

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE NA DESSULFURAÇÃO DE FERRO-GUSA¹

Gianni Ferreira Alves²

Diego Arrivabene²

Ramiro da Conceição Nascimento³

Estéfano Aparecido Vieira³

Jorge Alberto Soares Tenório⁴

José Roberto de Oliveira³

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade técnica da substituição da cal por resíduo de mármore, na dessulfuração de ferro-gusa. A princípio foi realizada a caracterização do resíduo através de suas análises química e granulométrica. Em seguida, a cal e o resíduo foram adicionados em um banho de ferro-gusa com a composição conhecida. Amostras de metal foram retiradas e posteriormente foi analisada a variação de enxofre no gusa. A análise química do resíduo comprovou a existência de grande quantidade de cal na forma de CaCO_3 o que torna possível a ocorrência das reações dessulfuração. Pelas análises do resultado da granulometria observou-se que a maior parte da granulometria se encontra entre 0,25 e 0,18 mm, o que indica a sua rápida dissolução no banho, formando escória. Os resultados das análises químicas do teor de enxofre no gusa, indicaram a possibilidade da ocorrência de dessulfuração com a utilização do resíduo.

Palavras-chave: Dessulfuração; Resíduo de mármore; Ferro-gusa.

TECHNICAL VIABILITY STUDY OF THE USE OF THE MARBLE WASTE IN THE HOT METAL DESULPHURISATION

Abstract

The goal of this study is to evaluate the technical viability of the substitution of lime for marble waste, in desulphurization of hot metal. Primarily, characterization of waste was performed by chemical and size of particles analysis. Lime and waste were added in a hot metal bath with a previous known composition. Metal samples were obtained and proceeded the analysis of the variation of the sulphur content in hot metal. The chemical analysis of waste proved the existence of a great quantity of lime as CaCO_3 , which permits the occurrence of desulphurization reactions. According to size of particles analysis, the major part of the size varies from 0.25 to 0.18 mm, which indicates its rapid dissolution in bath, producing slag. The results of the chemical analysis of the sulphur content in hot metal indicate the possibility of the occurrence of the desulphurization with the utilization of slag.

Key words: Desulphurization; Marble waste; Hot-metal.

¹ *Contribuição técnica ao 40º Seminário de Aciaria – Internacional, 24 a 27 de maio de 2009, São Paulo, SP, Brasil.*

² *Estudante de graduação do curso de Tecnologia em processos Metalúrgicos-CEFETES*

³ *Professor Doutor da Coordenadoria de Metalurgia e Materiais –CEFETES*

⁴ *Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalurgia e Materiais-USP*

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Estudar a viabilidade técnica da utilização de resíduo de mármore como agente dessulfurante de ferro-gusa.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar química e granulometricamente o resíduo; E
- comparar a eficiência do resíduo de mármore com a cal como dessulfurante de ferro-gusa.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Resíduos de Mármore

Mármore são rochas cristalinas carbonatadas, subdivididas em dois tipos; calcíticas (formadas por CaCO_3) e dolomíticas (constituídas por CaCO_3 e MgCO_3), que se diferem da dolomita comum por possuírem estrutura cristalina, quando a última é amorfa.⁽¹⁾ Possuem uma ampla faixa de composição química que varia de acordo com a região de ocorrência e até mesmo do lugar em uma mesma jazida. A tabela 2 mostra a faixa de composição dos mármore da empresa MARSAL S.A.⁽²⁾

Tabela 1: Composição química dos mármore da MARSAL SA.

Composição	Peso (%)
CaO	38 - 49,8
MgO	3,6 - 13,6
SiO ₂	0,2
Al ₂ O ₃	0,06
TiO ₂	0,01
Perda ao fogo	44,6

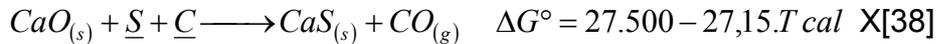
O resíduo de mármore estudado no presente trabalho, foi gerado durante o corte dos blocos de mármore, numa etapa chamada de desdobramento. Este corte é feito principalmente com fio diamantado, e o resíduo têm praticamente a mesma composição do bloco de mármore. Por ser um processo de corte, a granulometria do está compreendida entre 1,0 mm e 0,062 mm como será mostrado no item resultados e discussão.

No Brasil, a quantidade estimada da geração conjunta do resíduo do corte de mármore e granito é de 240.000 t/ ano, distribuída entre o Espírito Santo, Bahia, Ceará, Paraíba, Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte.⁽³⁾ Admitindo-se que 17% deste total é de resíduos de mármore, chega-se à quantidade de 40.800 toneladas de resíduo de mármore por ano no Brasil.

2.2 Dessulfuração de Ferro-Gusa Usando CaO

2.2.1 Termodinâmica

A dessulfuração do ferro-gusa através do CaO pode ser representada por:⁽⁴⁾



$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K \quad \text{onde} \quad K = \left[\frac{a_{CaS} \cdot P_{CO}}{a_{CaO} \cdot h_S \cdot a_C} \right]$$

Considerando que o ferro-gusa está saturado em carbono, $a_C = 1$, $a_{CaO} = 1$ (sólido puro); $a_{CaS} = 1$ (sólido puro), e sabendo-se que a atividade henriana do enxofre é dado por:

$h_S = \%S \cdot f_S$, e o coeficiente de atividade do enxofre:

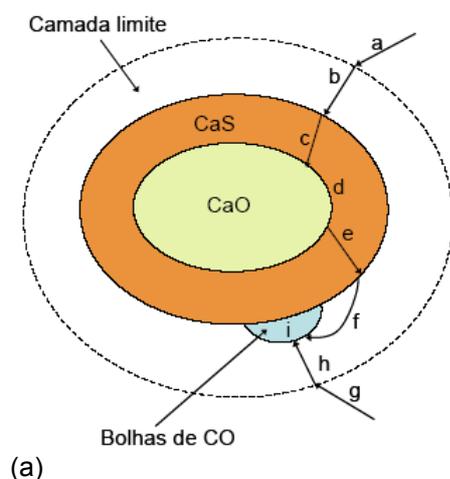
Pode então calcular porcentagem de enxofre de equilíbrio

$$K = \frac{1}{\%S_{eq} \cdot f_S} \quad \%S_{eq} = \frac{1}{K \cdot f_S} \quad \text{ou} \quad K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$\log f_S = e_S^S \cdot \%S + e_S^C \cdot \%C + e_S^{Si} \cdot \%Si + e_S^P \cdot \%P + e_S^{Mn} \cdot \%Mn + e_S^O \cdot \%O$$

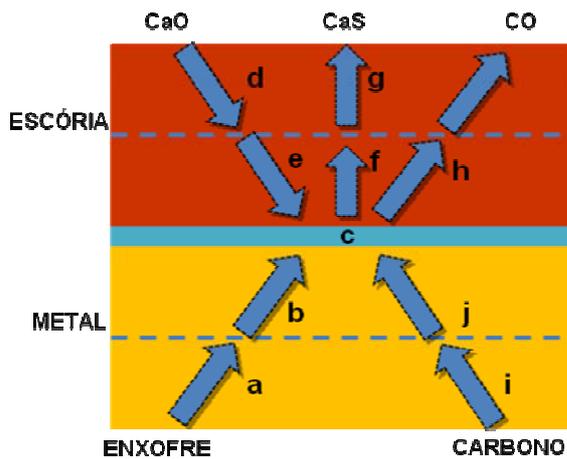
2.2.2 Cinética

A dessulfuração de gusa através do CaO pode ser feita através de sua injeção na forma de pó no banho ou através de uma escória contendo CaO. Os mecanismos da dessulfuração nos dois casos é mostrado na Figura 1.⁽⁴⁾



Mecanismos de dessulfuração

- a- difusão do enxofre pelo gusa,
- b- difusão do enxofre pela CL,
- c- difusão do enxofre pelo CaS,
- d- reação na interface,
- e- difusão do oxigênio pelo CaS,
- f- difusão do oxigênio pela CL,
- g- difusão do carbono pelo gusa,
- h- difusão do carbono pela CL,
- i- formação do CO na interface



Mecanismo de dessulfuração:

- a. Difusão do enxofre através do metal;
- b. Difusão do enxofre através da camada limite do metal;
- c. Reação química na interface com nucleação de bolha de CO;
- d. Difusão do CaO através da escória;
- e. Difusão de CaO através da camada limite da escória;
- f. Difusão do CaS através da camada limite da escória;
- g. Difusão do CaS através da escória;
- h. Eliminação de CO;
- i. Difusão do carbono através do metal;
- j. Difusão do carbono através da camada limite do metal.

(b)

Figura 1. Mecanismos de dessulfuração; a) para injeção de pó de cal no banho e; b) e para uma escória contendo CaO(b)⁽¹⁴⁾

3 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram realizadas as seguintes etapas:

- aquisição dos materiais;
- caracterização dos materiais;
- realização de testes preliminares; e
- realização dos experimentos de dessulfuração.

3.1 Aquisição de Material

Para a realização deste trabalho foram usados os seguintes materiais:

- cadinhos de grafite: Os cadinhos confeccionados de grafite argila foram adquiridos na empresa Morganite Brasil Ltda;
- amostras do resíduo de mármore da Mineração Capixaba;
- CaO e CaF₂, fornecidos respectivamente pelo Laboratório de Química da Coordenadoria de Metalurgia do Cefetes e ArcelorMittal Cariacica;
- ferro-gusa, fornecido pela ArcelorMittal Tubarão. A caracterização do mesmo foi feita na própria empresa e os dados foram fornecidos;
- amostradores à vácuo; e
- gás Argônio comercial fornecido pela White Martins.

3.2 Caracterização dos Materiais

Para este trabalho foi usada uma amostra de resíduo de mármore, fornecida pela Mineração Capixaba na quantidade de 5 kg. A amostra de resíduo de mármore foi totalmente seca em uma estufa, onde a temperatura não ultrapassou os 120°C para que não ocorressem reações químicas no resíduo, e o tempo de secagem foi de aproximadamente 8 horas. Depois de seca, a amostra foi separada em pequenas partes para a realização das etapas de caracterização da amostra. A caracterização do resíduo foi dividida em duas etapas. A primeira foi a análise granulométrica, realizada no Cefetes, e a segunda foi a análise química, realizada pelo Incaper.

3.3 Realização dos Experimentos

O principal equipamento utilizado para realização deste trabalho foi um Forno Elétrico a Resistência modelo FE50RP, fornecido pela MAITEC Materiais Industriais Técnicos Ltda, conforme mostra a Figura 2. Com uma Potência de 4500 W, Voltagem de 220 Volts, entrada de Termopar tipo “S” e temperatura máxima alcançável de 1 700°C. O forno é dotado de uma plataforma com movimento vertical caso se deseja 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. Na parte superior do forno há uma tampa, a mesma deve ser mantida durante o aquecimento para evitar perdas de calor para o meio externo, mas poderá ser removida caso seja necessário fazer um carregamento com o forno já aquecido.

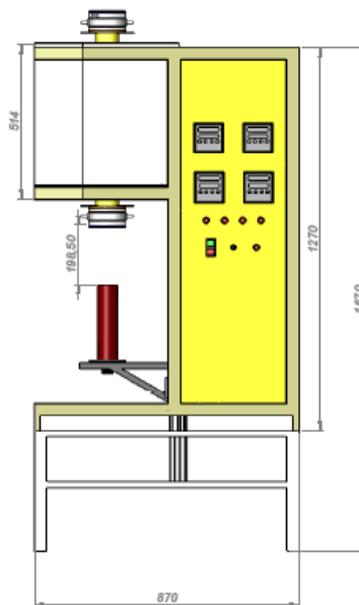


Figura 2: Forno elétrico utilizado nos experimentos

3.4 Realização de Testes Preliminares

Foram feitos alguns testes para verificar possíveis meios de contaminação do material carregado, com o enxofre contido no cadinho. Para isso foi levado ao forno uma pequena amostra de ferro-puro.

Inicialmente foi colocado no forno um cadinho vazio, o forno foi programado em dois patamares de temperatura, 800°C e 1.600°C. Ao atingir a temperatura de 1.600°C (temperatura acima da T de fusão do ferro puro , foi adicionada pelo topo do forno 100 g ferro puro e 4 g de grafite. Decorrido 30 minutos, que foi o tempo dos experimentos e visto que a amostra estava completamente fundida, a mesma foi resfriada dentro do forno, em seguida a amostra foi recolhida para então ser levada à análise química.

3.5 Cálculo das Misturas Dessulfurantes

O cálculo das misturas utilizadas neste presente trabalho foi baseada em dados fornecidos pela Arcelor Mittal Tubarão. Com base nos dados fornecidos,

retirou-se uma média do peso dos reagentes para diferentes pesos de Gusa levando-se em consideração que o enxofre visado era o mais baixo possível, pois o objetivo era testar a eficiência do resíduo como dessulfurante. O resultado desta média correspondia ao peso total do reagente (CaO + CaF₂) a ser utilizado, conforme os dados da Arcelor Mittal Tubarão. Como as experiências foram feitas com quatro tipos diferentes de mistura, foram necessários alguns cálculos adicionais.

Para o caso da mistura CaO + CaF₂ a proporção foi de 92% de CaO para 8% de CaF₂. Já para a mistura à base de resíduo, foi calculado a quantidade de resíduo que continha a mesma massa de CaO e de fluorita quando for o caso.. Efetuados os cálculos, foi possível chegar às quantidades necessárias de cada agente dessulfurante para as massas das amostras de ferro-gusa disponíveis. A relação de experimentos pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Dados para experimentos

Experimentos	Peso de Gusa (g)	Temp. °C	%S Inicial	Peso do reagente (g)	Tipo do reagente
1	297,8	1450°C	0,031	3,06	cal
2	377,15	1450°C	0,033	3,88	cal
3	376,75	1450°C	0,028	3,88	cal + fluorita
4	272,25	1450°C	0,027	2,79	cal + fluorita
5	373,75	1450°C	0,028	3,84	cal + fluorita
6	331	1450°C	0,028	3,4	cal + fluorita
7	378,5	1450°C	0,027	11,35	resíduo
8	372,35	1450°C	0,03	11,17	resíduo
9	375,95	1450°C	0,029	11,57	resíduo + fluorita
10	439,75	1450°C	0,027	13,19	resíduo + fluorita
11	358,25	1450°C	0,028	11,04	resíduo + fluorita

3.6 Realização dos Experimentos

O ferro-gusa foi pesado e distribuído em porções entre 280 e 375g. O forno foi programado para a temperatura de 1450°C. Ao se atingir a temperatura, o cadinho contendo o gusa foi introduzido no forno e em seguida começou injeção de argônio. O argônio nesta experiência teve a função de expulsar todo o oxigênio do interior do forno para evitar que ocorresse qualquer oxidação, o que comprometeria a dessulfuração. Após verificado a completa fusão do gusa, retirou-se uma amostra e em seguida adicionou-se a mistura dessulfurante e retirada uma amostra após 30 minutos. Ao fim da operação, as amostras foram levadas para o laboratório para realização da análise química de enxôfre através de um LECO..

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Química do Resíduo

A composição química do resíduo de mármore utilizado no presente trabalho foi:

- CaCO₃ = 59,7%; MgCO₃ = 37,2 ; SiO₂ = 2,5 ; Perda ao fogo = 43,6.

Porém após ser adicionado ao banho, ocorre a decomposição do CaCO₃ e do MgCO₃, ficando então a seguinte a composição: CaO = ; MgO = ; SiO₂ = ;

4.2 Análise Granulométrica do Resíduo

Conforme mostra o resultado da análise na Tabela 3, pode-se observar a faixa granulométrica do resíduo de mármore utilizado no presente trabalho.

Tabela 3: Análise Granulométrica do resíduo de mármore

Peneiras (mm)	Peso(gramas)	Porcentagem(%)
> 1	126,84	7,8
1 – 0,5	255,6	15,73
0,5-0,25	204,7	12,6
0,25-0,125	790,65	48,6
< 0,125	248,31	15,27

De acordo com os resultados da análise granulométrica, observa-se que a maior parte está compreendida entre 0,25 mm a 0,125 mm (48,6).

4.3 Resultados das Experiências

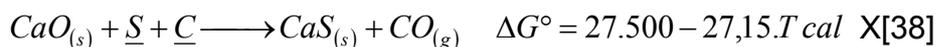
4.3.1 Testes preliminares

Com objetivo de verificar a possível contaminação do gusa pelo cadinho, foram realizados dois experimentos, cujo os resultados estão mostrados a seguir: %C = 3,7; %S = 0,0021 .

O carbono encontrado na composição final é proveniente da adição de grafite puro, que foi adicionado para reduzir o ponto de fusão do ferro. Em contra partida, como o grafite é carbono puro, estima-se que o enxofre encontrado seja proveniente da contaminação do material pelo cadinho. Entretanto, esta contaminação não compromete o objetivo do trabalho, visto que se deseja comparar a viabilidade da substituição da cal pelo resíduo, utilizando a mesma metodologia. Portanto esse acréscimo de enxofre estará presente em todos os experimentos.

4.3.2 Experiências de dessulfuração

Através do tratamento termodinâmico apresentado no item, foi calculado a %S de equilíbrio para os casos de utilização de cal e de resíduo. Pode-se calcular também a constante de equilíbrio K através da reação da energia livre padrão, considerando a reação no equilíbrio, temos:



$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln K \quad \text{onde} \quad K = \left[\frac{a_{CaS} \cdot P_{CO}}{a_{CaO} \cdot h_S \cdot a_C} \right]$$

chegamos a um valor de $K = 637,14$.

Conforme podemos ver na figura 3⁽⁵⁾, para teores acima de 0,3% de CaO em uma mistura dessulfurante, podemos considerar $a_{CaO} = 1$. Como a referida mistura consiste de 0,9% de CaO, utilizamos este valor para cálculos:

$$h_s = \%S \cdot f_s ;$$

$$\log f_s = -0,028.\%S + 0,11.\%C + 0,063.\%Si + 0,029.\%P - 0,026.\%Mn - 0,27.\%O$$

Sendo a composição do ferro- gusa utilizado:

$$\%S = 0,3; \%C = 4,2; \%Si = 0,35; \%P = 0,08; \%Mn = 0,45$$

Tem-se:

$$f_s = 3,0$$

Fazendo as referidas substituições, chegamos a um valor de $h_s = 1,58 \cdot 10^{-3}$.

Assim:

$$K = \frac{1}{\%S_{eq} \cdot f_s} \quad \%S_{eq} = \frac{1}{K \cdot f_s} \quad \%S = 0,00052$$

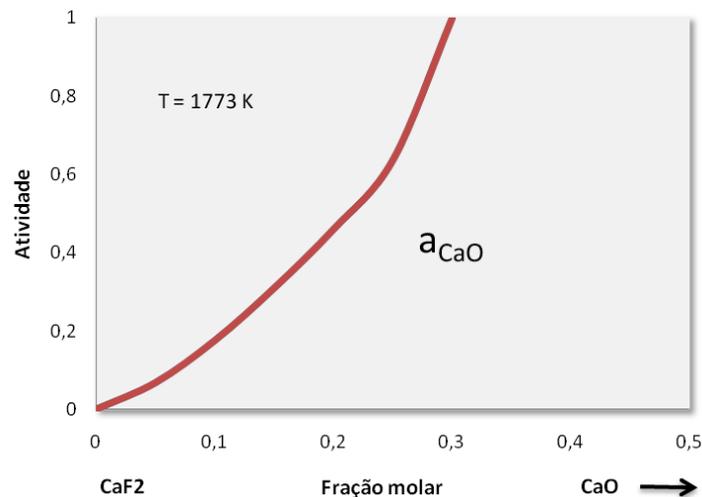


Figura 3: Atividade do CaO a 1500°C, referente ao CaO sólido puro.

Já para a reação de dessulfuração através do resíduo, através dos mesmos cálculos têm-se:

$$K = 637,14$$

De acordo com a Figura 4, que mostra os valores das atividades do CaO na escória, pode-se perceber que o valor da atividade para o referido sistema (frações molares no resíduo - CaO=0,035; MgO=0,41; SiO₂=0,041), encontra-se fora da área calculada, o que dificulta a sua determinação. Porém, o mínimo valor de atividade a medida que aumenta o teor de CaO é 0,6. Os cálculos foram realizados com base neste valor e em seguida foram feitos cálculos para os valores seguintes, até o máximo de 0,9.

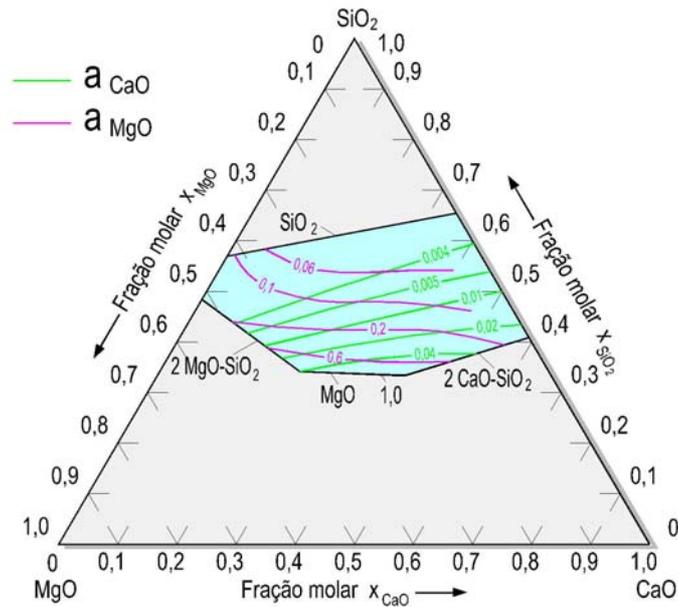


Figura 4: Atividade do CaO e MgO no sistema CaO-MgO-SiO₂ a 1600°C. Condições: CaO e MgO sólidos puro.

Considerando:

$a_{\text{CaO}} = 0,6$; $a_{\text{C}} = 1$ (ferro-gusa saturado em carbono); $a_{\text{CaS}} = 1$ (sólido puro), têm-se:

$$K = \frac{1}{0,6 \cdot h_s} \quad 637,14 = \frac{1}{0,6 \cdot h_s} \quad h_s = 2,61 \cdot 10^{-3}$$

Sabendo-se que o coeficiente henriano é dado por: $h_s = \%S \cdot f_s$; e o coeficiente de atividade do enxofre, conforme calculado anteriormente: $f_s = 3,0$, vêm:

$$\%S = \frac{h_s}{f_s} \quad \%S = \frac{2,61 \cdot 10^{-3}}{3,0} \quad \%S = 0,00087$$

Os valores encontrados de 0,00052% e de 0,00087% de enxofre representa os teores de enxofre no equilíbrio. Porém, estes valores não são alcançados em processos industriais devido a cinética da reação, pois demandaria de um tempo demasiado longo. Com estes resultados, fica termodinamicamente provada a eficiência da reação de dessulfuração através do uso do resíduo de mármore, pois chega-se a valores de equilíbrio próximos aos encontrados na reação através da cal, que pode ser melhorado de acordo com a cinética da reação. A Tabela 7 resume todas as experiências feitas, com seus respectivos resultados, bem como os dados importantes a serem analisados.

Tabela 7: Resultados das experiências

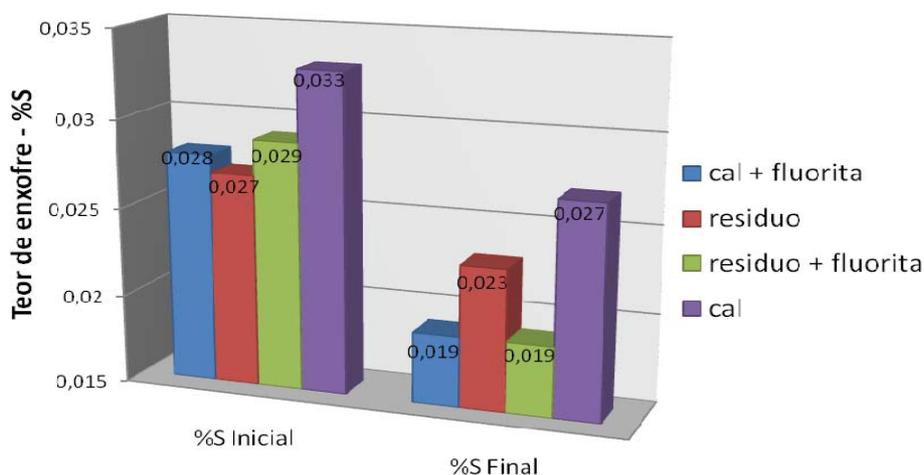
Peso de Gusa (g)	Temp. °C	%S Inicial	%S Final	Peso do reagente (g)	Tipo do reagente
297,8	1450°C	0,031	0,027	3,06	cal
377,15	1450°C	0,033	0,027	3,88	cal
376,75	1450°C	0,028	0,019	3,88	cal + fluorita
272,25	1450°C	0,027	0,025	2,79	cal + fluorita
373,75	1450°C	0,028	0,023	3,84	cal + fluorita
331	1450°C	0,028	0,02	3,4	cal + fluorita
378,5	1450°C	0,027	0,023	11,35	residuo
372,35	1450°C	0,03	0,029	11,17	resíduo
375,95	1450°C	0,029	0,019	11,57	residuo + fluorita
439,75	1450°C	0,027	0,019	13,19	resíduo + fluorita
358,25	1450°C	0,028	0,023	11,04	residuo + fluorita

Em seguida foram feitas as médias das experiências por grupo de mistura. Seus resultados podem ser vistos na tabela 8.

Tabela 8: Média dos resultados das experiências.

Peso de Gusa (g)	Temp. °C	%S Inicial	%S Final	Redução	Tipo do reagente
337,475	1450°C	0,032	0,027	15,6%	cal
352,375	1450°C	0,028	0,0215	23,2%	cal + fluorita
375,425	1450°C	0,0285	0,026	8,8%	residuo
375,95	1450°C	0,028	0,019	32,1%	residuo + fluorita

A Figura 5 mostra o gráfico construído com os dados da Tabela 8.

**Figura 5:** Resultados obtidos nas experiências

Pela análise da Tabela 8 e da Figura 5, nota-se que a reação de dessulfuração através da Cal pura é mais expressiva, quando comparado com o resíduo puro. Isto ocorre devido a presença da sílica no resíduo, pois a mesma diminui a atividade do CaO, o que provoca uma diminuição na taxa de dessulfuração, conforme se vê na equação da cinética de dessulfuração.⁽⁴⁾

$$\frac{d|S|}{dt} = k(|S| - |S|_{eq.})$$

Onde:

|S| = porcentagem de enxofre do metal no tempo t

|S|_{eq} = porcentagem final de enxofre (equilíbrio) do metal

k = coeficiente de transporte de massa (cm/s)

Isto ocorre também porque, quanto maior a presença de sílica, maior é a eventual precipitação de Silicato Tricálcico (Ca_3SiO_5), que forma uma barreira na partícula de cal, impedindo a reação de dessulfuração.⁽⁷⁾

Analisando agora a dessulfuração utilizando cal e fluorita e resíduo e fluorita, nota-se que a utilização de resíduo e fluorita foi melhor, o que mostra a sua eficiência como agente dessulfurante. Isto ocorre porque a sílica presente no resíduo juntamente com a fluorita agem no sentido de aumentar a transferência de massa do CaS formado na escória, pois um aumento na adição de fluorita aumenta a quantidade de fase líquida, assim como o aumento da sílica também aumenta a quantidade de fase líquida. Este processo facilita então a transferência de massa do CaS formado na escória, favorecendo assim a dessulfuração.⁽⁷⁾

5 CONCLUSÕES

De acordo com os experimentos realizados neste trabalho e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- q granulometria das partículas do resíduo de mármore se encontra na faixa de 0,25 e 0,125mm, tem-se um tempo de aproximadamente 60 segundos para sua completa dissolução no ferro-gusa;
- quando se utiliza cal para realizar a dessulfuração, a média do teor de enxofre cai de 0,032 para 0,027, uma redução de 15,6%;
- quando se utiliza cal e fluorita para realizar a dessulfuração, a média do teor de enxofre cai de 0,028 para 0,0215, uma redução de 23,2%;
- quando se utiliza o resíduo de mármore puro, a média do teor de enxofre cai de 0,0285 para 0,026, uma redução de 8,8%; e
- quando se utiliza resíduo de mármore e fluorita, a média do teor de enxofre cai de 0,028 para 0,019, redução de 32,1%.

REFERÊNCIAS

- 1 VARELA, J.J.; PETTER, C.O.; WOTRUBA, H. Product quality improvement of brazilian impure marble. *Minerals Engineering*, p. 355-363, 2006.
- 2 SAMPAIO, João Alves; WELLANKAMP, Franz Tosef; COSTA, Izabel Lacerda Salviano da. Mármore Salviano. *Comunicações Técnicas/CETEM*, Rio de Janeiro, Dez. 2002.
- 3 MOURA, W.A.; GONÇALVES, J.P.; LEITE, R.S. *Utilização do resíduo de corte de mármore e granito em argamassas de revestimento e confecção de lajotas para piso*. Feira de Santana – Bahia, 2002. p. 49-61. Disponível em: <<http://www.uefs.br/sitientibus/tecnologia26/utilizaçãodoresiduodecortedemarmore.pdf>>. Acesso em: 21 dez. 2004.
- 4 CAMPOS, V.F. *Tecnologia de fabricação do aço líquido*. Belo Horizonte: UFMG, 1983. V. 1: Aciaria LD.
- 5 KITAMURA, S.; SATO, N.; OKOHIRA, K. Dephosphorization and desulphurization of hot metal by cao based fluxes containing fe-oxide and mn-oxide as oxidant. *Transactions ISIJ*, v. 28, n. 5, p. 364-71, 1988.
- 6 SLAG atlas. Dusseldorf: Stheisen M.V.H., 1981.