



Tema: Gestão de meio ambiente e recuperação e tratamento de rejeitos

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO E ALUMINATO DE CÁLCIO EM SUBSTITUIÇÃO A CAL E A FLUORITA EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES DE AÇO\*

Felipe Fardin Grillo<sup>1</sup>  
 Jorge Luís Colet<sup>2</sup>  
 José Roberto de Oliveira<sup>3</sup>  
 Jorge Alberto Soares Tenório<sup>4</sup>  
 Denise Croce Romano Espinosa<sup>5</sup>

### Resumo

A cal e a fluorita são os principais componentes das escórias dessulfurantes. Entretanto, a busca por tecnologias consideradas menos poluentes vem tomando espaço neste setor. Dessa maneira, a necessidade de desenvolvimento dos processos faz com que as usinas siderúrgicas busquem melhorias no processo. Neste contexto, 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. Os ensaios foram realizados a 1.600°C e as amostras foram retiradas periodicamente durante 25 minutos afim de se avaliar a dessulfuração ocorrida no metal. 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.

### RESIDUE AND CALCIUM ALUMINATE REPLACED BY LIME AND FLUORSPAR IN SYNTHETIC SLAG AT THE STEEL DESULFURIZATION PROCESS

#### Abstract

Lime and fluorspar are the main components in desulfurizing slags. However, searches for cleaner technologies are taking up space in this sector. Thus, the need for development of processes makes the steel plants seek process improvements. In this context, this work aims to conduct a study on replacing conventional lime per residue of marble and also of fluorite by calcium aluminate. The tests were performed at 1,600°C and samples were removed periodically for 25 minutes in order to evaluate the desulfurization of the metal. The results indicate the feasibility of using waste and calcium aluminate slag for desulfurizing in steel.

**Keywords:** Marble waste; Synthetic slag, Desulfurization.

<sup>1</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico (UFOP), Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup> Professor Doutor do programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal de Educação do Espírito Santo (IFES), Vitória, Brasil.

<sup>4</sup> Professor Titular, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

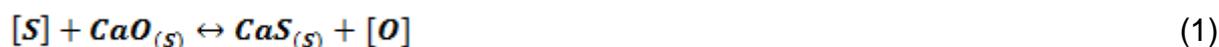
<sup>5</sup> Professor Associado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de aço e a busca por tecnologias consideradas menos poluentes, em especial a dessulfuração por meio de escórias sintéticas, faz com que as empresas modifiquem seu processo visando menores custos de produção e menores impactos ao meio ambiente. A dessulfuração é essencial para a fabricação de aço, o enxofre quase que na totalidade das aplicações do aço é um elemento indesejável na sua composição.

O processo de dessulfuração possui como componentes principais a cal como fundente e a fluorita como fluxante. A cal é uma matéria prima relativamente barata e abundante, mas a fluorita possui restrições ambientais, uma vez que os gases fluoretos que gera são altamente poluidores. Dessa forma, é de interesse das empresas que esse componente seja eliminado da composição das escórias. A dessulfuração ocorre segundo a seguinte reação [1]:



$$\Delta G^{\circ} = 27570 - 9,24 * T \text{ [kcal/mol]} \quad (2)$$

O mármore é definido como sendo uma rocha carbonática [1] e possui em sua composição uma quantidade significativa de cal livre. Neste setor, o Brasil destaca-se como um dos principais produtores de rochas ornamentais no mundo e essa indústria exerce um papel de grande importância na economia do país. Em 2012, teve uma produção bruta de 9,3 milhões de toneladas, que representam 8% da produção mundial, movimentando em torno de US\$ 1,1 bilhão em exportações [1]. Entretanto, a grande produção também implica em grandes quantidades de resíduo gerado, logo, surge a 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% (Erro! Indicador não definido.) de resíduos com o corte das rochas, chega-se a uma quantidade de 510.000 toneladas de resíduos de mármore gerados apenas em 2012, que são plenamente aplicados como matéria prima para a composição de escórias dessulfurantes uma vez possuem em sua composição uma quantidade significativa de cal livre.

Algumas pesquisas nesta área [1-3] estudam a aplicação de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro gusa, porém não há nenhum estudo a respeito da sua aplicação em aço. Dessa forma, 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.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

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.

Os experimentos físicos foram realizados em um forno de resistência elétrica que suporta temperaturas de até 1700°C, com atmosfera inerte de argônio. Para realização dos ensaios, cerca de 1 kg de aço foram fundidos em cadinhos de C-MgO, depois de fundido o aço, uma amostra da composição do metal foi retirada e

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

em seguida a escória na proporção de 10kg/t foi adicionada ao banho. O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 1.



Figura 1. Aparato experimental

As amostras foram retiradas a cada 5 minutos, por meio de amostradores à vácuo, até que se completasse 25 minutos de experimento. Durante os experimentos foi utilizado um volume de 5 NL/min de argônio para manter a atmosfera do forno inerte e evitar a oxidação do banho de aço.

As análises das amostradas colhidas foram realizadas por meio de um espectrômetro de emissão ótica, modelo Foundry Master Pró – Oxford

Antes da realização dos experimentos, as matérias primas utilizadas como componentes das escórias foram caracterizada física, química e morfologicamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das Matérias Primas Utilizadas nos Ensaios

##### 3.1.1 Análise química

As matérias primas para os ensaios foram caracterizadas quimicamente e os resultados obtidos estão contidos na Tabela 1. Para o resíduo de mármore foi feito fluorescência de raios-x e para os outros componentes a composição química foi fornecida pelas empresas que doaram as matérias primas.

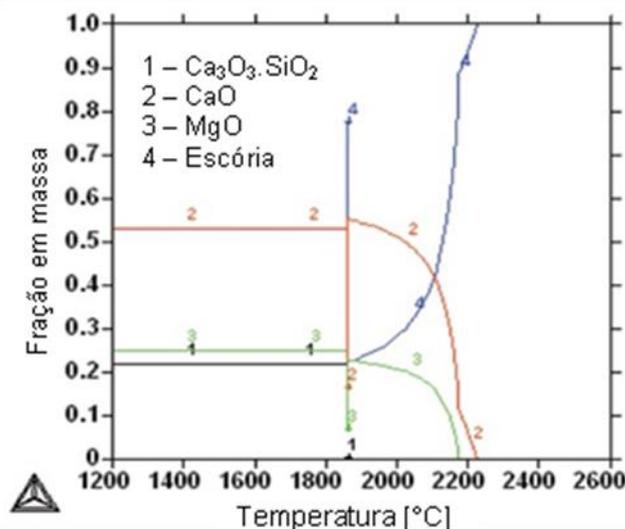
Tabela 1. Resultados das análises químicas das matérias primas.

Elementos	Cal Calcítica	Resíduo Mármore	Resíduo Calcinado	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	1,56	3,33	5,9	-	99	1	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	-	-	-	-	2	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,11	-	99	-	1	-
MnO	-	-	-	-	-	1,2	-
CaF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	99
PF	2,89	42,1	-	-	-	-	-
CaO	92,87	39,6	71,1	-	-	0,8	-
MgO	0,54	14,4	21,9	-	-	94	-

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Observa-se na Tabela 1 que ocorre uma diferença entre a composição do resíduo de mármore in-natura e calcinado. Com a adição do resíduo no banho, ocorre à calcinação dos carbonatos, sendo liberadas 42,1% da massa total do resíduo na forma de gás CO<sub>2</sub>. Para o cálculo da massa de CaO, foi considerado o valor de CaO (39,6%) do resíduo in-natura. Com isso, a massa de CaO e MgO adicionada foi idêntica com as escórias em que não foi adicionado resíduo.

A Figura 2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as fases que serão formadas quando o resíduo de mármore é adicionado nas temperaturas de 1400 até 1600°C.



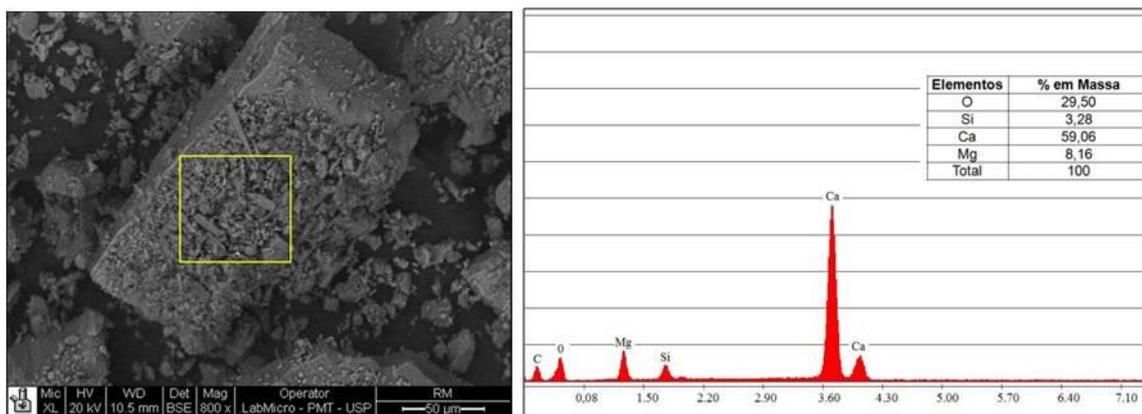
**Figura 2.** Diagrama de fases do sistema do resíduo de mármore gerado pelo THERMOCALC.

Analisando a Figura 2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, observa-se que na temperatura de aproximadamente 1900°C, o resíduo começa o processo de fusão. Se o mesmo fosse adicionado na forma in-natura no banho, apenas fases sólidas estariam presentes.

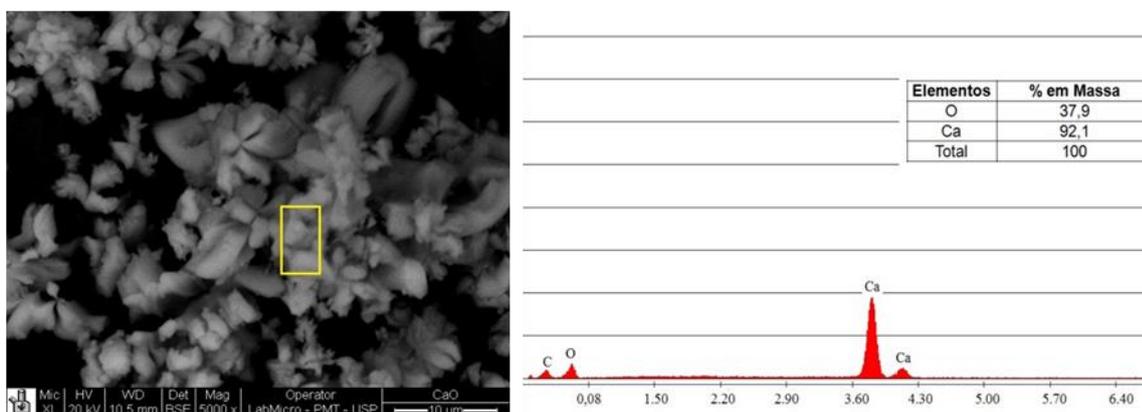
### 3.1.2 Análise microscópica eletrônica de varredura com EDS

Para a análise de MEV e EDS foi utilizado o Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL 30-Philips. As Figuras 3 e 4 apresentam a análise de MEV e EDS do resíduo de mármore e da cal que foram utilizados para formular as escórias sintéticas dessulfurantes.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 3.** Imagem de elétrons retroespalhados obtida em Microscópio eletrônico de varredura do resíduo de mármore e análise de micro-regiões por dispersão de energia (EDS) da região em destaque. Analisando a Figura 3 observa-se uma morfologia angular e textura rugosa, além de linhas de clivagem. Outros autores [1,2] também encontraram essas morfologias para o resíduo de mármore. A Figura 4 apresenta a morfologia do CaO utilizado nas escórias.



**Figura 4.** Imagem de elétrons retroespalhados obtida em Microscópio eletrônico de varredura do CaO e análise de micro-regiões por dispersão de energia(EDS) da região em destaque.

Analisando a Figura 4, observa-se que o resíduo de mármore possui diâmetro de partícula superior ao da cal. Este fato comprova os resultados da análise de área superficial pelo método BET. Ou seja, menor diâmetro de partícula do material, maior sua área superficial. Além disso, as análises de EDS qualitativas confirmam a presença dos elementos encontrados na análise química. Estes resultados estão coerentes aos encontrados por Mansur [2].

### 3.1.3 Análise granulométrica e área superficial pelo método de BET

A Figura 5 apresenta a distribuição granulométrica do resíduo de mármore realizado pelo Equipamento Malvern - Mastersizer. Este equipamento utiliza a difração a laser para medir o diâmetro das partículas.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

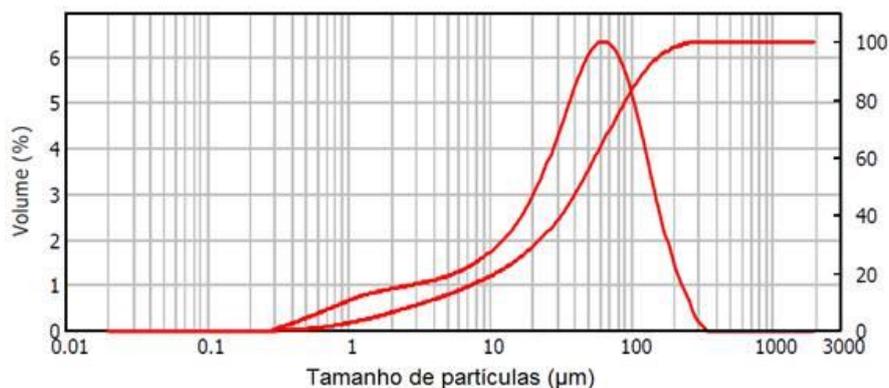


Figura 5. Distribuição granulométrica do resíduo de mármore.

Analisando a Figura 5, observa-se que aproximadamente 90% das partículas estão abaixo de 100µm.

A análise de área superficial foi realizada pelo método de BET no equipamento modelo ASAP 2020. O resíduo de mármore apresentou 0,2406 m<sup>2</sup>/g de área superficial, por outro lado, a cal utilizada apresentou 1,5183 m<sup>2</sup>/g de área superficial. Estes resultados mostram que a cal possui uma área superficial maior, o que pode ser um indicativo de que escórias formuladas com a cal possuem melhor reatividade do que as formuladas com o resíduo de mármore. Entretanto, não significa que possuem melhor poder dessulfurante.

### 3.2 Composição Química da Escória Utilizada nos Experimentos

A Tabela 2 e a Figura 6 contém respectivamente a composição química das escórias utilizadas nos experimentos e o equilíbrio termodinâmico calculado no software THERMOCALC.

Tabela 2. Composição das escórias utilizadas nos experimentos .

Componente	Ensaio 1 SRM	Ensaio 2 SRM	Ensaio 1 RM	Ensaio 2 RM
CaO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92,4	92,5	76,7	77,7
MgO	5,9	5,9	18,9	18,1
SiO <sub>2</sub>	1,1	1,1	4,4	4,2
Outros	0,6	0,5	-	-

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

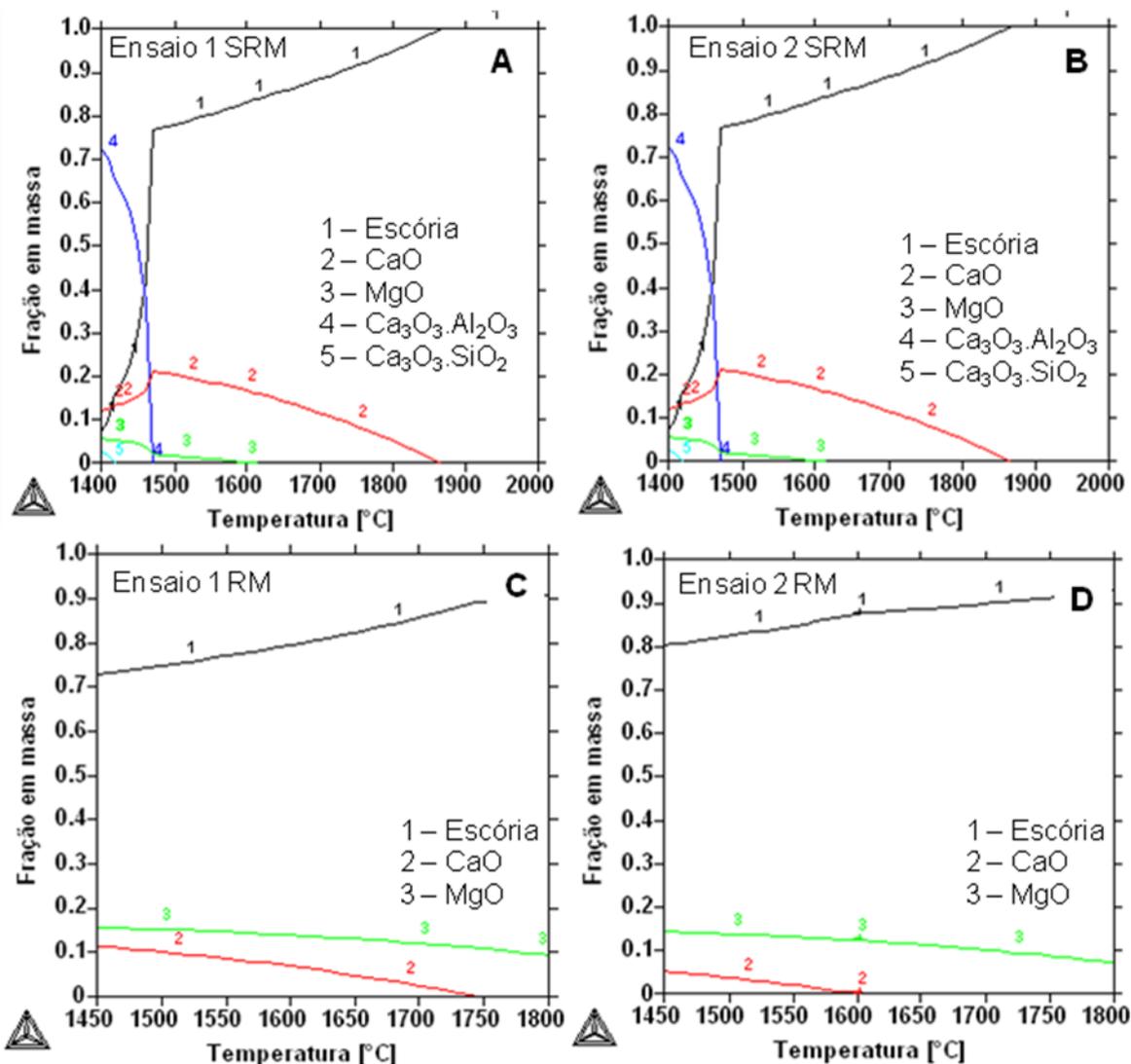


Figura 6. Equilíbrio termodinâmico das escórias dos experimentos calculadas pelo THERMOCALC.

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

Componente/ Fase	1 SRM (A)	2 SRM (B)	1 RM (C)	2 RM (D)
Fase líquida (Escória)	83,1%	92,2%	79,4%	87,5%
Fração em massa da fase líquida	CaO	0,57	0,56	0,57
	MgO	0,07	0,06	0,06
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,36	0,31
	SiO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,06
Fases Sólidas	16,9%	7,8%	20,6%	12,5%
	CaO	16,7%	7,8%	6,7%
	MgO	0,2%	0,0%	13,8%
			12,4%	

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

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.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Analisando as curvas de equilíbrio da Figura 6C e D observa-se que a temperatura de fusão dessas escórias produzidas com resíduo de mármore superiores as da Figura 6 A e B, com a coexistência de duas fases solidas CaO e MgO.

### 3.3 Resultados dos Ensaiois

#### 3.3.1 Quantidade de enxofre retirado do aço durante os ensaios

A Figura 7 apresenta a dessulfuração obtida nos ensaios realizados com e sem resíduo de mármore na composição das escórias adicionadas.

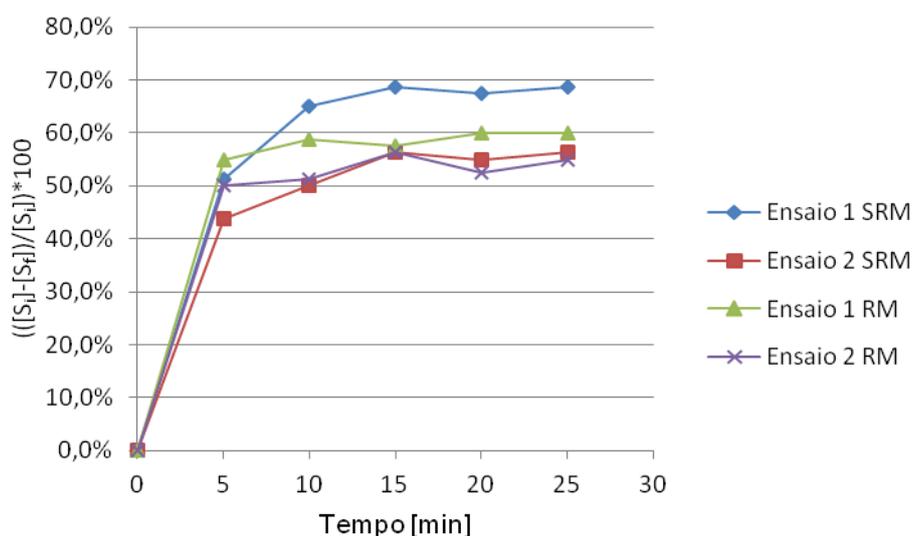


Figura 7. Variação do teor de enxofre no aço durante os experimentos.

Analisando as curvas da Figura 7, observa-se que o experimento que apresentou a melhor dessulfuração foi o Ensaio 1 SRM. 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 apresentaram uma boa dessulfuração, 60% para o ensaio 1 RM e 55% para o ensaio 2 RM, 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.

Outra vantagem da utilização do resíduo se dá pelo fato de possuir em média 15% de MgO. Contribuindo assim na diminuição do desgaste do refratário do reator e por consequência o aumento do seu tempo de operação sem manutenções.

Realizando uma correlação entre a Tabela 3 e a Figura 7, observa-se que as escórias que possuem maior teor de fase líquida (2 SRM e 2 RM) não foram as escórias que apresentaram a maior dessulfuração. Este resultado parece ser contraditório, uma vez que, a maior fração de fase líquida favorece o transporte de massa contribuindo para uma melhor dessulfuração. Todavia, ao calcular as viscosidades das escórias, com software FACTSAGE, observou-se que as escórias que apresentaram a menor viscosidade, portanto, a melhor fluidez foram as escórias 1 SRM e 1RM, 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.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

### 3.3.2 Análise microscópica eletrônica de varredura com EDS das escórias obtidas nos experimentos

Na Figura 8, é apresentado o MEV e o EDS da escória obtida no ensaio, identificado no trabalho por Ensaio 1 SRM.

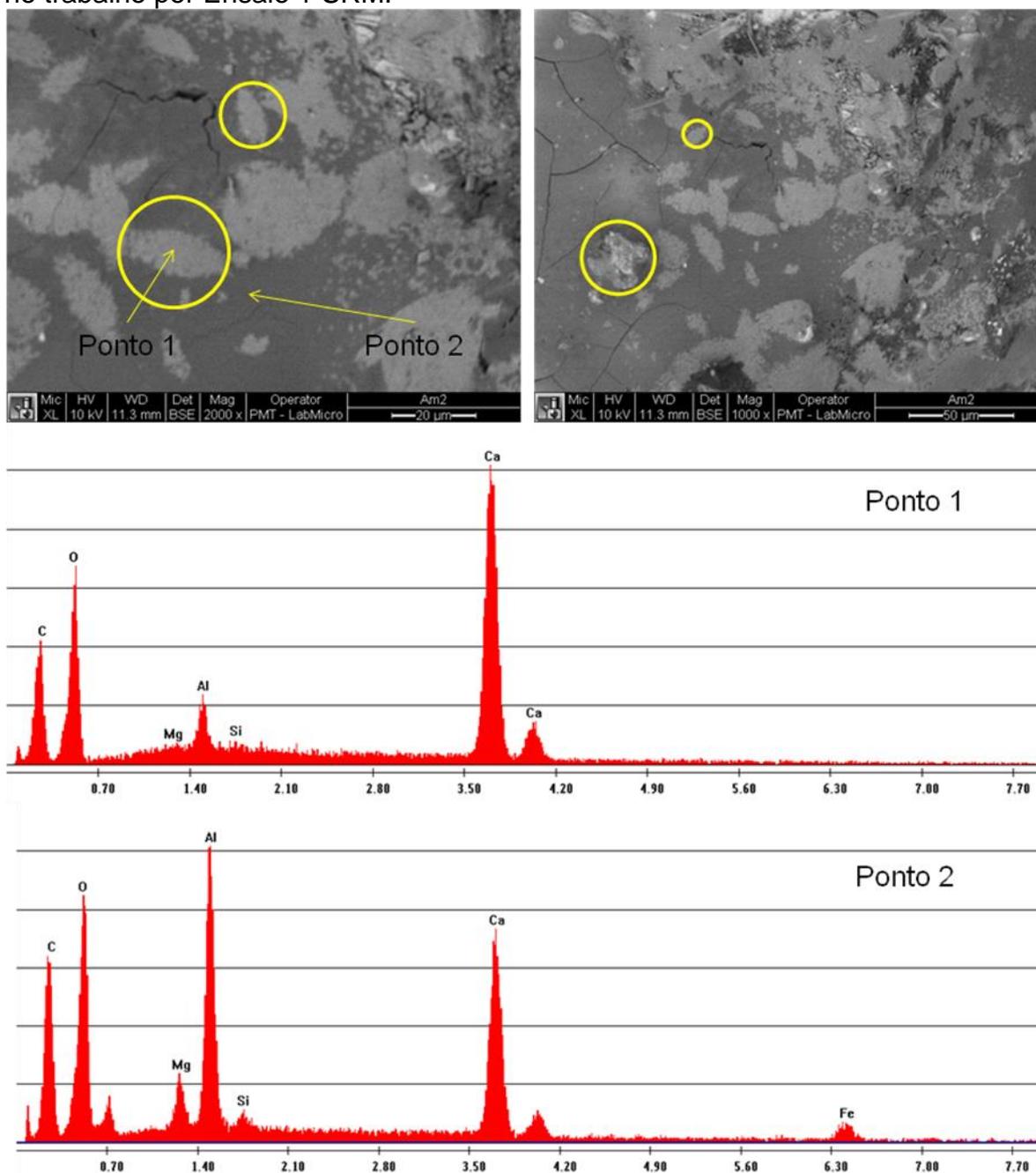


Figura 8: MEV e EDS da escória obtida no Ensaio 1 SEM

Analisando o ponto 1 da Figura 8 observa-se uma morfologia arredondada de diferentes tamanhos. O EDS deste ponto identificou que coexistem Ca, Al e Si na mesma fase e em sua maioria o Ca devido a sua maior concentração na escória. Já no Ponto 2, observa-se uma maior concentração de Al e Ca, o que possivelmente indica a formação do composto sólido  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . A formação deste composto, de acordo com Niedringhaus e Fruehan [1], prejudica a dessulfuração.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Na Figura 9, é apresentado o MEV e o EDS da escória obtida no ensaio, identificado no trabalho por Ensaio 2 RM.

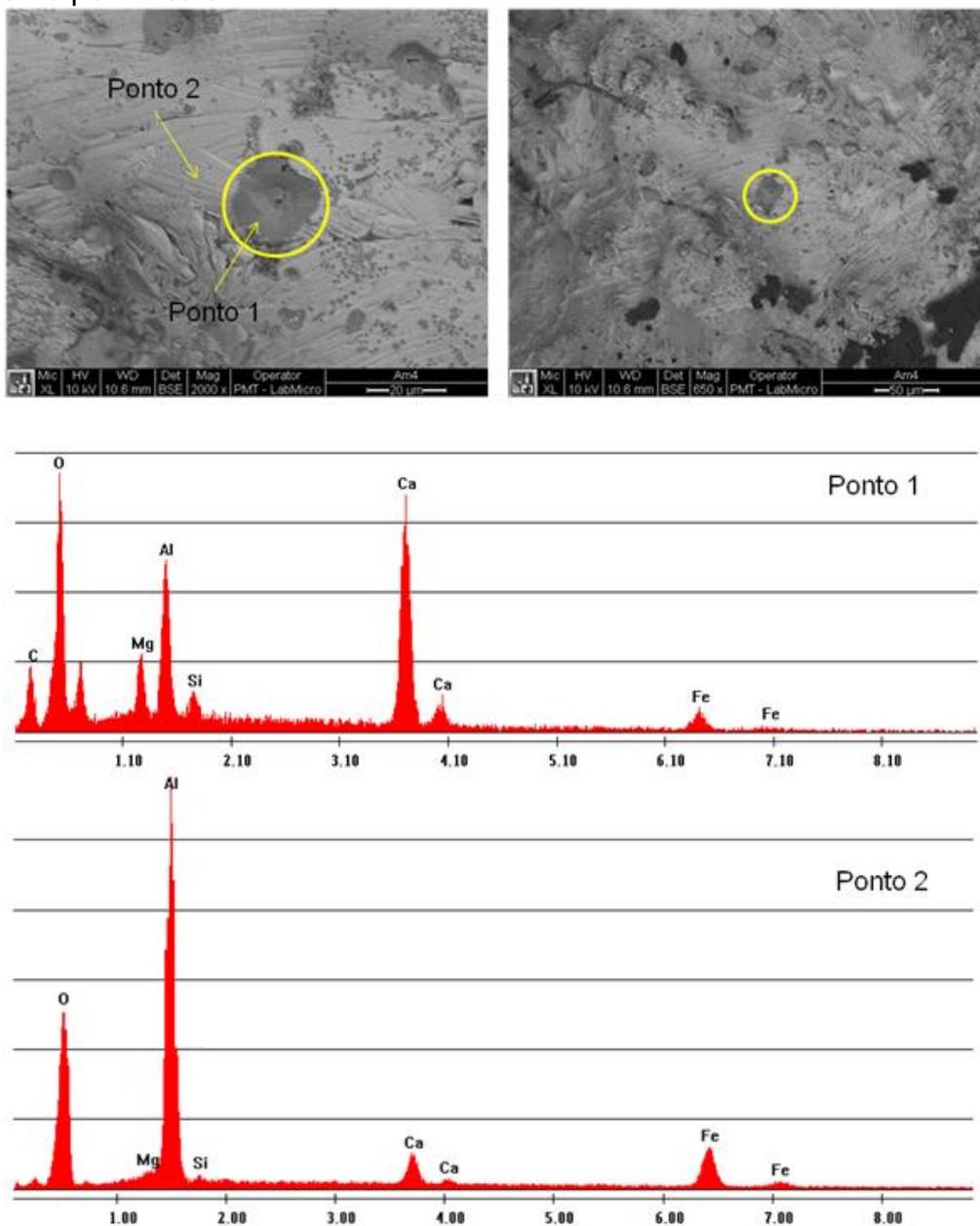


Figura 9: MEV e EDS da escória obtida no Ensaio 2 RM

Analisando a Figura 9, observa-se uma morfologia similar a da Figura 8, com presença de partículas arredondadas e predominância de duas fases. A identificada como Ponto 1 coexistem os elementos Ca Mg Al e Si, com predominância do Ca. A presença de Mg e Si é devido ao resíduo de mármore que possui esses elementos em sua composição.

No caso do resíduo, como possui certa quantidade de Si, pode ter ocorrido a formação de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  podendo assim, prejudicar a dessulfuração.

#### 4 CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho podemos concluir que:

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1. A análise química do resíduo de mármore apresentou a presença de 39% de CaO. Este óxido é o principal agente dessulfurante.
2. A caracterização do resíduo de mármore mostrou diâmetro das partículas superior a cal convencional, além de uma área superficial menor.
3. As escórias com maior fração de fase líquida apresentaram menor porcentagem de dessulfuração. Por outro lado, a viscosidade dessas escórias foi superiores as demais, contribuindo assim, para o menor grau de dessulfuração.
4. 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.
5. 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.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

## REFERÊNCIAS

- 1 Turkdogan ET. Fundamentals of Steelmaking. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1996. 331p.
- 2 Chiodi Filho C. Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento. Disponível em: < [http://issuu.com/abirochas/docs/aspectos\\_interesse](http://issuu.com/abirochas/docs/aspectos_interesse)>. Acesso em 18/02/2014.
- 3 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, 2013.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 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, Ouro Preto, 2013; 66(4), 461-465.
- 2 Aguiar FN, Grillo FF, Tenório JAS, Oliveira JR. Hot metal desulfurization by marble waste and fluorspar. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2012; 65(2), 233-239.
- 3 Aguiar FN, Rosário RS, Tenório JAS, Oliveira, JR. Utilização de caulim e resíduo de mármore na dessulfuração de ferro-gusa. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, 2011; 8(1): 37-43.
- 4 Aguiar FN. Utilização de misturas dessulfurantes à base de resíduo proveniente do corte de mármore. 2011, 115p. Dissertação de Mestrado, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2011.
- 5 Mansur A, Mansur H. Caracterização de matérias-primas utilizadas na produção de concreto celular. In: congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais (cbecimat), 17, 2006, Foz do Iguaçu – RS.
- 6 Niedringhaus JC, Fruehan RJ. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF<sub>2</sub> desulfurization of carbon-saturated iron. Metallurgical Transactions B, 1987; 19(2): 261-8.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



---

*\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*