

# UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO LAMA DE CAL EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES EM FERRO GUSA\*

*Daniel dos Santos Silva<sup>1</sup>*

*Jorge Luís Coleti<sup>2</sup>*

*Victor Bridi Telles<sup>3</sup>*

*Eduardo Junca<sup>4</sup>*

*Denise Croce Romano Espinosa<sup>5</sup>*

*Jorge Alberto Soares Tenório<sup>6</sup>*

## Resumo

Recentemente, a qualidade do aço tem sofrido exigências na sua fabricação quanto a diminuição de enxofre em sua composição. Sendo assim, a utilização de escórias sintéticas no processo de refino tem sido muito importante. O uso de resíduos industriais para formação de escórias sintéticas vem sendo utilizado como uma alternativa na busca de novos materiais para dessulfuração. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a utilização do resíduo lama de cal gerado pela indústria de papel e celulose visando o aproveitamento do resíduo como matéria prima na dessulfuração do ferro gusa. Os experimentos foram realizados em um forno de resistências elétricas utilizando escórias sintéticas com diferentes teores de resíduo. As escórias foram preparadas e adicionadas no banho de ferro gusa líquido na temperatura de 1500°C. As amostras de metal foram retiradas por meio de amostradores à vácuo em tempos de 3,6, 12 e 24 minutos para verificação da evolução do teor de enxofre conforme o tempo. Os resultados indicam que a substituição da cal convencional pelo resíduo lama de cal em escórias sintéticas para a dessulfuração de ferro gusa apresentou ser uma alternativa viável.

**Palavras-chave:** Dessulfuração; Lama de Cal; Ferro-Gusa;

## USE OF LIME WASTE IN DESSULFURANT SYNTHETIC SLINGS IN PIG IRON

### Abstract

Recently, the steel quality has undergone demands in its manufacture as the decrease of sulfur in its composition. Therefore, the use of synthetic slag in the refining process has been very important. The use of industrial waste for the formation of synthetic slag has been used as an alternative in the search for new materials for desulphurisation. Therefore, the objective of this work is to evaluate the use of lime sludge generated by the pulp and paper industry in order to exploit the waste as raw material for the desulphurisation of pig iron. The experiments were carried out in an electric resistance furnace using synthetic slags with different residue contents. The slags were prepared and added to the liquid pig iron bath at a temperature of 1500 ° C. The metal samples were removed by means of vacuum samplers at times of 3.6, 12 and 24 minutes to verify the evolution of the sulfur content as time. The results indicate that the substitution of conventional lime by sludge residue in synthetic slag for pig iron desulphurisation proved to be a viable alternative.

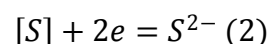
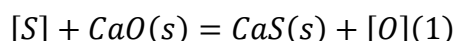
**Keywords:** Desulfurization; lime sludge; Pig iron.

1. *Tecnólogo em Mecânica: Processos de Soldagem. Mestrando no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica USP. São Paulo, SP. Brasil*
2. *Eng. Metalurgista, Mestre em Ciências, Doutorando Escola Politécnica USP. São Paulo, SP. Brasil*
3. *Doutor em Eng. Química. Pós doutorando Instituto Federal de Educação de Educação do Espírito Santo. Campus Vitória. Vitória, ES. Brasil.*
4. *Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNESC. Criciúma, SC. Brasil*
5. *Doutora em Eng. Metalúrgica e de Materiais Prof. Associada do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. São Paulo, SP. Brasil.*
6. *Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. Titular do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP. Brasil. I*

## 1 INTRODUÇÃO

O enxofre é considerado uma impureza para o aço, sendo diretamente prejudicial para as propriedades mecânicas do mesmo, sendo assim a dessulfuração uma etapa fundamental na etapa de refino do ferro gusa e do aço[1]. O enxofre presente no ferro-gusa é originado principalmente do coque, estando presente também no minério de ferro[1].

No processo de dessulfuração a cal é utilizada como fundente, sendo uma matéria-prima abundante e de baixo custo. A dessulfuração do ferro-gusa é feita através do CaO como mostra a equação (1). A remoção do enxofre acontece por um processo de redução, onde o enxofre é convertido em sulfeto devido a mudança de sua valência, conforme a equação (2)[2].



A asserção do princípio de dessulfuração do gusa é formar uma situação para que ocorra a formação de sulfeto estável em um ambiente redutor que favorece a formação de sulfeto. O ambiente redutor favorece a devida formação de sulfeto, sendo assim as misturas dessulfurantes são constituídas por agente dessulfurante, agente desoxidante e fundente [1].

O Brasil é o décimo primeiro maior produtor de papel do mundo, sendo o quarto produtor mundial de celulose. Devido ao aumento relativo da produção no decorrer dos últimos anos a indústria deste segmento tem aumentado a produção de resíduos. A cada tonelada de celulose produzida, é gerado cerca de 800 kg de resíduos sólidos [3]. Os resíduos gerados durante o processo de produção da celulose são a casca com maior percentual (24%), a lama de cal (22%), Lodo Primário (17%), Dregs e Grits (14%) e a cinza da caldeira (11%) [4]. Sendo estes resíduos citados vistos como um problema ambiental, onde a condição de destinação para estes resíduos como o descarte em aterros gera custos, volumes e riscos de contaminação ambiental. A lama de cal originada é constituída por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) como composto predominante, obtido na caustinação do licor verde, sendo comparada a um calcário calcítico [5]. Tendo em vista a característica do resíduo lama de cal e uma quantidade predominante de (CaCO<sub>3</sub>) e o volume de resíduo gerado na indústria de papel e celulose, observou-se a possibilidade do resíduo como matéria prima para composição de escórias sintéticas dessulfurantes em ferro-gusa. Sendo assim o trabalho teve como objetivo substituir a cal calcítica habitualmente utilizada para dessulfuração do ferro gusa por lama de cal.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.2 Preparação das Misturas

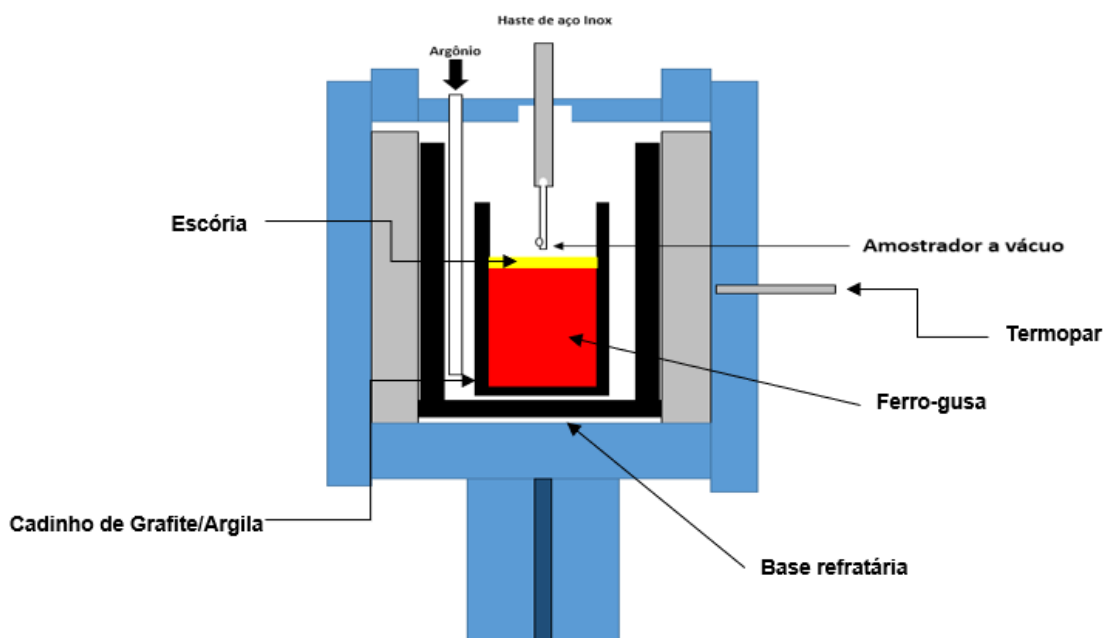
Foram preparados três tipos de misturas diferentes, sendo a primeira com uma massa de escória composta por 93% de resíduo e 7% de  $\text{CaF}_2$ , uma segunda mistura com uma massa de escória composta por 91% de resíduo e 9% de  $\text{CaF}_2$  e uma terceira mistura utilizando somente o resíduo. Os materiais utilizados nas misturas foram utilizados e adicionados na forma de pó sobre a superfície do banho.

Através de cálculos, as quantidades necessárias de cada elemento para cada mistura são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Relações massicas utilizadas (valores em gramas)

Mistura	Ferro Gusa	Resíduo	$\text{CaF}_2$	Total
RF07	512,2	16,8	0,7	17,5
RF09	502,2	16,1	0,9	17,1
RP	506,4	16,9	-	16,9

Os ensaios de refino foram realizados em um forno de resistência elétrica que atinge uma temperatura de  $1700^\circ\text{C}$ , com atmosfera inerte de argônio a vazão de 6 NL/min. Para a realização dos experimentos foram fundidos aproximadamente 500 gramas de metal em cadinhos de grafite/argila. O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Aparato experimental

O forno é dotado de uma plataforma, cujo seu movimento é vertical, sendo este movimento a condição de abertura do forno. A plataforma contém um tubo refratário

que o mesmo envolve o termopar utilizado no processo. Além disso, tem a função de apoiar o cadinho.

As escórias sintéticas dessulfurantes foram adicionadas pela parte superior do forno, removendo a tampa quando a temperatura de 1500°C é atingida.

O forno é também dotado de uma câmara de base quadrada de 195 mm e 217 mm de altura fabricada de fibra cerâmica.

Atingida a temperatura de trabalho e verificada a completa fusão do gusa, foi retirada uma amostra inicial de aproximadamente 10 gramas. Em seguida, foi feita a adição da escória sintética dessulfurante, sendo o tempo de reação a ser contado imediatamente após o carregamento. Amostras foram retiradas nos tempos de 3,6, 12 e 24 minutos com auxílio de amostradores a vácuo. Os ensaios foram realizados sem agitação. Após o ensaio, cada amostra foi encaminhada para análise por determinação do teor de enxofre contida no metal. Esta análise foi feita através de um analisador simultâneo de carbono e enxofre da marca ELTRA, modelo CS-2000.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise Química do resíduo

A análise química da lama de cal é apresentada na tabela 1. Nota-se que o constituinte principal que o resíduo apresenta é o CaO. Devido a este teor de CaO este resíduo apresenta a capacidade para ser utilizado como dessulfurante.

**Tabela 2.** Análise Química

Componente	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
% em Massa	55,12	0,7	0,49	0,27	0,21	0,19	0,14	42,88

Os 42,88% de CO<sub>2</sub> correspondem à perda ao fogo pelos carbonatos na calcinação. Para a formulação das misturas dessulfurantes foram utilizados valores correspondentes a Tabela 2, sendo apenas a massa de resíduo que chega ao banho, ou seja 57,12% de sua massa total.

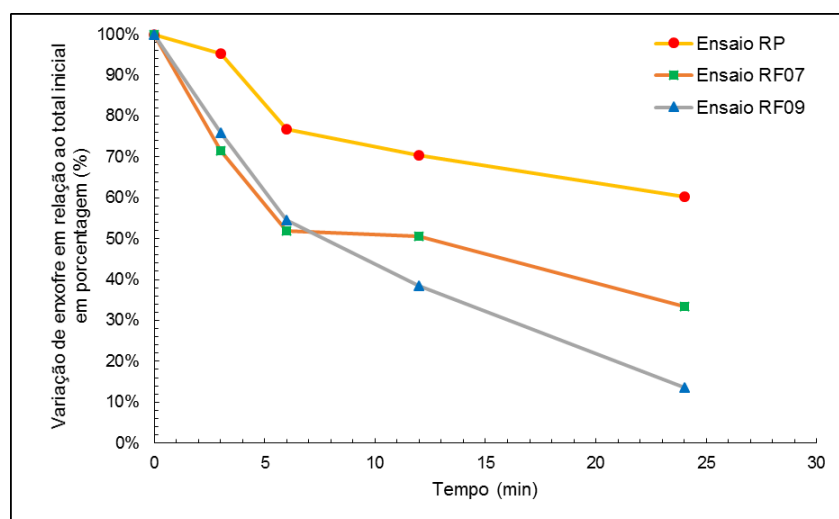
#### 3.2 Avaliação dos resultados identificados para escórias dessulfurantes em ferro-gusa.

A Tabela 3 demonstra a variação da concentração do enxofre em função do tempo e da eficiência de dessulfuração para cada experimento. Os resultados foram organizados em ordem decrescente com relação a eficiência de dessulfurante.

**Tabela 3.** Variação do teor de enxofre no ferro-gusa durante o processo de dessulfuração.

Misturas	Tempo (min.)					$\eta$ (%)
	Inicial	3	6	12	24	
RF09	0,0429	0,0326	0,0234	0,0165	0,0058	86.33
RF07	0,0285	0,0204	0,0148	0,0144	0,0095	66.51
RP	0,0450	0,0429	0,0346	0,0317	0,0271	39.78

A Figura 3 apresenta a dessulfuração obtida nos ensaios realizados com o resíduo lama de cal nas composições das escórias adicionadas.



**Figura 3.** Variação do teor de enxofre no ferro-gusa durante os experimentos

Analisando as curvas da Figura 3, pode ser observado que o experimento que apresentou o melhor rendimento de dessulfuração foi o ensaio RF09 tendo uma dessulfuração de 86,33%. O ensaio RF07 apresentou uma dessulfuração de 66,51% sendo esse também uma boa dessulfuração. Já o ensaio RP apresentou o mais baixo percentual de dessulfuração que atingiu 39,78%.

As misturas utilizando fluorita em sua composição apresentaram melhor percentual de dessulfuração pois a fluorita reduz o ponto de fusão das misturas (RF07 e RF09), proporcionando uma maior quantidade da fase líquida. Assim, o transporte de massa para o seio do material é facilitado, favorecendo o processo de dessulfuração.

Segundo Nita, Butnariu e Constatin (2010) [6], a fluorita tem como função reduzir o ponto de fusão das misturas dessulfurantes. Além disso, ela também reduz a viscosidade da escória, sendo que esta característica também contribui para o aumento da eficiência no processo de dessulfuração do ferro-gusa. Com a adição da fluorita também é evitado a formação de um possível cálcio-silicato. Esta fase pode retardar o processo de dessulfuração. De acordo com o estudo de GRILLO, F.F. *et al.*, (2015) [7], que realizou um estudo de cal convencional com fluorita, em situação experimental semelhante, obteve uma eficiência de dessulfuração de 97,1%. O resíduo lama de cal contendo 9% de fluorita apresentou rendimento de 88,33% um bom resultado levando em consideração a substituição do resíduo pela cal convencional que continha 10% de fluorita e obteve um rendimento de 97,1%.

### 3 CONCLUSÃO

Pelos resultados dos experimentos realizados pode-se chegar as seguintes conclusões:

- A escória com maior percentual de dessulfuração (86.33%) é a de Resíduo + 9% e 5% (66.51%) de  $\text{CaF}_2$  devido à formação de maior fase líquida vindo da ação do  $\text{CaF}_2$ .
- A escória composta apenas por resíduo obteve o pior percentual de dessulfuração (39.78%) devido a maior parcela da ausência de fase líquida pela ausência do  $\text{CaF}_2$ .
- A substituição do resíduo pela cal convencional se apresentou-se como uma alternativa para a produção de ferro-gusa e na diminuição dos passivos ambientais.

### REFERÊNCIAS

1. CAMPOS, V. F. Tecnologia de fabricação do aço líquido. (3ª.ed.). Belo Horizonte: UFMG, 1985. cap. 7, p.164-184
  2. OETERS, F. Metallurgy of Steelmaking. Berlin: Stahlelsen, 1994. 512
  3. GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI, V. (Ed.). Nutrição e fertilização florestal. Piracicaba: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 2000. p. 386-414.
  4. BARRETTO, V. C. DE M. Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto. [s.l.] UNESP, 2008.
- 5D'ALMEIDA, M.L.O. Celulose e Papel: tecnologia de fabricação de pasta Celulósica. São Paulo, SENAI & IPT, 1981. V.1.
- 6 NITA, P. Evaluation of some self-sustained capillary effects taking place in slag at the interface during desulphurization process. Materials Science and Engineering: A. v. 495, n. 2, p. 320-325, 2008.

- 7 GRILLO, F. F. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Estudo da substituição da fluorita por alumina ou sodalita e de cal por resíduo de mármore em escórias sintéticas dessulfurantes, 156p. São Paulo, 2015.