

Caracterização do resíduo de mármore como componente de escórias dessulfurantes para aço

Coleti, J. L. (1); Grillo, F. F. (1); De Oliveira, J. R. (2); Tenório, J. A. S. (1)
(1) USP; (2) IFES

O mercado atual do aço exige das usinas cada vez mais qualidade dos seus produtos, isso faz com que as empresas necessitem aperfeiçoar o seu processo em busca de redução dos custos. Desta forma, o resíduo de mármore rico em cal na forma de carbonato de cálcio e magnésio, matérias primas das escórias de refino de aço, foi caracterizado com objetivo de substituir a cal usualmente utilizada. Com isso, pode-se reduzir o custo e o volume de resíduo gerado pela indústria de rochas ornamentais. Os seguintes métodos foram aplicados para se avaliar essa potencialidade: MEV com EDS acoplado, difração de raios-x, fluorescência de raios-x (EDX) e termogravimetria (TG), além de análise da área superficial pelo método BET e granulométrica por meio de dispersão a laser. Os resultados indicaram a viabilidade do resíduo como matéria prima na composição de escórias dessulfurantes.

Palavras-chave: caracterização, dessulfuração, resíduo de mármore.

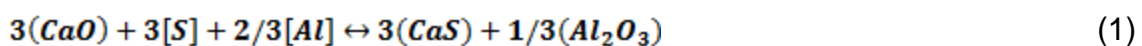
INTRODUÇÃO

A transformação de resíduos em matéria prima para outros processos vem se tornando cada vez mais comum^(1,2,3), esta aplicação elimina o passivo ambiental de seu descarte em aterros e diminui o consumo da matéria prima tradicional do processo em questão. Neste caso, a intenção é introduzir o resíduo gerado no corte e desdobramento de mármore e aplicá-lo na indústria siderúrgica na forma de escórias sintéticas dessulfurantes. Este resíduo possui uma quantidade significativa de cal em sua composição e esta mesma cal é o principal agente dessulfurante das escórias habitualmente empregadas no processo siderúrgico.

A indústria de rochas ornamentais no Brasil representa cerca de 8% da produção mundial com 10,6 milhões de toneladas⁽⁴⁾ e tem o estado do Espírito Santo como principal produtor nacional e o estado de São Paulo como principal consumidor.

Aliado a isto o setor siderúrgico nacional vive um momento de redução de custos e a necessidade de investimento em pesquisas para desenvolvimento de processos. Desta forma, este trabalho é de suma importância para o setor metalúrgico e também para a área ambiental.

A cal é o principal agente dessulfurante do aço, esta etapa é baseada termodinamicamente na formação de um sulfeto estável em detrimento do óxido adicionado⁽⁵⁾, utiliza-se a cal pois é um composto abundante e barato, além de, formar um sulfeto extremamente estável, o que viabiliza o processo, a reação (1) exemplifica o processo⁽⁶⁾. O alumínio é adicionado junto a escória para que o metal seja desoxidado.



$$\Delta G^0 = -319734 + 112,91 * T \text{ [J/mol]} \quad (2)$$

O consumo de escorificantes estimado por tonelada de aço é de 10kg/t para tratamento em panela, com isto, a partir do total de aço produzido no Brasil,

que no ano de 2013 foi de 34,18 milhões de toneladas⁽⁷⁾, obtém-se aproximadamente 400.00 toneladas de escorificantes necessário para esta etapa. Com a utilização do resíduo em substituição à cal, é possível praticamente eliminar o consumo de cal nesta etapa de produção do aço, pois somente no ano de 2012 foram geradas cerca de 510.000 toneladas⁽⁸⁾, de resíduo de mármore. Este resíduo possui uma variabilidade de composição, o que necessitaria uma etapa de mistura, para que a indústria siderúrgica seja sempre atendida com uma composição constante.

MATERIAIS E MÉTODO

O resíduo utilizado para os experimentos foi obtido junto a uma empresa de mineração de mármore do estado do Espírito Santo, que utiliza fio diamantado para cortar os blocos de mármore.

Para avaliar a viabilidade da aplicação do resíduo foram realizados diversos ensaios laboratoriais, que são:

- Análise granulométrica pelo método de dispersão a laser.
- Analisador de área superficial pelo BET
- Microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado (MEV/EDS)
- Difração de raios-x (DRX)
- Análise termogravimétrica (Tg)
- Fluorescência de raios-x (EDX)

Todos os experimentos foram realizados no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise granulométrica do resíduo de mármore foi realizada no Malvern – Mastersizer 2000, que utiliza a dispersão a laser para determinar a granulometria da amostra e água como dispersante. A título de comparação também foi realizado um ensaio para a cal.

A Figura 1 apresenta os valores da granulometria obtida no ensaio. É possível observar que o resíduo de mármore apresenta uma granulometria mais grosseira comparativamente a cal, o que também é ilustrado na Tabela 1 com os passantes acumulados.

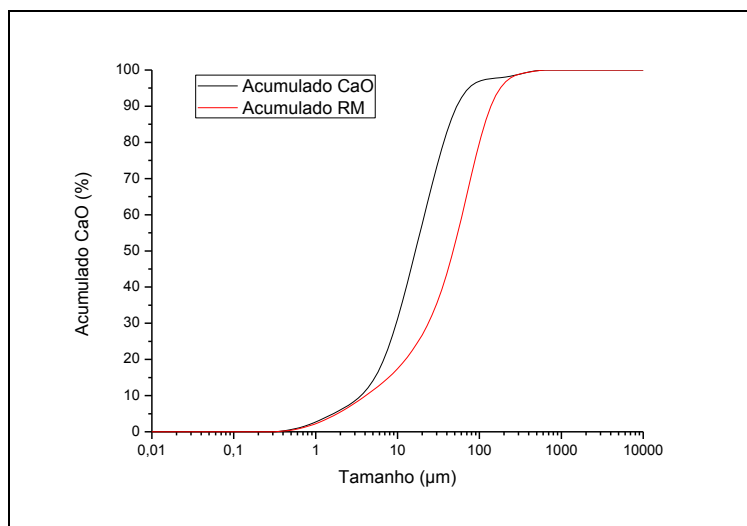


Figura 1: Análise granulométrica do resíduo de mármore e da cal

Tabela 1: Passantes acumulados das amostras de resíduo e cal

	CaO [μm]	RM [μm]
d(0,1)	3,6	4,1
d(0,5)	16,6	47,9
d(0,9)	53,0	138,1

Posteriormente também foram estudados o resíduo de mármore e a cal no analisador de área superficial pelo método BET, no equipamento Micromeritics ASAP 2020. A análise forneceu uma área superficial para o resíduo de 1,054 m^2/g e 1,5183 m^2/g para a cal, o que está de acordo com o resultado da granulometria realizado.

Na sequência, o resíduo de mármore foi observado no microscópio eletrônico de Varredura com EDS acoplado. Analisando a Figura 2 é possível observar uma morfologia angular com textura rugosa e também linhas de clivagem. Alguns outros autores^(9,10) também encontraram esta morfologia para o resíduo de mármore.

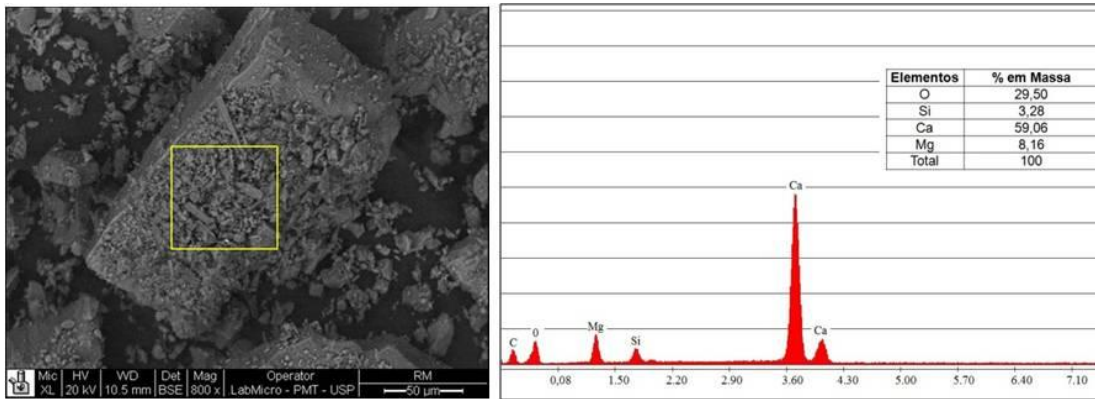


Figura 2: MEV e EDS do resíduo de mármore

Para ilustrar as fases presentes no resíduo foi realizada uma análise de difração de raios-x, como mostra a Figura 3, observa-se que existe uma grande quantidade de dolomita no resíduo.

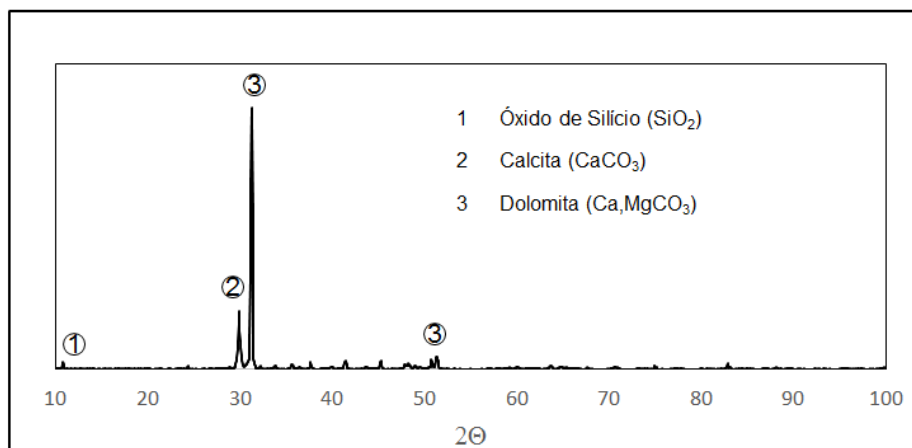


Figura 3: Difração de raios-x do resíduo de mármore

A análise termogravimétrica do resíduo de mármore executado no equipamento Netzsch, modelo QMS 403 C mostra uma perda de massa de 42,1% com início de perda próximo a 600°C e término a cerca de 800°C. Esta perda é devido aos carbonatos presentes na amostra como ilustra a difração de raios-x. A Figura 4 ilustra a Tg do resíduo.

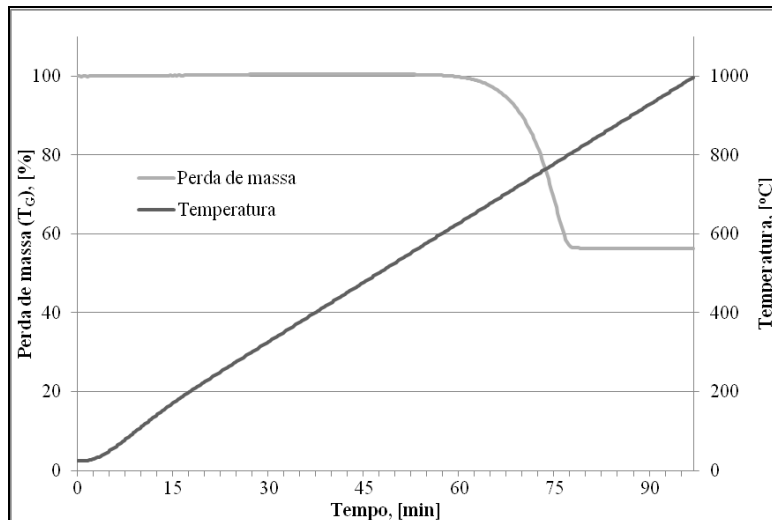


Figura 4: Análise Termogravimétrica do resíduo de mármore

Por fim para se determinar uma composição precisa do resíduo de mármore foi realizado uma análise de fluorescência de raios-x (EDX). Esta análise junto com o dado de perda de massa obtida na Tg (42,1)% foi possível realizar um balanço de massa e obter a composição do resíduo, que é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química do resíduo de mármore a partir da análise via EDX

Elementos	Resíduo Mármore	Resíduo Calcinado
SiO ₂	3,33	5,9
Fe ₂ O ₃	-	-
Al ₂ O ₃	0,11	-
MnO	-	-
CaF ₂	-	-
PF	42,1	-
CaO	39,6	71,1
MgO	14,4	21,9
Outros	-	0,7

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos na caracterização do resíduo de mármore com insumo do processo de dessulfuração do aço pode-se concluir que:

1. A composição química do resíduo é apropriada para ser um substituinte da cal como agente dessulfurante, dado que o mesmo possui 39,6% de

CaO em sua composição e quando considera-se o resíduo calcinado este valor é de 71,1%.

2. A cal possui uma granulometria menor do que o resíduo de mármore e por consequência uma área superficial maior.
3. Com a análise de DRX pode-se concluir que a maior parte do resíduo está na forma de dolomita, um carbonato de Ca e Mg.
4. A calcinação do resíduo mostrou uma perda de massa de 42,1% na forma de CO₂.

AGRADECIMENTOS

A Fapesp – Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo.

Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

REFERÊNCIAS

1 - GRILLO, F. F. COLETI, J. L. ESPINOSA, D. C. R. OLIVEIRA, J. R., TENÓRIO, J. A. S. Zn and Fe Recovery from Electric Arc Furnace Dusts. *Materials transactions* Vol. 55 (2014) No. 2 p. 351-356.

2 - AGUIAR, F.N. ROSÁRIO, R.S. TENÓRIO, J. A. S. OLIVEIRA, J.R. Utilização de caulim e resíduo de mármore na dessulfuração de ferro-gusa. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 37-43, jan.-mar. 2011.

3 - AGUIAR, F.N. GRILLO, F.F. TENÓRIO, J.A.S. OLIVEIRA, J.R. Hot metal desulfurization by marble waste and fluorspar. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 65(2), 233-239, abr. jun. 2012

4 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.

5 - CAMPOS, V. F. Tecnologia de fabricação do aço líquido. 3. ed. Belo Horizonte, UFMG, 1985. v. 1: Fundamentos.

6 - NITA, P.S.; BUTNARIU, I. and CONSTANTIN, N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaOMgO-Al₂O₃-SiO₂. *Revista de Metalurgia*, v. 46, n. 1, p. 5–14, 2010.

7 - WORLD STEEL ASSOCIATION. Crude steel production 2013. Acesso em 20/08/2014. Disponível em: <http://www.worldsteel.org/statistics/crude-steel-production.html>

8 CHIODI FILHO, C. Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento. Disponível em: < http://issuu.com/abirochas/docs/aspectos_interesse>. Acesso em 19/08/2014.

9 - AGUIAR F.N. 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.

10 - 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.

Marble waste characterization as a desulfurizing slag component for steel

Abstract

The current steel market requires from steel plants better quality of its products. As a result, steel plants need to search for improvements and costs reduction in its process. Hence, the residue of marble containing significant quantities of calcium and magnesium carbonates, raw materials of steel refining slag, was characterized in order to replace the conventional lime used. Therefore, it will be possible to reduce the cost and volume of waste produced by the ornamental rock industry. The following methods were applied to test the waste potential: SEM with EDS, x-ray diffraction, x-ray fluorescence (EDX), Thermogravimetry (TG) and analysis of surface area and particle size by the BET method using dispersion leisure. The results indicated the feasibility of waste as raw material in the composition of desulfurizing slags.

Keywords: characterization, desulphurization, marble waste