

Caracterização de resíduos industriais visando a seu aproveitamento na fabricação de aço

Characterization of industrial wastes for their use in steelmaking

Felipe Nylo de Aguiar

Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais; PROPEMM-IFES
felipenylo@gmail.com

Elsomar Biancardi de Oliveira

Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais; PROPEMM-IFES
eoliveira@ifes.edu.br

Estéfano Aparecido Vieira

Professor,
Departamento de Metalurgia e Materiais-PROPEMM-IFES
estefanovieira@ifes.edu.br

Jorge Alberto Soares Tenório

Professor Titular,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - USP
jtenorio@usp.br

José Roberto de Oliveira

Professor,
Departamento de Metalurgia e Materiais PROPEMM-IFES
jroberto@ifes.edu.br

Resumo

Esse trabalho consiste na caracterização do resíduo de mármore, lama fina de aciaria e borra de alumínio, para averiguar a viabilidade técnica da utilização de tais resíduos na dessulfuração e desfosforação de ferro-gusa líquido. A caracterização desses resíduos foi feita através de análises químicas, granulométricas, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com micro análise por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS). A lama fina de aciaria apresenta um teor de FeO de 84,90%, o resíduo de mármore apresentou um teor de 61,5% de CaO e 33,9% de MgO e a borra de alumínio apresentou 36,5% de Al metálico e 62% de Al₂O₃. A granulometria do resíduo de mármore apresentou um tamanho de grão médio igual 42,810 µm. Já, na borra de alumínio, o tamanho médio foi de 101,803 µm. A lama fina de aciaria LD apresentou, em torno de 54,7% de sua granulometria, entre 0,15 e 0,075mm. Esses resultados apontam para a viabilidade técnica da utilização desses materiais na dessulfuração e desfosforação do ferro-gusa.

Palavras-chave: Resíduo de mármore, lama fina de aciaria, borra de alumínio, dessulfuração, desfosforação.

Abstract

This paper involves the characterization of marble waste, steelmaking fine sludge and aluminum dross, to ascertain the technical feasibility of using these in the desulfurization and dephosphorization of hot metal. The characterization of these residues was done taking into consideration: chemical analysis, particle size, X-ray diffraction results and scanning electron microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectrometry (EDS) data analyses. The steelmaking fine sludge has a FeO content of 84.90%, the marble waste lodged content of 61.5% CaO and 33.9% MgO, and aluminum dross 36.5% of Al metal and 62% of Al₂O₃. The particle size of marble waste had of the average grain size equal to 42.8 µm, in aluminum dross the average size was 101.8 µm and steelmaking fine sludge showed around 54.7% of its grain size between 0.15 and 0.075 mm. These results indicate the feasibility of using these materials in the desulfurization and dephosphorization of hot metal.

Keywords: Marble waste, steelmaking fine sludge, aluminum dross, desulfurization, dephosphorization.

1. Introdução

Muitos resíduos industriais gerados podem ser utilizados novamente no processo produtivo, devido às suas características de composição química, granulométrica e das fases presentes. Os resíduos provenientes da serragem de mármore, a lama fina de aciaria e a borra branca gerada na fabricação de alumínio primário, devido às características de seus processos geradores e à composição das matérias-primas utilizadas, apresentam um indicativo de termo potencial para serem utilizados em processos de fabricação de aço, nas etapas dessulfuração e desfosforação.

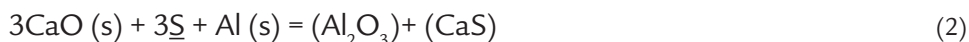
Além disto, esses resíduos se apresentam como grande problema ambiental, devido às grandes quantidades geradas.

A premissa básica da dessulfuração do ferro-gusa é a de criar condições para a formação do sulfeto em detrimento da formação de óxido. Portanto, quanto mais baixo o teor de oxigênio contido no ferro-gusa ou no aço, mais eficiente é o processo, por isso as misturas dessulfurantes, geralmente, são constituídas do agente dessulfurante, um desoxidante,

Como o resíduo de mármore, possui em sua composição química, um alto teor de óxido de cálcio (CaO, que fica em torno de 60% (ABIROCHAS, 2009), esse fato aponta para sua possível utilização como desfosforante de ferro-gusa. O CaO é um dos principais elementos utilizados nas reações de desfosforação e dessulfuração do ferro-gusa, devido a seu baixo custo e

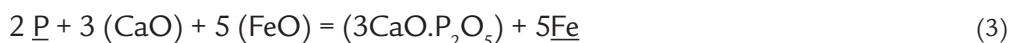
Considerando a produção brasileira de rochas ornamentais de 2008, que foi de 7,8 milhões de toneladas, e que os mármore correspondem a 20% dessa produção, tivemos um total de 1,56 milhões de toneladas de mármore produzidos no Brasil (ABIROCHAS, 2009). Considerando, ainda, que a taxa de geração de resíduos, nas instalações de mármore, é de cerca de 30%, chegue-se a uma quantidade de 468 mil toneladas de resíduos de mármore gerados em 2008.

Já a quantidade de lama fina de aciaria, que é gerada no sistema de despoejamento dos convertedores, fica em torno de 15 quilos por tonelada de aço produzido (Takano et al., 2000) e a borra branca fica na quantidade de 40 quilos por tonelada de alumí-



normalmente o alumínio, e um fundente (Campos, 1985).

No caso do presente estudo, o resíduo de mármore será analisado como possível agente dessulfurante e a borra de alumínio, como possível desoxidante e fornecedor de Al_2O_3 , para misturas dessulfurantes de aço, na etapa de refino secundário (Mitsuo, 1982). Segundo Yoshimura



à sua eficiência, de acordo com a equação (2), segundo Turkdogan (1996).

Pela equação (3), nota-se que, para desfosforar, é necessário, também, uma fonte de oxigênio, para formar P_2O_5 , e uma fonte de CaO, para fixar o P_2O_5 , na escória.

Essa função pode ser feita pela lama fina de aciaria, que possui em torno de 60% de FeO (Takano, 2000),

um primário produzido (Hong et al., 2010). Essa borra é gerada nas células eletrolíticas que transformam a bauxita em alumínio.

O resíduo de mármore, gerado durante o corte dos blocos em placas, possui, em sua composição química, um teor de CaO em torno de 67% (Chiodi Filho, 2009), que aponta para sua viabilidade para ser utilizado na fabricação de aço como desfosforante de ferro-gusa.

A dessulfuração do ferro-gusa é feita, principalmente, através do CaO de acordo com a Equação (1). A Equação (1) ocorre quando o oxigênio liberado pelo CaO reage com o carbono presente no gusa, e a Equação (2), quando esse oxigênio reage com alumínio, que pode ser adicionado em uma mistura dessulfurante (Turkdogan, 1996).

(Yoshimura et al., 2008), a composição química da borra depende dos elementos de liga presentes no banho e das práticas metalúrgicas.

Outra importante etapa, na fabricação de aço, é o processo de desfosforação do ferro-gusa ou do aço. Uma das reações desse processo está apresentada na reação 3 (Turkdogan, 1996).

desde que atenda a requisitos de composição química e granulometria principalmente. Esse trabalho estuda a possibilidade da reutilização de resíduos do desdobramento do mármore, da lama fina de aciaria e da borra de alumínio como materiais dessulfurante e desfosforante de ferro-gusa, na busca de materiais alternativos para esses processos.

2. Metodologia

O resíduo de mármore foi fornecido pela empresa Sulcamar S.A e a borra de alumínio fornecida pela empresa Alcom S.A. Esses materiais foram caracterizados através de análises químicas, granulométricas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS e difração de raios X.

A análise química foi realizada usando um espectrômetro por fluorescência de raios X. Já a análise granulométrica foi realizada através de um granulômetro a laser da marca Malvern com o software Mastersizer 2000 versão 5.60. As amostras foram observadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura

modelo XL-30 da marca PHILIPS, que possui, acoplado em si, um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Imagens com ampliações de 50 a 25000 vezes foram desenvolvidas com o objetivo de mostrar o tamanho e a morfologia das partículas presentes.

3. Resultados e discussão

Difração de raios X

Os resultados da difração de raios X da lama fina de aciaria e do resíduo de mármore são mostrados na Figura 1. Como pode ser observado na Figura 1A, a lama fina de aciaria apresentou um pico de maior intensidade para a wustita (FeO), seguido pela hematita (Fe₂O₃),

magnetita (Fe₃O₄) e quartzo (SiO₂). Já, para o resíduo de mármore, a difração de raios X apresentada na Figura 1B mostra que dolomita (CaMg(CO₃)₂), calcita (CaCO₃) e quartzo (SiO₂) estão presentes no resíduo de mármore. Esse resultado confirma a análise química realizada an-

teriormente, cujo resultado mostrou que a maior parte do resíduo de mármore é composta por CaO. No caso da borra de alumínio, não foi feita difração de raios X, uma vez que aquilo que tem interesse, para a análise química, é o teor de Al e de Al₂O₃.

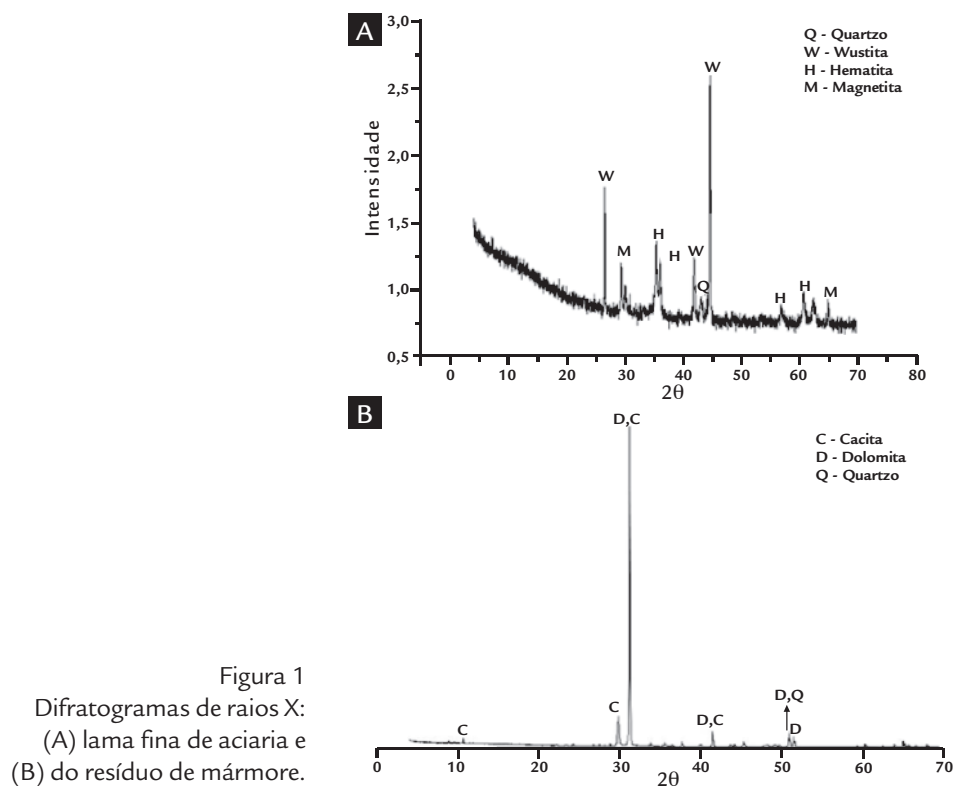


Figura 1
Difratogramas de raios X:
(A) lama fina de aciaria e
(B) do resíduo de mármore.

Análise química

A análise química da lama fina de aciaria é apresentada na Tabela 1.

Nota-se, na Tabela 1, que o principal componente que a lama fina de aciaria apresenta é o FeO. Analisando a Tabela 1, conjuntamente com a Figura

1, que mostra a difração de raios X da lama, pode-se concluir que o ferro contido na lama está contido, principalmente, na forma FeO. Sua presença é seguida, em quantidade, de hematita e magnetita. O elevado teor de FeO presente na com-

posição química da lama fina de aciaria e as fases apresentadas na Figura 1 estão de acordo com o encontrado por Das et al. (2007). Devido a esse teor de FeO, esse resíduo apresenta potencial para ser utilizado como desfosforante.

Tabela 1
Composição química
da lama fina de aciaria LD.

Constituinte	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZnO
% em massa	1,85	0,25	2,77	0,16	0,18	0,03	0,13	7,60	0,02	0,03	1,55	84,90	0,49

A análise química do resíduo de mármore mostrada na Tabela 2 confirma o resultado da difração de raios X apresentado na Figura 1. Porém ao serem adicionados ao ferro-gusa líquido, os carbonatos são decompostos, eliminando CO₂, gerando a composição química mostrada

na Tabela 3.

O resíduo de mármore apresentou uma grande quantidade de CaO, que é o material mais comumente utilizado na dessulfuração e na desfosforação, além de, aproximadamente, o uso de 33,9% de MgO. O MgO é, normalmente, adi-

cionado, nesses processos, para reduzir o desgaste do refratário da panela, o que não será necessário caso seja utilizado o resíduo de mármore como dessulfurante e desfosforante. Tal fato aponta para uma vantagem da utilização do resíduo para essas finalidades.

Tabela 2
Análise química
do resíduo de mármore.

Constituinte	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂
% em massa	59,7	37,2	2,5

Constituinte	CaO	MgO	SiO ₂
% em massa	61,6	33,9	4,5

Tabela 3

Composição química do resíduo que chega ao banho, determinada por balanço de massa, levando em conta a perda de CO₂ devido à decomposição dos carbonatos.

Já a composição química da borra de alumínio (em porcentagem em massa), conforme informada pela Alcom S.A, é: 36,5% de Al; 62,0% de Al₂O₃; 1,0% de SiO₂; e 0,5% de outros.

Sobre essa análise química, vale destacar a grande porcentagem de Al metálico, que pode atuar como desoxidante em uma mistura dessulfurante, conforme a reação mostrada na Equação (2), favorecendo a dessulfuração. Mitsuo et al. (1982) realizaram testes de dessulfuração com prévia adição de alumínio, a qual resultou na formação de uma camada de reação do tipo CaO-Al₂O₃-FeO (Fe₂O₃), tendo essa camada uma alta solubilidade de S e baixo ponto de fusão. Por razões cinéticas, essa camada favorece e acelera a reação de dessulfuração.

Somado a isso, tem-se, também, a grande quantidade de Al₂O₃, que pode favorecer ainda mais a formação da camada CaO-Al₂O₃-FeO (Fe₂O₃), além de diminuir a atividade do CaS, favorecen-

do a reação de dessulfuração mostrada pela Equação (2) (Turkdogan, 1996).

Com relação às análises químicas, ainda vale ressaltar que o SiO₂ presente nos dois materiais, em pequenas quantidades, como é o caso do presente trabalho, favorece a formação de fase líquida, favorecendo, também, a dessulfuração (Niedringhaus & Fruehan, 1987).

O consumo de cal para dessulfuração fica em torno de 10 kg por tonelada de ferro-gusa, o que equivale a 25 kg de resíduo de mármore. Já a produção de aço, em 2010, foi de 33 milhões de toneladas, sendo que, dessa produção, foram usadas, aproximadamente 18 milhões de toneladas de ferro-gusa (Instituto Aço Brasil, 2010). Se todo esse ferro-gusa fosse dessulfurado, usando-se resíduo, ocorreria um consumo de 450 mil toneladas de resíduo. Considerando também que esse gusa foi desfosforado com a utilização de resíduo, o consumo deste seria de 540 mil toneladas. Isto

por que o consumo de mistura desfosforante fica em torno de 60 kg por tonelada de gusa, sendo que essa mistura pode conter em torno de 50% resíduo e 50% de lama fina, ou seja, todo resíduo seria consumido nessas operações. O mesmo ocorre com a lama fina de aciaria, que, em 2010, foi gerada em torno de 495 mil toneladas, sendo possível todo o seu consumo na desfosforação de ferro-gusa.

Já a utilização da borra de alumínio (60.000 toneladas) seria limitada pela quantidade de Al₂O₃ na escória, que, normalmente, é de 35%. O consumo dessa escória dessulfurante é de 20 kg por tonelada de aço, o que daria um consumo de 231.000 toneladas de borra em 2010. Ou seja, todos os resíduos estudados, nesse trabalho, seriam totalmente consumidos, se eles fossem usados, nas operações de dessulfuração e desfosforação do ferro-gusa e do aço.

Granulometria

As granulometrias do resíduo de mármore e da borra de alumínio podem ser vistas na Figura 2.

A Figura 2A mostra que o resíduo de mármore apresentou um tamanho de grão médio igual a 42,8 µm e um tama-

nho mínimo de 0,55 µm e um tamanho máximo de 316,2 µm. A granulometria da borra de alumínio, mostrada na Figura 2B, apresentou um tamanho médio de 101,8 µm, com 0,55 µm de tamanho mínimo e 955,0 µm, tamanho máximo.

Essa granulometria fina dos materiais também favorece a reação de dessulfuração. Shevchenko et al. (1984) realizaram estudos sobre as propriedades da injeção de pó de CaO no ferro-gusa líquido e puderam observar que o melhor

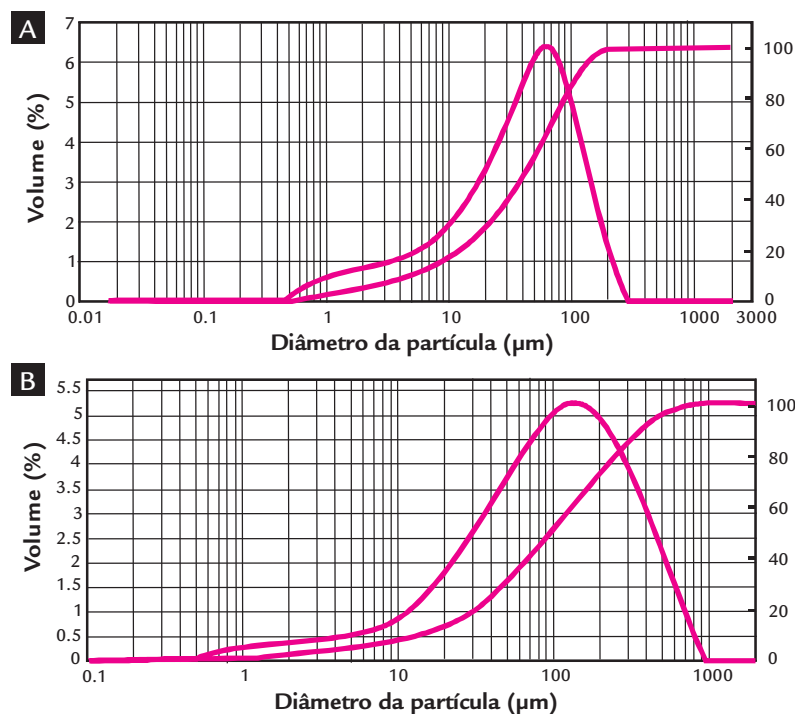


Figura 2

Análise granulométrica:

(A) Resíduo de mármore.

(B) Borra da borra de alumínio.

resultado foi obtido para partículas de diâmetro menor que 400 µm, condição que é satisfeita, tanto para o resíduo de mármore, como para a borra de alumínio.

A distribuição granulométrica da lama fina de aciaria está apresentada na Figura 3.

Nota-se, na Figura 3, que a maior

parte da sua fração granulométrica, em torno de 54,7%, se encontra entre 0,15 e 0,075mm. Esses resultados estão de acordo com Das (Das et al., 2007).

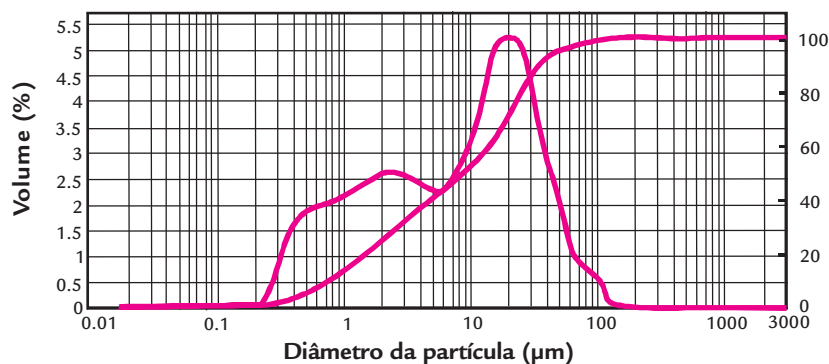


Figura 3
A distribuição granulométrica da lama fina de aciaria.

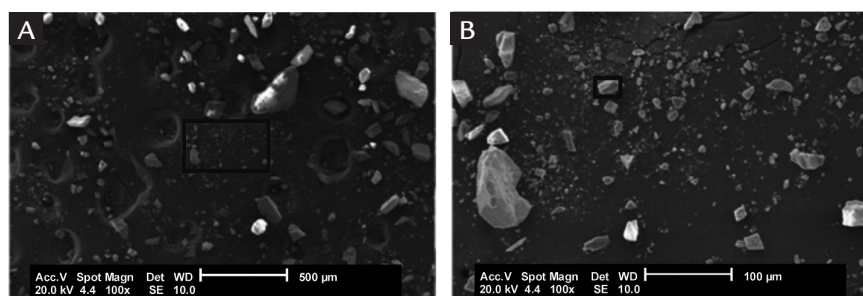
MEV e EDS

O aspecto morfológico das partículas do resíduo de mármore pode ser observado na Figura 4. Na Figura 4A, é possível notar que o resíduo é um mate-

rial poroso, o que poderá favorecer sua rápida dissolução no banho, favorecendo a cinética da reação de dessulfuração e desfosforação. Grande parte das par-

tículas é menor que 100µm, conforme mostra a Figura 4B e esse resultado está coerente com as análises granulométricas obtidas.

Figura 4
MEV's do resíduo de mármore, sendo (B) uma ampliação da parte selecionada em (A).



Na Figura 5, é apresentado uma típica partícula encontrada no resíduo de mármore e o resultado do EDS, mostrado na Figura 6, feito sobre a partícula-

la, revelou os elementos esperados para o resíduo, tais como Ca, Mg, O e Si. A presença desses elementos já havia sido apontada pela análise química e esse re-

sultado confirma a presença dos elementos citados em uma partícula específica.

A Figura 7 mostra a microestrutura obtida por MEV da borra de alumínio.

Figura 5
Detalhe da partícula selecionada na Figura 7(B).

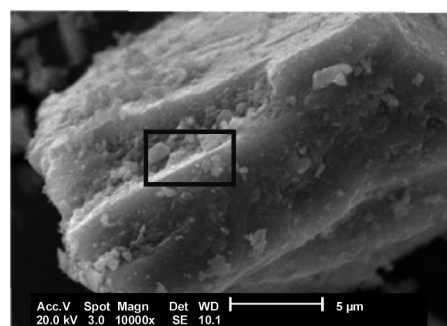
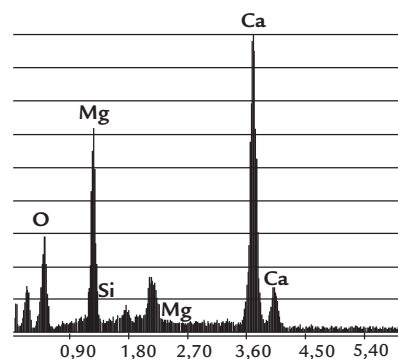


Figura 6
EDS da parte selecionada da partícula mostrada na Figura 5.



Pela Figura 7A, é possível notar uma variação, tanto da forma, quanto do tamanho das partículas. A variação do tamanho das partículas também fica evidente através da análise granulométrica. Na referida análise, pode-se observar um intervalo variando de 0,550 µm a 955,0µm.

Observa-se, ainda, a presença de partículas com morfologia bastante variada, sendo algumas aciculares e outras equiaxiais. A Figura 7B apresenta uma das partículas esféricas. Nessas partículas é possível observar que elas apresentam superfície rugosa, porém sem a presença de

formas angulares. O resultado do EDS mostrado na Figura 8 revelou os elementos esperados para a borra de alumínio. Tal resultado revelou, principalmente, a presença de Al, mas, também, revelou a presença de outros elementos, como O, Fe, Cu, Zn e Pb.

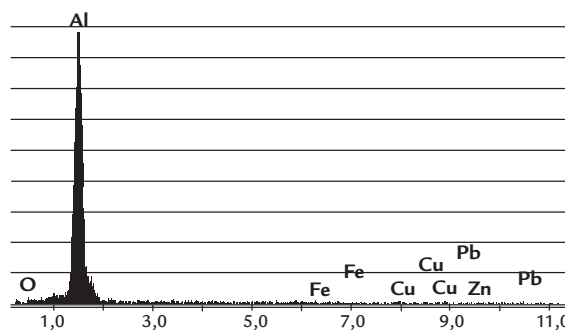
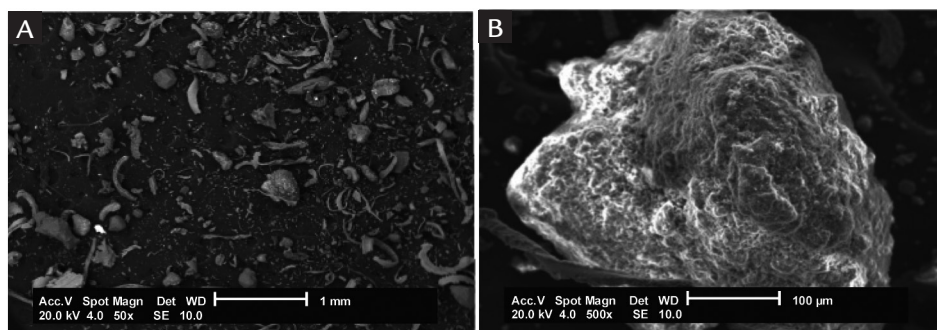


Figura 7
A) MEV's da borra de alumínio, mostrando partículas heterogêneas.
B) Detalhe de uma típica partícula equiaxial.

O aspecto morfológico das partículas da lama fina de aciaria pode ser observado na Figura 9. A maior parte

dessas partículas apresenta morfologia equiaxial. Na referida figura, também pode-se observar a presença de aglome-

Figura 8
EDS da partícula mostrada na Figura 7B, indicando que tal partícula é, predominantemente, composta por alumínio, além de outros elementos em menor quantidade.

rados de partículas. Esse tipo de resultado também foi observado por Mitsuo et al (1982).

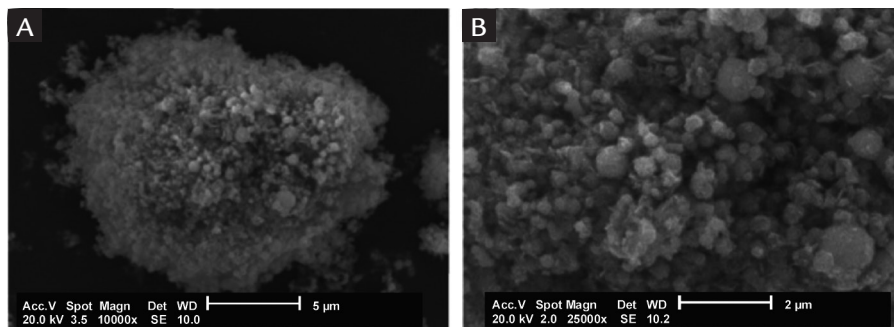


Figura 9
A) MEV's da lama fina de aciaria, mostrando a presença de aglomerados de partículas.
B) Partículas com morfologia esférica.

4. Conclusões

Para as condições desse trabalho, pode-se tirar as conclusões apresentadas a seguir.

A lama fina de aciaria apresentou um teor de FeO de 84,90%. Devido a esse teor de FeO, esse resíduo apresenta potencial para ser utilizado como desfosforante. Já o resíduo de mármore apresentou um teor de 61,5% de CaO e 33,9% de MgO, indicando a viabilidade da utilização desse resíduo como dessulfurante e desfosforante de ferro-gusa. A borra de alumínio possui 36,5% de Al metálico, podendo, então, atuar como

desoxidante em uma mistura dessulfurante, favorecendo a dessulfuração. Além disto, tal borra possui, também, 63% de Al₂O₃, fato que pode favorecer a dessulfuração. A quantidade de SiO₂ presente no resíduo de mármore e na borra de alumínio favorece a formação de fase líquida da mistura dessulfurante, o que pode favorecer também a dessulfuração. A granulometria do resíduo de mármore apresentou um tamanho de grão médio igual 42,8 µm; tendo, como tamanho mínimo, 0,55 µm e, como tamanho máximo, 316,2 µm. Para a borra de alumínio,

o tamanho médio foi de 101,8 µm; com 0,55 µm de tamanho mínimo e 955,0 µm de tamanho máximo. Essa granulometria fina desses materiais também favorece a reação de dessulfuração e, no caso do resíduo de mármore, favorecerá, também, a desfosforação. A lama fina de aciaria LD apresenta a maior parte da sua fração granulométrica, em torno de 54,7%, entre 0,15 e 0,075 mm, o que poderá favorecer sua rápida dissolução no banho, favorecendo a cinética da reação de desfosforação.

O resíduo de mármore apresenta-se

como um material poroso, o que poderá favorecer sua rápida dissolução no banho, favorecendo a cinética da reação de

dessulfuração e de desfosforação. Todos esses resultados apontam para a viabilidade técnica da utilização desses mate-

riais na dessulfuração e desfosforação do ferro-gusa.

5. Referências bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. *Relatório de Sustentabilidade 2010*, p. 6. 62p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informe nº 03/2009. *Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2008*. ABIROCHAS, 2009.
- CAMPOS, V. F. *Tecnologia de fabricação do aço líquido*. (3ª.ed.). Belo Horizonte: UFMG, 1985. cap 7, p.164-184.
- CHIODI FILHO, C. *Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento*. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais_02.php> Acesso em 04 de maio de 2009.
- DAS, B., PRAKASH, S., REDDY, P. S. R., MISRA, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, v.50, n. 1, p.40-57, 2007.
- <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>. Acesso em 04 de agosto de 2011.
- HONG, J., WANG, J., CHEN, H., SUN, B., LI, J., CHEN, C. Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.1, n.11, p. 2155-2161, 2010.
- MITSUO, T., SHOJI, T., HATTA, Y., ONO, H., MORI, H., KAI, T. Improvement of desulfurization by addition of aluminum to hot metal in the lime injection process. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, v. 23, n. 12, p.768- 779,1982.
- NIEDRINGHAUS, J. C., FRUEHAN, R.J. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ desulfurization of carbon-saturated iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.19, n.2, p. 261-268, 1987.
- SHEVCHENKO, A., KIYASHKO, A., MAL'KOV, A. Influence of particle size of lime on effectiveness of pig iron desulphurization. *Steel in the USSR*, v.14, n.3, p. 116-117, 1984.
- TAKANO, C., CAPOCCHI, J. D. T., NASCIMENTO, R. C., MOURÃO, M. B. *Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos*. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo - SP, 2000.
- TURKDOGAN, E. T. *Fundamentals of Steelmaking*. The Institute of Materials, London, 1996. cap 9, p. 245-292.
- YOSHIMURA, H., ABREU, A., MOLISANI, A., de CAMARGO, A., PORTELA, J., NARITA, N. Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories. *Ceramics International*, v. 34, p. 581-591, 2008.

Artigo recebido em 24 de maio de 2011. Aprovado em 04 de novembro de 2011.



C-nova



Uma trajetória de sucesso só é possível com respeito e compromisso com a sociedade.

Para nós, da Votorantim Metais, fazer mineração é atuar com respeito às comunidades das regiões onde estamos presentes, inovando constantemente em busca de resíduo zero, eficiência energética e redução das emissões de carbono em nossas operações. Isso só é possível com a participação dos nossos 10 mil funcionários, empenhados em criar soluções inovadoras para atingirmos padrões de classe mundial. Assim, contribuimos para a expansão do setor, abrindo novas fronteiras minerais. Conheça nossas ações em www.votorantim.com/relatorio