

# VALORIZAÇÃO DA LAMA DE CAL NO SETOR SIDERÚRGICO\*

Daniel dos Santos Silva<sup>1</sup>  
Jorge Luís Colet<sup>2</sup>  
Eduardo Junca<sup>3</sup>  
Felipe Fardin Grillo<sup>4</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>5</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>6</sup>

## Resumo

Os processos industriais geram resíduos sólidos dos mais variados tipos. No setor de papel e celulose um resíduo que se destaca é a lama de cal, que é composto em sua maior parte por carbonato de cálcio. Este carbonato pode ser utilizado como uma fonte de cal para a dessulfuração de ferro gusa. Resultando, portanto, em uma destinação inovadora e ambientalmente vantajosa. Assim, o objetivo deste trabalho é investigar o uso da lama de cal no processo de dessulfuração visando a valorização do resíduo. Para isso, o resíduo foi caracterizado por meio de fluorescência de raios-x(EDXRF). Foram formuladas misturas dessulfurantes contendo 7% e 9% de fluorita na composição e lama de cal. Os testes foram realizados nas temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C. O software *Thermo-calc* foi utilizado para quantificar as fases líquidas e sólidas das misturas dessulfurantes. Para avaliar a dessulfuração do ferro gusa, alíquotas do banho foram retiradas nos tempos de 3, 6, 12 e 24 minutos após a adição da mistura dessulfurante no banho fundido. Os resultados indicam que a lama de cal apresentou um teor de CaO de 55,12% e perda ao fogo de 42,8%. A mistura contendo lama de cal e 9% de fluorita apresentou uma eficiência de dessulfuração de 88% na temperatura de 1550°C indicando que a lama de cal pode ser aplicada como agente dessulfurante do ferro gusa.

**Palavras-chave:** dessulfuração; resíduo; lama de cal; ferro-gusa.

## LIME MUD WASTE VALORIZATION IN THE STEEL INDUSTRY

### Abstract

The industrial process generates different types of solid waste. In the paper and cellulose sector, a residue that stands out is lime mud, composed majority by calcium carbonate. This carbonate could be used as lime source in the desulfurization process of hot metal, resulting in an innovative and environmentally beneficial destination to the residue. Then, the objective of this work is to explore the use of lime mud in the hot metal desulfurization process aiming the residue valorization. For that, the residue was characterized by x-ray fluorescence (EDXRF). It was formulated mixtures with lime mud and 7% and 9% of fluorspar. The experiments were conducted at temperatures of 1450°C, 1500°C and 1550°C. Thermo-calc software was used to quantify the proportion of liquid and solid phases in the mixtures. In order to evaluate the hot metal desulfurization, aliquots were taken at times of 3, 6, 12 and 24 minutes after the addition of the desulfurizing mixture in the bath. The results showed that the lime mud has 55,12% of CaO and 42,8% of loss on ignition. The greatest efficient reached was 88% corresponding to the mixture containing 9% of fluorspar at 1550°C. These results indicate that lime mud may be applied as a hot metal desulfurizing agent.

**Keywords:** desulfurization; residue; lime mud; hot metal.

<sup>1</sup> *Tecnólogo em Mecânica: Processos de Soldagem. Mestrando no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica USP. São Paulo, SP. Brasil*

<sup>2</sup> *Eng. Metalurgista, Mestre em Ciências, Doutorando Escola Politécnica USP. São Paulo, SP. Brasil*

<sup>3</sup> *Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNESC. Criciúma, SC. Brasil*

<sup>4</sup> *Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. Instituto Federal de Educação do Espírito Santo, Vitória, ES. Brasil*

<sup>5</sup> *Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. Instituto Federal de Educação do Espírito Santo, Vitória, ES. Brasil*

<sup>6</sup> *Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP. Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos industriais geram diversos tipos de resíduos. Estes materiais precisam ser descartados, gerando passivos ambientais para as indústrias. No setor de papel e celulose são geradas lamas primárias e sólidos alcalinos como *grits*, *dregs* e lama de cal <sup>(1,2)</sup>. Em 2016, segundo dados da IBA <sup>(3)</sup>, a indústria brasileira produziu 18,8 milhões de toneladas de celulose e 10,3 milhões de toneladas de papel. Estima-se que são gerados até 700mil toneladas de lama de cal e cinzas de caldeira por ano no Brasil, o que representa 5% do total de resíduos gerados nessa indústria <sup>(3)</sup>.

A lama de cal é um resíduo de coloração branca proveniente da indústria de papel e celulose, formado durante a operação de caustificação do licor verde no processo Kraft <sup>(4)</sup>. Possui em sua composição carbonato de cálcio, com isso, é normalmente utilizada como corretivo de solos <sup>(5)</sup> e também como aditivos em materiais cimentícios <sup>(6,7)</sup>. Entretanto, nem todo resíduo gerado é utilizado como matéria prima em outro processo. Dessa forma, uma aplicação alternativa para este material seria a indústria siderúrgica, como agente dessulfurante para o ferro gusa.

A indústria siderúrgica atualmente possui uma demanda crescente por aços com menores teores de enxofre. Logo há a necessidade de desenvolver processos mais eficientes e que utilizem matérias primas alternativas aos materiais habituais, gerando uma integração entre diferentes ramos industriais e uma visão de sustentabilidade a partir da valorização de um resíduo como matéria prima para outro processo produtivo.

O enxofre contido no ferro-gusa é procedente, principalmente do coque, sendo uma parcela também proveniente no minério de ferro <sup>(8)</sup>. Ele é removido do banho metálico por meio de escórias básicas contendo CaO como agente dessulfurante, segundo a Equação 1<sup>(9)</sup>. Além disso, o enxofre é considerado um elemento prejudicial para o aço na maioria das aplicações por afetar a ductilidade, conformabilidade e a sua tenacidade<sup>(10)</sup>.



A remoção do enxofre no ferro gusa é promovida pelo ambiente redutor do alto forno principalmente pelo baixo teor de oxigênio dissolvido quando vazado em carros torpedo ou painéis de transferência <sup>(8)</sup>.

Assim sendo, levando em conta as características da lama de cal e a quantidade de resíduo gerado pela indústria de papel e celulose, este trabalho tem por objetivo avaliar o emprego do resíduo de lama de cal no processo de dessulfuração de ferro gusa a fim de obter novas rotas para a valorização deste resíduo.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Caracterização da lama de cal

A composição química da lama de cal foi realizada por fluorescência de raios-X (EDXRF) utilizando um equipamento PANalyticalEpsilon 3XL.

A perda de massa do material referente à decomposição dos carbonatos foi realizada em uma mufla JUNG modelo LF00612 na temperatura de 1000°C e tempo de permanência de 90 minutos.

## 2.2 Testes de dessulfuração

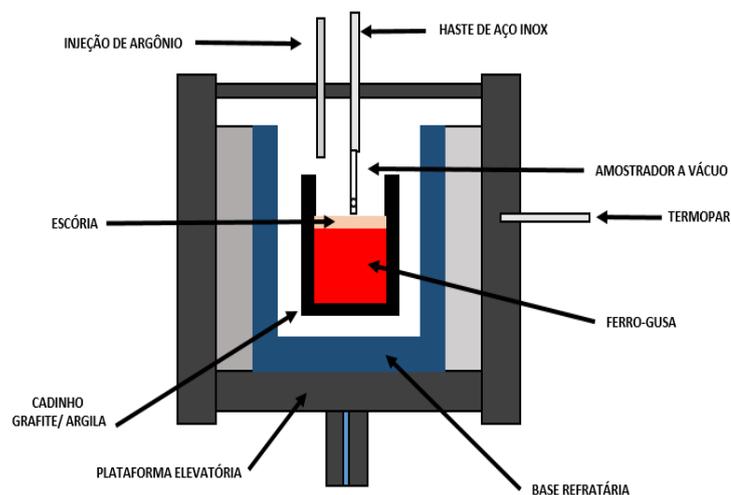
Para investigar o uso da lama de cal como dessulfurante de ferro gusa, foram elaboradas misturas contendo lama de cal e fluorita, conforme demonstrado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Misturas dessulfurantes formuladas a base de resíduo e fluorita.

Mistura	Ferro-Gusa(g)	Resíduo(g)	CaF <sub>2</sub> (g)	Temperatura(°C)
RF091450	509,88	16,39	0,97	1450
RF091500	502,2	16,14	0,97	1500
RF091550	513,4	16,5	0,97	1550
RF071450	507,18	16,67	0,73	1450
RF071500	512,2	16,84	0,74	1500
RF071550	509,25	16,74	0,73	1550

A letra R significa que a mistura continha o resíduo de lama de cal e a letra F que a mistura continha fluorita. Os números definem a quantidade de fluorita adicionada a mistura em porcentagem. Os quatro últimos números indicam as temperaturas em que os testes de dessulfuração foram realizados.

Para realização dos experimentos de dessulfuração, o ferro gusa foi pesado e adicionado em um cadinho de grafite/argila, sendo, na sequência, encaminhado para um forno IntiMaitec FE1700 de resistências elétricas de dissiliceto de molibdênio para a fusão. Foi utilizada uma atmosfera inerte de argônio com uma vazão de 6NL/min com objetivo de evitar a oxidação do banho, e não comprometer a reação de dessulfuração. O aparato instrumental pode ser visto na Figura 1.



**Figura 1:** Esquema do aparato experimental utilizado para o ensaio de refino (dessulfuração) do ferro gusa no forno de resistência elétrica em atmosfera inerte de argônio.

Uma vez atingida a temperatura dos experimentos e verificada a completa fusão do ferro gusa, uma amostra inicial foi retirada com o auxílio de um amostrador a vácuo. Na sequência, a mistura dessulfurante foi adicionada no topo do banho e a contagem do tempo de experimento foi iniciada. As amostras foram retiradas nos

tempos de 3,6,12 e 24 minutos. Os ensaios foram realizados sem agitação. Após o término destes, os teores de enxofre presentes nas amostras foram analisados em um espectrômetro de infravermelho ELTRACS-2000.

### 2.3 Simulação termodinâmicas computacionais

Esta etapa foi realizada com o *software* Thermo-Calc, utilizando o banco de dados *slag 3* e teve como objetivo determinar as frações de fase líquida e sólida das misturas dessulfurantes formadas durante os testes de dessulfuração.

### 2.4 Cálculo de eficiência dessulfurante

Para a elaboração da eficiência de dessulfuração foi utilizada a Equação 2.

$$\text{Eficiência(\%)} = \left( \frac{([\%S_i] - [\%S_f])}{[\%S_i]} \times 100 \right) \quad (2)$$

Onde: Eficiência será abreviada para  $\eta$  (%);  
[%S<sub>i</sub>] é a concentração de enxofre inicial; e  
[%S<sub>f</sub>] é a concentração final de enxofre

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análise Química do resíduo lama de cal.

A Tabela 2 mostra a composição química do resíduo de lama de cal caracterizada por meio de fluorescência de raios-X.

**Tabela 2:** Análise química do resíduo lama de cal utilizada nos testes de dessulfuração de ferro gusa.

Componente	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	PF	Outros
% em Massa	55,12	0,7	0,27	42,88	1,03

Nota-se que o resíduo apresentou um teor de CaO de 55,12%. Além disso, foi obtida uma perda ao fogo de 42,88%. Valores similares de CaO e perda ao fogo foram encontrados por outros autores<sup>(11,12)</sup>. A perda de massa foi devido a decomposição térmica da calcita (CaCO<sub>3</sub>) que tem como resultado a formação de (CaO) e a liberação de (CO<sub>2</sub>).

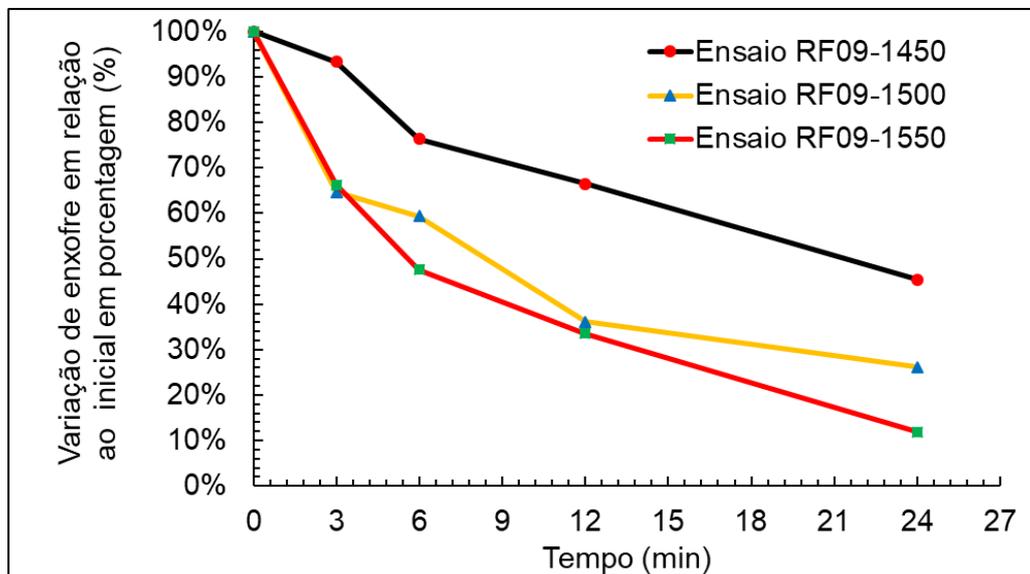
### 3.3 Testes de dessulfuração

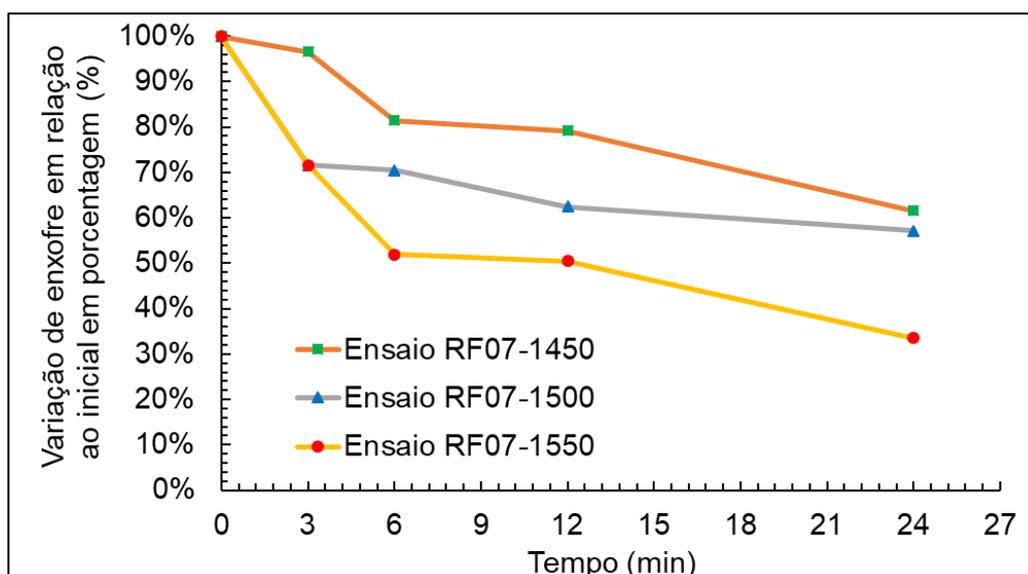
A Tabela 3 demonstra a variação do teor de enxofre em função do tempo e a eficiência de dessulfuração para cada experimento.

**Tabela 3:** Variação do teor de enxofre no ferro-gusa e rendimento do processo de dessulfuração.

Misturas	% Enxofre					Rendimento
	Inicial	3min	6min	12min	24min	$\eta$ (%)
<b>RF091450</b>	0,0346	0,0323	0,0264	0,023	0,0157	54,6
<b>RF091500</b>	0,0224	0,0145	0,0133	0,0089	0,0037	83,1
<b>RF091550</b>	0,0492	0,0326	0,0234	0,0165	0,0058	88,0
<b>RF071450</b>	0,0491	0,0474	0,04	0,0389	0,0302	38,5
<b>RF071500</b>	0,0338	0,0242	0,0238	0,0211	0,0193	42,8
<b>RF071550</b>	0,0285	0,0204	0,0148	0,0144	0,0095	66,5

Para melhor avaliação do comportamento dos ensaios, foram elaboradas curvas de variação do enxofre em função do tempo e em relação à variação de temperatura de cada experimento, como podem ser observadas nas Figuras 2 e 3.

**Figura 2:** Curvas de dessulfuração de variação do teor de enxofre durante o experimento em relação ao teor inicial em porcentagem para misturas com 9% de  $\text{CaF}_2$ .



**Figura 3:** Curvas de dessulfuração de variação do teor de enxofre durante o experimento em relação ao teor inicial em porcentagem para as misturas com 7% de CaF<sub>2</sub>

Observa-se que a melhor mistura dessulfurante foi a RF09-1550, pois apresentou uma eficiência de dessulfuração de 88%. Entretanto, a mistura RF07-1450, apresentou o pior desempenho na dessulfuração, com uma eficiência de 38%.

O aumento do teor de fluorita na composição das misturas aumentou a eficiência de dessulfuração como esperado. Isso ocorreu porque a fluorita agiu como um fluidificante da escória, aumentando a parcela de fase líquida e proporcionando melhores condições de mobilidade dos componentes da escória, ou seja, facilitando o contato da cal com o enxofre dissolvido no banho metálico. Por consequência, favorece a reação de dessulfuração, como citado nos estudos de Niedringhaus Fruehan (1988)<sup>(13)</sup>.

Pode-se observar também que o aumento da temperatura dos experimentos favoreceu para uma melhor eficiência de dessulfuração. Os resultados também demonstraram que o aumento da temperatura também melhorou a eficiência de dessulfuração. Nas misturas contendo 9% de fluorita, o aumento de 1450°C para 1550°C apresentou um aumento na eficiência de dessulfuração de 54,63% para 88%, respectivamente. Tais resultados já eram esperados visto que a reação de dessulfuração é uma reação endotérmica, logo, favorecida pelo aumento da temperatura<sup>(14)</sup>.

Em adição, a Tabela 4 mostra os conteúdos de fases líquidas formadas durante os testes de dessulfuração, que comprovam que as misturas contendo 9% de fluorita formaram maiores frações de fase líquida (21,8%).

**Tabela 4:** Porcentagens de fases líquidas e sólidas obtidas por simulação no software Thermo-Calc.

Mistura	Fase Líquida	Fase Sólida	$\eta$ (%)
<b>RF091450</b>	20,1%	79,9%	54,6%
<b>RF091500</b>	21,4%	78,6%	83,0%
<b>RF091550</b>	21,8%	78,1%	88,0%
<b>RF071450</b>	17,9%	82,1%	66,5%
<b>RF071500</b>	18,3%	81,7%	42,8%
<b>RF071550</b>	18,7%	81,3%	38,5%

Em seus estudos os autores<sup>(13)</sup> observaram que uma mistura contendo 5% de fluorita a 1450°C observaram 20% de fase líquida. Neste trabalho, as misturas contendo resíduo de lama de cal na temperatura de 1450°C com 7% e 9% de fluorita obtiveram frações de fase líquida de 17,9% e 20,1%, respectivamente.

#### 4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode ser observado que o resíduo lama de cal apresentou 55,12% de CaO em sua composição, além de uma perda ao fogo de 42,88%. Em termos de eficiência de dessulfuração, a mistura contendo 9% de fluorita e na temperatura de 1550°C apresentou uma eficiência de dessulfuração de 88%. Concluiu-se também que esta mistura apresentou um maior conteúdo de fase líquida, o que facilitou o transporte de massa do enxofre na escória. Dessa forma, a utilização da lama de cal apresenta um potencial para ser utilizada nas indústrias siderúrgicas como agente dessulfurante de ferro gusa.

#### REFERÊNCIAS

- 1 WOLFF, E. O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de lama vermelha. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. 183p. 2008.
- 2 RODRIGUES, C. M. Efeito da aplicação de resíduo da indústria de papel e celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do *Pinus taeda* L. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Curitiba – PR, Universidade Federal do Paraná 109p. 2004.
- 3 Indústria Brasileira de Árvores. IBA. Relatório anual 2017. Acesso em: 14 de junho de 2019. Disponível em: [http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2017.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf).
- 4 EMUNDS, R. L. Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose. Dissertação – Mestrado. UNICAMP. Sistemas de processos químicos e informática. Campinas – SP. 77p. 2010.
- 5 BOGNOLA, I. A.; MAIA, C.; ANDRADE, G. Avaliação da lama de cal como material corretivo de solo. Workshop sul-americano sobre usos alternativos de resíduos de origem florestal e urbana. EMBRAPA-Florestas, 1997, Curitiba – PR.
- 6 CERNEC, F.; ZULE, J.; MOZE, A.; IVANUS, A. Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. *Waste management & research*, 2005: 23: 106–112.
- 7 GARCÍA, R.; VILLA, R.; VEGAS I.; FRÍAS, M.; ROJAS, M. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*. v. 22, p. 1484–1490, 2008
- 8 CAMPOS, V.F. Tecnologia de fabricação do aço líquido. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. 259p.

- 9 OETERS, F. Metallurgy of Steelmaking. Berlin: Stahlelsen, 512p.1994.
- 10 TURKDOGAN ET. Fundamentals of Steelmaking. 1. ed. London: The Institute of Materials, 331p.1996.
- 11 OLIVEIRA, H. A., CUNHA, E. S., GIBO, R. M., BRESSIANI, J. C. Aproveitamento de resíduo do Processo de fabricação de papel em massas de revestimento tipo semi grés. 32° Congresso anual de celulose e papel. São Paulo - SP (1999).
- 12 SIMÃO, L. Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Criciúma – SC. 100p. 2016.
- 13 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF<sub>2</sub> desulfurization of carbon-saturated iron. Metallurgical Transactions B. v. 19B, p. 261-268, 1988.
- 14 OHYA, T.; KODAMA, F.; MATSUNAGA, H.; MOTOYOSHI, M.; HIGASHIGUCHI, M. Desulfurization of hot metal with bunt lime. Steelmaking Proceedings, v.60, p.345-55,1977.