A possível substituição de cal pelo resíduo pode ser vantajosa. Além dos benefícios ambientais obtidos com

a reciclagem da lama de cal, a indústria de papel e celulose pode diminuir os custos necessários para o tratamento deste material.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo apoio financeiro, 2018 edital 03/2017 – universal, e a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e ao IFES pela disponibilidade de infraestrutura para realizar a pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Instituto Aço Brasil [<http://www.acobrasil.org.br>]. [Acesso em: 08 de maio de 2018]. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site2015/estatisticas.asp?par=20183>.
- 2 Sigiliano DM. Estudo e desenvolvimento de um novo insumo para fabricação de escórias sintéticas briquetadas dessulfurantes para produção de aço de alta pureza. [Dissertação de Mestrado]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2013.
- 3 Silva ALVC; MEI PR. Aços e ligas especiais. 3ª Edição. São Paulo: Blucher, 2010.
- 4 Ferraro BB. Estudo das Propriedades Termofísicas de Escória Metalúrgica e de Escórias Sintéticas de CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO. [Trabalho de Conclusão de Curso]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2014.
- 5 Indústria Brasileira de Árvores [<http://iba.org/pt/>]. [Acesso em: 15 de maio de 2018]. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf.
- 6 Simão L. Desenvolvimento de aplicação de ecocliquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose. [Dissertação de Mestrado]. Criciúma: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2016.
- 7 Rodrigues LR; Francisco MACO; Sagrillo VPD; Louzada DM; Entringer JMS. Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Anais do 22º Cbecimat; 2016; Natal, Brazil. p. 750-760.
- 8 Martins FM. Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerais do Estado do Paraná. [Dissertação de Mestrado]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2006.
- 9 Grillo FF. Estudo da substituição da fluorita por alumina ou sodalita e de cal por resíduo de mármore em escórias sintéticas dessulfurantes. [Tese de Doutorado]. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2015.
- 10 Kirmse OJ. Estudo do comportamento metalúrgico do reator kambara através da modelagem física. [Dissertação de Mestrado]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.