



RECICLAGEM DE REFRAATÓRIOS APÓS USO - DESENVOLVENDO SUSTENTABILIDADE: CARACTERIZAÇÃO DOS CO-PRODUTOS REFRAATÓRIOS PRODUZIDOS NA ACIARIA¹

*Daniele Fonseca de Lima²
Aloyso Figueiredo de Oliveira Júnior³
Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva⁴
Carolina Coelho Novais⁵*

Resumo

Neste estudo são apresentadas a identificação e caracterização físico-química dos principais co-produtos refratários gerados na aciaria, além de citar alguns desenvolvimentos sustentáveis para processamento e destinação desses materiais. A Magnesita Refratários S.A. tem investido em tecnologia limpa e sustentável, inovações de processo, de gestão e de modelo de negócio para assegurar a reciclagem dos refratários após uso nos clientes, agregar valor ao contrato de fornecimento e a aplicação de refratários, preservar a tecnologia, a qualidade e segurança dos produtos, minimizar os impactos ambientais, maximizar a vida útil dos recursos naturais não renováveis e aumentar a sustentabilidade do negócio.

Palavras-chave: Reciclagem; Refratários; Reprocessados; Sustentabilidade.

SPENT REFRACTORY RECYCLING – SUSTAINABILITY DEVELOPING: CHARACTERIZATION OF SPENT REFRACTORIES FROM STEEL WORKS

Abstract

This paper will show the identification and the physicochemical characterization of spent refractories from steel works and also some developments of comprehensive and responsible solution for processing and destination of this material. The Magnesita Refratários S.A. has invested in a clean and sustainable technology, innovative process, managements and business model in order to add value to the supply contract, preserve the technology, quality and safety of its product, minimize the environmental impact, maximize the life of natural resources and ensure the sustainability of the business.

Key words: Recycling; Spent refractory; Sustainability.

¹ *Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.*

² *Engenheira Química, Coordenadora de Reprocessados Refratários - Magnesita Refratários S.A.*

³ *MSc., Engenheiro Metalúrgico, Pesquisador Master, Magnesita Refratários S.A.*

⁴ *Dr Eng., Engenheiro Metalúrgico, Pesquisador Senior, Magnesita Refratários S.A.*

⁵ *Engenheira Química, Engenheira Trainee, Magnesita Refratários S.A.*



1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais o progresso industrial aumenta a demanda e a necessidade de que as inovações industriais sejam focadas em desenvolvimento de tecnologias sustentáveis ou seja, ambientalmente corretas e economicamente viáveis.⁽¹⁾

A Magnesita Refratários S.A. (M.R.S.A.) integrando-se nas soluções e demandas ambientais e sociais veem investido em pesquisa de tecnologias mais sustentáveis e desenvolvendo metodologias inovadoras de gestão, logística e processo desses materiais.

A M.R.S.A. tem como missão assegurar a reciclagem dos refratários após uso em seus clientes de forma a agregar valor ao contrato de fornecimento e a aplicação de refratários, preservar a tecnologia, a qualidade e segurança dos produtos, minimizar os impactos ambientais e aumentar a sustentabilidade da cadeia produtiva.⁽²⁾

A diversidade de produtos refratários utilizados em uma usina siderúrgica demanda um rígido controle das etapas de desmonte, segregação, embalagem, identificação, transporte, processo e o consumo do reprocessado refratário.⁽³⁾

Os refratários utilizados na região de trabalho, ou seja em contato com o metal e ou escória, são parcialmente consumidos durante a aplicação. O consumo específico depende das características físico-químicas do produto e das condições operacionais em que o produto será submetido.

O co-produto gerado da região de trabalho apresenta maior grau de contaminação do que os produtos utilizados na região de permanente.⁽⁴⁾

Outra contaminação comum é a mistura de materiais refratários com diferentes composições químicas, que pode ser ocasionada pelos diferentes materiais utilizados no projeto do equipamento, como por exemplo os concretos, tijolos da região de trabalho e permanente, ou ainda, pela contaminação ocorrida devido a mistura de diferentes desmonte do equipamentos.

Dentre os principais desafios de reciclagem dos refratários após uso, destacam-se o baixo valor agregado de algumas matérias-primas, os pós metálicos não estabilizados, os compostos hidratáveis, estruturas e cápsulas metálicas inseridas no produto. Em alguns casos, o processamento necessário para viabilização técnica, ou seja propriedades físico-químicas adequadas para consumo, requer um processo complexo e economicamente inviável.⁽⁵⁾

Outros pontos que impactam diretamente na viabilidade econômica deste projeto são o custo do frete, manuseio e descarte em aterro dos inservíveis gerados durante o processamento.⁽⁶⁾

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos pela M.R.S.A. no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que contemplam a caracterização dos reprocessados refratários oriundos de diferentes equipamentos de siderúrgicas e suas principais destinações.

A M.R.S.A. não tem economizado investimentos, pesquisas e nem esforços para fornecer uma destinação sustentável aos seus produtos refratários após utilização em seus clientes. Atualmente a M.R.S.A. possui duas unidades fabris para recepção e processamento dos diversos tipos de reprocessados refratários.

Para o sucesso do projeto de reciclagem é necessário garantir a qualidade e segurança dos produtos, a partir de um controle rígido de qualidade, desde a recepção, identificação, processamento, análise e liberação do reprocessado refratário. Sendo assim, os reprocessados refratários são tratados internamente como matérias-primas no processo produtivo da M.R.S.A., tendo que cumprir



especificações químicas, granulométricas e mineralógicas mais rígidas que as matérias-primas convencionais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de reprocessados refratários utilizadas nesse estudo foram originadas dos desmontes refratários de diferentes clientes da M.R.S.A. As amostras foram segregadas e identificadas por equipamento siderúrgico.

As amostras ensaiadas foram retiradas após beneficiamento do desmonte refratário (granulometria inferior à 4,75 mm) e quarteamento de uma amostra representativa do desmonte.

Materiais da região de trabalho e permanente foram analisados separadamente.

Para caracterização das propriedades físico-química e composição minereológica do refratário após uso foi utilizado os ensaios de perda ao fogo (P.F.) sob atmosfera oxidante no LECO TGA 601, análise química (A.Q.) por fluorescência de raios-X no equipamento Philips PW1480, difração de raios-X (DR-x) para determinação das fases minereológicas no equipamento PAnalytical X'Pert PRO. Para esses ensaios as amostras quarteadas foram moídas em granulometria inferior a 45 µm.

A densidade de massa aparente (d.m.a.), e porosidade aparente (P.A.) foram determinados pelo princípio de Arquimedes. As amostras utilizadas no ensaio de densidade e porosidade, foram classificadas na fração granulométrica entre 4,0 mm e 2,0 mm.

3 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta a classificação das famílias de reprocessados por equipamento siderúrgico e por descrição do refratário.

Tabela 1. Identificação do reprocessados refratários gerados por desmonte siderúrgico – 20 de julho de 2008⁽⁷⁾

Equipamento	Descrição do Refratário	Família de Reprocessado Refratário
Carro Torpedo	Lança de dessulfuração	Conc. e Pré-mold. Aluminoso
	Tijolos permanente	Sílico Aluminoso, Aluminoso
	Tijolos de trabalho	Alumina Carbetto de Sílcio Carbono
	Concreto	Conc. e Pré-mold. Sílico Aluminoso
Panela de Gusa	Tijolo permanente	Sílico Aluminoso
	Tijolo de trabalho	Alumina Carbetto de Sílcio Carbono
	Concreto	Conc. e Pré-mold. Sílico Aluminoso
Convertedor LD	Tijolo permanente	Magnesiano
	Tijolo de trabalho	Magnésia-Carbono
Forno Elétrico a Arco	Delta	Conc. e Pré-mold. Aluminoso
	Tijolo permanente	Magnesiano
	Tijolo de trabalho	Magnésia-Carbono
Panela de Aço	Tijolo permanente	Aluminoso, Sílico Aluminoso
	Tijolo de trabalho linha de metal	Alumina-Magnésia-Carbono
	Tijolo de trabalho linha de escória	Magnésia-Carbono
	Tampa da panela	Conc. e Pré-Mold. Sílico Aluminoso
	Sede de plug	Conc. e Pré-mold. Aluminoso
	Sede de válvula	Conc. e Pré-mold. Aluminoso
	Plug	Conc. e Pré-mold. Aluminoso
	Placa de válvula gaveta	Alumina-Zircônia
	Válvula de panela superior	Alumina-Carbono
Válvula de panela inferior	Alumina-Carbono	



Tabela 1. Identificação do reprocessados refratários gerados por desmonte siderúrgico – 20 de julho de 2008 (cont.)

Desgaseificador RH	Tijolo permanente	Sílico Aluminoso
	Tijolo de trabalho	Cromomagnesiano
	Concreto	Aluminoso
Distribuidor	Tijolo de impacto	Aluminoso
	Sede	Aluminoso
	Válvula Longa	Válvulas Longas e Submersas
	Válvula Submersa	Válvulas Longas e Submersas
	Tampa	Conc. e Pré-mold. Aluminoso
	Bloco	Conc.e Pré-mold. Aluminoso

A Tabela 2 apresenta as fases minereológicas e as propriedades físicas típicas das famílias de reprocessados refratários citadas na Tabela 1.

Tabela 2. Fases minereológicas e propriedades físicas das famílias de reprocessados refratários – 20 de julho de 2008⁽⁷⁾

Família de Reprocessado Refratário	DR-x	d.m.a. (g/cm ³)	P.A. (%)
Conc. e Pré-Mold. Sílico Aluminoso	Mulita, Cristobalita, Córinton, Rutilo, Anortita, Ferro	1,5 – 2,0	<25,0
Conc. e Pré-Mold. Aluminoso	Córinton, Alumina Beta, Gipsita, Anortita, Rutilo, Mulita	2,0 – 3,0	<25,0
Sílico Aluminoso	Cristobalita, Mulita, Tridimita, Córinton, Rutilo	1,5 – 3,5	<15,0
Aluminoso	Córinton, Mulita, Cristobalita, Rutilo	3,3 – 5,3	<10,0
Alumina Carbetto de Silício Carbono	Córinton, Mulita, Grafita, Carbetto de Silício, Silício	3,0 – 3,15	<10,0
Alumina Magnésia Carbono	Córinton, Mulita, Grafita, Cristobalita, Periclásio, Espinélio	2,5 – 3,0	<15,0
Magnesiano	Periclásio, Córinton	2,8 – 3,1	<15,0
Magnésia-Carbono	Periclásio, Grafita, Espinélio	2,7 – 3,3	<10,0
Alumina-Zircônia	Córinton, Zircônia Monoclínica, Mulita, Grafita	2,9 – 3,3	>3,0 <10,0
Alumina-Carbono	Córinton, Mulita, Alumina Beta, Quartzo, Alumínio, Silício, Grafita	2,7 – 3,0	<20,0
Cromomagnesiano	Periclásio, Cromita, Monticelita, Forsterita	2,7 – 3,2	<20,0
Válvulas Longas e Submersas	Grafita, Cristobalita, Córinton, Zircônia Cúbica, Ferro, Aluminato de Cálcio	2,0 – 2,5	<20,0

A caracterização química das amostras analisadas nesse estudo, encontra-se na Tabela 3.



Tabela 3. Caracterização Química das famílias de reprocessados refratários – 20 de Setembro de 2008⁽⁷⁾

Família de Reprocessado Refratário	P.F. (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	C _{total} (%)
Conc. e Pré-mold. Sílico Aluminoso	>0,00 <1,50	>45,0 <70,0	>25,0 <50,0	>0,0 <1,0	>0,5 <4,0	>1,5 <15,0	-	-
Conc. e Pré-mold Aluminoso	>0,00 <1,50	>80,0 <90,0	>0,0 <15,0	>0,0 <1,0	>0,0 <4,0	>0,0 <2,0	-	-
Sílico Aluminoso	>0,05 <0,25	>40,0 <50,0	>45,0 <55,0	>0,0 <2,0	>0,5 <2,0	>1,5 <3,0	-	-
Aluminoso	>0,05 <0,25	>60,0 <85,0	>10,0 <30,0	>0,0 <2,0	>0,5 <3,0	>1,5 <4,0	-	-
Alumina Carbetos de Silício Carbono	>4,00 <7,00	>75,0 <90,0	>8,0 <15,0	>0,0 <2,0	>0,3 <1,3	>0,5 <2,5	-	>6,0 <9,0
Alumina Magnésia Carbono	>1,00 <5,00	>60,0 <75,0	>15,0 <25,0	>2,0 <9,0	>0,5 <3,0	>2,0 <10,0	-	>3,5 <5,0
Magnésiano	>0,00 <1,50	>0,0 <4,0	>0,0 <3,5	>90,0 <97,0	>0,0 <1,0	>0,5 <2,0	-	-
Magnésia-Carbono	>10,00 <14,00	>3,0 <7,0	>0,0 <1,0	>90,0 <97,0	>0,5 <1,5	>0,4 <1,5	-	>11,0 <16,0
Alumina-Zircônia	>4,00 <10,00	>80,0 <90,0	>3,0 <10,0	>0,0 <0,5	>0,0 <1,0	>0,0 <1,0	>2,0 <9,0	>2,0 <10,0
Alumina-Carbono	>1,00 <5,00	>75,0 <95,0	>5,0 <20,0	>0,0 <0,5	>0,0 <1,0	>0,0 <1,0	-	>0,0 <5,0
Cromomagnésiano	>0,00 <0,50	>5,0 <10,0	>1,0 <3,0	>58,0 <63,0	>0,0 <2,0	>4,0 <10,0	-	-
Válvulas Longas e Submersas	>18,00 <23,00	>58,0 <65,0	>20,0 <30,0	>0,5 <3,0	>1,0 <5,0	>2,0 <10,0	>1,0 <4,0	>20,0 <25,0

As Figuras 1 à 12 ilustram os tipos de materiais analisados neste estudo.



Figura 1. Reprocessado refratário conc. pré-mold. sílico aluminoso.⁽⁷⁾

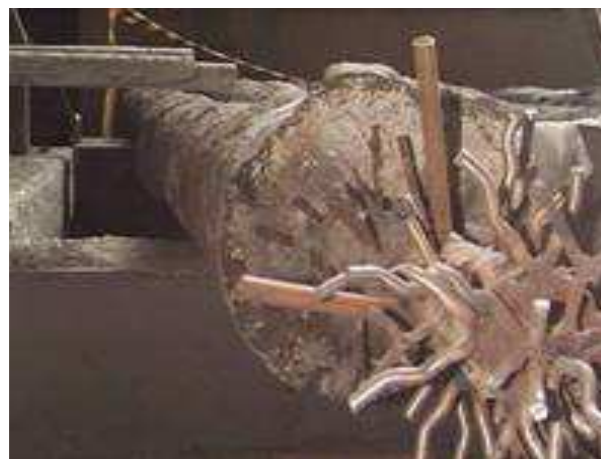


Figura 2. Reprocessado refratário conc. pré-mold. Aluminoso.⁽⁷⁾



Figura 3. Reprocessado refratário sílico aluminoso.⁽⁷⁾



Figura 6. Reprocessado refratário alumina magnésia carbono.⁽⁷⁾



Figura 4. Reprocessado refratário aluminoso.⁽⁷⁾



Figura 7. Reprocessado refratário magnésiano.⁽⁷⁾



Figura 5. Reprocessado refratário alumina carbeto de silício carbono.⁽⁷⁾



Figura 8. Reprocessado refratário magnesia carbono.⁽⁷⁾



Figura 9. Reprocessado refratário alumina zircônia.⁽⁷⁾



Figura 11. Reprocessado refratário cromomagnésiano.⁽⁷⁾

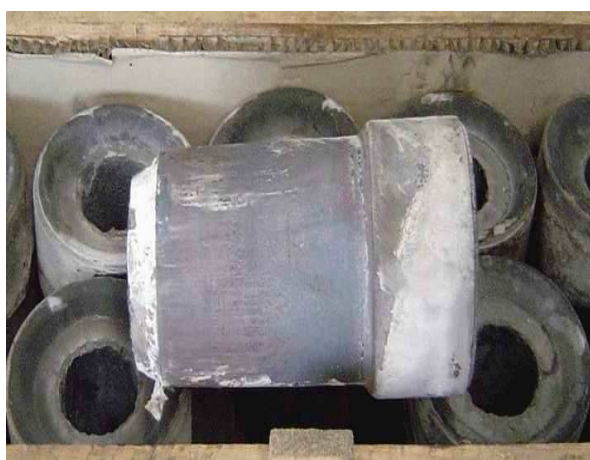


Figura 10. Reprocessado refratário alumina-carbono.⁽⁷⁾



Figura 12. Reprocessado refratário válvulas longa e submersa.⁽⁷⁾

4 DISCUSSÃO

O refratário após uso se comparado ao refratário anterior ao uso apresenta diferenças em sua estrutura e composição proporcionadas pela aplicação em alta temperatura e contato com metal e escória.

A caracterização das amostras recebidas apresentaram: contaminação originada pela infiltração do metal e escória, contaminação por diferentes tipos de refratários e reações que ocorreram na matriz do refratário durante sua aplicação e reprocessado instáveis devido a presença de pós metálicos.

4.1 Contaminação por Infiltração e Corrosão

Como exemplo desses materiais temos os reprocessados refratários: cromagnesianos, alumina-zircônia, alumina-carbeto-carbono, magnesianos, aluminosos e sílico aluminosos, concretos e pré-moldados.

A contaminação por infiltração e corrosão pode ser removida pela remoção da face quente, ou seja contaminada, em uma etapa anterior ao beneficiamento, ou após o beneficiamento por uma etapa de separação magnética.



Após remoção da contaminação esses materiais podem ser consumido em produtos refratários de com solicitação inferior ao produto original ou como matéria-prima primária no processo de eletrofusão e sinterização.

4.2 Contaminação por Dferentes Tipos de Refratários

Ocorre principalmente na panela de aço, devido as diferenças físico-química entre os refratários utilizados na linha de metal e linha de escória. A semelhança visual desses tijolos impossibilita uma segregação eficiente e independente da experiência do colaborador.

Outros reprocessados refratários apresentam contaminação de concretos e argamassas, as quais podem facilmente serem removidas em uma etapa de limpeza anterior ao beneficiamento.

As válvulas longas e submersas, devido a composição do produto, também apresentam diferentes famílias de refratários em sua estrutura. Além disso, a contaminação metálica em seu canal interior é alta e requer cuidados especiais em seu processamento.

Em alta temperatura os diferentes óxidos podem reagir e formarem eutéticos de baixo ponto de fusão ou então, promoverem expansão volumétrica que podem colocar em risco a performance e segurança dos produtos refratários durante a aplicação.

Para viabilizar tecnicamente o uso desses materiais contaminados, os mesmos devem ser destinados em produtos refratários de baixa solicitação operacional, como os concretos de uso geral ou destinações não refratárias.

4.3 Contaminação por Materiais Instáveis

Outros reprocessados refratários, como, por exemplo, o Alumina-Carbono e o Magnésia-Carbono apresentaram em sua composição pós-metálicos não reagidos ou parcialmente reagidos, que podem hidratar, deixando o refratário friável durante a produção, estocagem ou aplicação.

Para viabilizar tecnicamente a utilização desses materiais é necessário estabilizar os mesmos. A M.R.S.A. desenvolveu um processo inovador para o tratamento desses materiais.

5 CONCLUSÃO

Desde que devidamente processados é possível retornar o refratário usado em produtos refrários.

A M.R.S.A. tem a política de não retornar os reprocessados refratários no mesmo produto. Os mesmos são reciclados em produtos de solicitação operacional inferior ao produto original ou como matéria-prima primária para os processos de eletrofusão e sinterização.

Para estudos futuros sugere-se o desenvolvimento de utilização dos co-produtos gerados durante a reciclagem dos reprocessados refratários e a obtenção de destinações para de refratários utilizados em outros segmentos de mercado como industria de cimento, petroquímica, vidro, entre outros.



Agradecimentos

Os autores agradecem a contribuição ao desenvolvimento desse trabalho e ao projeto de reciclagem de refratários após uso aos seguintes colaboradores da Magnesita Refratários S.A.: Luis Rodolfo M. Bittencourt, Modestino Alves de M. Brito, Paulo Osório Caldeira Brant, Alexandre Marques, Nestor Bastos Freire, Luciano Rodrigues, Manoel Robério Ferreira Fernandes, Douglas Bruno de Oliveira, Michele Patrícia de Souza e Silva e Ricardo Dias Mendes.

REFERÊNCIAS

- 1 LASZO, C. Valor Sustentável, ed. Qualitymark, 2008
- 2 SÁ, R.G. et al. Recycling of spent refractories from metallurgical processing: Management and technological approach, apresentado na UNITECR 2007, Dresden, Alemanha, p.,set. 2007.
- 3 SILVA, G. F. B. L. Siderurgia E Meio Ambiente em "Introdução à Siderurgia" ed. Mourão, M. B., 2007, pp. 359-400, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo.
- 4 BENNET, J. P., KWONG, K. S. *An Overview of Recycling Refractory Materials*, Industrial Ceramics, 24(3), pp. 165-171, 2004
- 5 NYSTROM, H. E., KEHR, W. R., Pollock, J. *Impediments to Refractory Recycling Decision-Making*, Resources, Conservation and Recycling, 31(4), pp. 317-326, 2001.
- 6 YAMADA, K. *Recycling of Refractories in Steel Works*, Taikabutsu Overseas, 2004, 24(1), pp. 72-74.
- 7 LIMA, D. et al. Reciclagem de produtos refratários: aspectos tecnológicos, logísticos e de viabilidade econômica. Relatório interno, CPqD - Magnesita Refratários S.A. Contagem/MG, 22p, 2008.