

APLICAÇÃO DA CAREPA GERADA EM PROCESSOS SIDERÚRGICOS E TRATADA POR PROCESSO DE DESAGREGAÇÃO ULTRA-SÔNICA¹

Adriano Ferreira da Cunha²
Gerson de Araújo Filho³
Álvaro Martins Júnior³
Olídio Carlos Blanc Gomes³
Paulo Santos Assis⁴

Resumo

A siderurgia brasileira tem uma geração média de resíduos de 700kg por tonelada de aço produzido. Cerca de 50% desses resíduos são escórias de alto-forno e aciaria, e a outra metade engloba os finos, pós, lamas, borras e refratários. Os principais resíduos recicláveis numa usina siderúrgica integrada são: pós da sinterização, pós e lamas de alto-forno, lamas de aciaria e laminação, carepas de lingotamento contínuo e escarfagem e os finos de coque. A recuperação dos teores metálicos contidos nesses resíduos passou a ser muito importante tanto quanto aos limites impostos pelas legislações ambientais, como do ponto de vista econômico, visto que substituem matérias-primas empregadas no processo. Carepa é um produto oriundo da oxidação da superfície do aço quando submetido ao gradiente térmico ou simples ação do tempo. São óxidos de ferro na forma de wustita e hematita, e o seu produto, obtido através do beneficiamento por Desagregação Ultra-Sônica – DUS, é limpo e permite que a carepa possa ser consumida na aciaria. Uma planta piloto foi instalada na ETE-III da VMB, onde foi gerada a carepa limpa para os testes na própria empresa. A sucata, devido a sua crescente demanda, mostra-se como matéria-prima cara e de difícil aquisição no mercado atual, enquanto que a carepa está sendo estocada sem definição certa quanto ao seu destino. A técnica por DUS mostrou que este material é de fácil processamento e que eleva o seu valor agregado, substituindo com eficácia a utilização da carepa nas operações de refino.

Palavras-chave: Carepa, sucata, desagregador ultra-sônico, refino.

¹ Contribuição a ser apresentada no XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais – Internacional – ABM – 16 a 18 de Maio de 2005 – Vitória/ES.

² Químico Industrial e Mestrando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP;

³ Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP;

⁴ Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP e da Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT.

INTRODUÇÃO

Infelizmente os resíduos industriais ainda são freqüentemente dispostos em aterros, em contato direto com o solo, ou em recipientes com os quais não dão garantia de proteção perene contra vazamentos. Algumas áreas destinadas a estes resíduos já estão bastante comprometidas e em algumas empresas têm ocorrido acidentes nestes depósitos, gerando impactos ambientais, paradas operacionais e até perdas fatais. As legislações ambientais estão a cada dia mais rigorosas, o que vem forçando as empresas a dar destinos mais seguros aos seus resíduos.

Em 2000, a produção anual de aço bruto no mundo foi de 780 milhões de toneladas. Tal volume de produção foi responsável pela geração de aproximadamente 30 milhões de toneladas de resíduos recicláveis. No Brasil, onde a produção de aço anual foi de 25 milhões de toneladas, foram gerados cerca de 1,2 milhões. Os principais resíduos recicláveis numa usina siderúrgica integrada são: pós da sinterização, pós e lamas de alto-forno, lamas de aciaria, carepas de lingotamento contínuo, carepas de escarfaagem, lamas de laminação e os finos de coque^[1]. A recuperação dos teores metálicos contidos nestes resíduos passou a ser muito importante tanto quanto aos limites impostos pelas legislações ambientais, como do ponto de vista econômico visto que substituem, em parte, matérias-primas geralmente empregadas no processo.

Os grandes blocos econômicos estão se consolidando no cenário mundial e produzindo uma série de mecanismos para proteção de seus mercados. Há fortes indícios de que as regulamentações e normas ambientais nos mercados comuns, principalmente dos países industrializados, constituirão barreiras que dificultarão a entrada e comercialização dos produtos originários de outros países que não integrem esses mercados.

Assim, encontrar alternativas tecnológicas para destinação desses resíduos vem sendo uma das prioridades das empresas. A meta é aumentar a média de reciclagem de resíduos do setor. A pesquisa e o sistema de gestão deve ser implantado dentro de uma visão de planejamento, desenvolvimento, controle e acompanhamento (PDCA), porque desta forma ter-se-á uma forma contínua de trabalho e desenvolvimento em prol da empresa e do meio-ambiente.

RESÍDUOS SIDERÚRGICOS

A siderurgia brasileira tem uma geração média de resíduos de 700kg por tonelada de aço produzido. Cerca de 50% desses resíduos são escórias de alto-forno e aciaria e a outra metade engloba os finos, pós, lamas, borras e refratários. As tabelas 1 e 2 nos informam abaixo a quantidade estimada e possíveis alternativas de consumo para os principais resíduos siderúrgicos.

Tabela 1. Dados estimados da geração de resíduos siderúrgicos.^[1]

| | Mundo | | Brasil |
|--------------------------------------|------------------|---------------|---------------|
| | kg/t gusa ou aço | Milhões t/ano | Milhões t/ano |
| <i>Recicláveis</i> | 43 | 30 | 1,2 |
| <i>Poeira de alto-forno</i> | 1 a 2 (***) | 0,5 a 1,0 | 0,2 a 0,04 |
| <i>Lama de alto-forno</i> | < 1 (***) | ~ 0,2 | ~ 0,001 |
| <i>Poeira de sinterização</i> | 15 | 7 | 0,3 |
| <i>Finos de coque</i> | - | - | - |
| <i>Lama grossa do conversor</i> | 5-6 | 2,5 | 0,1 |
| <i>Lama fina do conversor</i> | 17 | 8 | 0,34 |
| <i>Carepas</i> | 10-20 | 7 | 0,3 |
| <i>Poeira aciaria elétrica</i> | 15 | 4,6 | 0,07 |
| <i>Escória alto-forno</i> | 150 a 350 (300) | 140 | 6,0 |
| <i>Escória conversor</i> | 100 | 47 (*) | 2,0 (**) |
| <i>Escória lingotamento contínuo</i> | 30-35 | 17 (*) | 0,7 (**) |
| <i>Escória aciaria elétrica</i> | 15 | 5 (*) | 0,075 |

(*) 60% aço por conversor e 40% por aciaria elétrica

(**) 80 e 20% respectivamente

(***) Pós e lamas p/ produção de gusa = 16,9 kg/t e para aciaria = 16 kg/t

Tabela 2. Destinação dos principais resíduos siderúrgicos recicláveis.^[1]

| RESÍDUO | DESTINO | OBSERVAÇÃO | % Fe | ALTERNATIVA |
|---------------------------------|---|-----------------------|---------------------------|--|
| <i>Poeira de alto-forno</i> | 100% sinterização | Diminui rendimento | 41 C = 26% | Em aciaria ou DRI como redutor |
| <i>Lama de alto-forno</i> | 50% sinterização (teor de alcalinos) | Diminui rendimento | 37 C = 30% | Em aciaria ou DRI como redutor |
| <i>Poeira de sinterização</i> | 100% sinterização | Diminui rendimento | - | Em aciaria ou DRI |
| <i>Finos de coque</i> | sinterização | - | - | - |
| <i>Lama grossa do conversor</i> | 15% reciclado, 11% comercializado e 42% p/ aterro | Depende do teor de Zn | 87 sendo 85% metálico | Em aciaria ou DRI recuperação de Zn |
| <i>Lama fina do conversor</i> | | | 60 sendo 32% metálico | |
| <i>Lama laminação</i> | - | - | 65% | - |
| <i>Carepa</i> | 83% reciclado | p/ óleo < 2% | 74% | Em aciaria ou DRI |
| <i>Poeira de aciaria</i> | 25% comercializado | Contém metais pesados | 30 a 50% Zn = 10 a 25% | Reciclagem em aciaria ou recuperação de Zn |

SUCATA

Com a tendência das siderúrgicas buscarem o aumento de produtividade sem aumentar suas áreas de redução, as empresas têm aumentado a carga sólida nas aciarias. Muitas empresas estão optando por aciarias elétricas com eliminação de unidades de redução, por questões de custo e restrições ambientais, tornando imperativo desenvolver materiais que possam suprir estas aciarias^[2].

A China, por exemplo, vem aumentando sua capacidade produtiva principalmente nas aciarias com aumento de carga metálica^[3], mas como todo país em desenvolvimento, tem baixa taxa de geração de sucata e como maior produtor mundial de aço, torna-se também um grande comprador de sucata.

Na Europa e EUA, a tendência é de desativar as áreas de reduções por questões de custos e restrições ambientais, aumentando a compra de semi-acabados, placas, blocos, tarugos e pães de gusa dos países em desenvolvimento, ampliando a produção de suas aciarias elétricas a partir de sucata^[3]. Este quadro implicará na elevação do preço de sucata e produtos semi-acabados, portanto todo o esforço no melhor aproveitamento de resíduos que possam vir a gerar sucata alternativa, será de enorme valia na questão econômica.

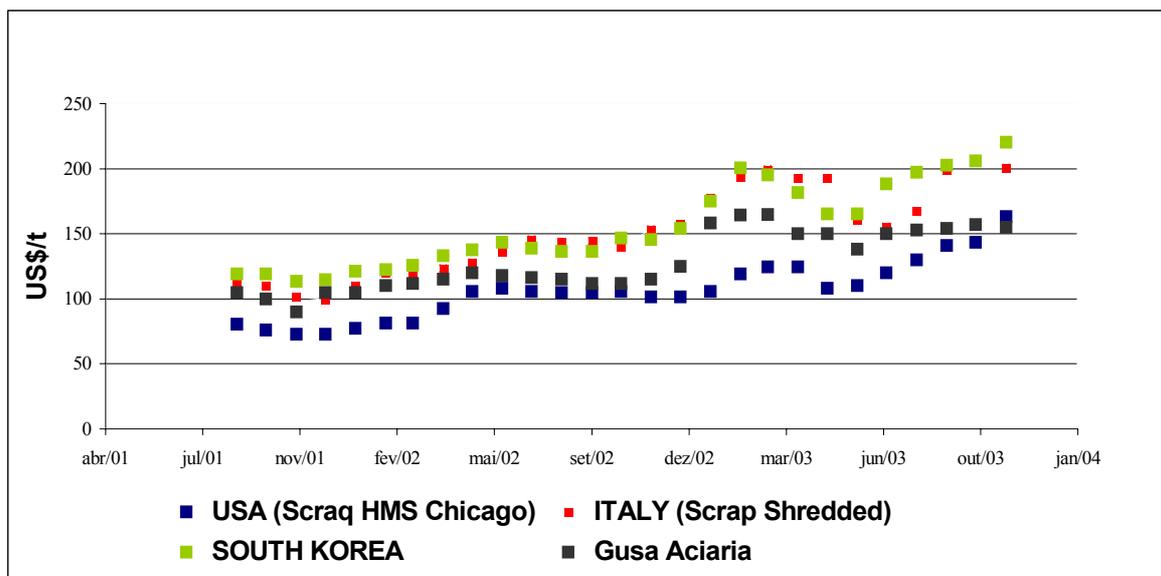


Figura 1. Evolução de preços da sucata e gusa.

Fonte: CRU STEEL METALLICS MONITOR

CAREPA

É um produto oriundo da oxidação da superfície do aço quando passa por aquecimento, resfriamento, tratamento de superfície e/ou ação do tempo (oxidação lenta sobre a superfície). As carepas são óxidos de ferro na forma de Fe^{2+} (FeO – wustita) e Fe^{3+} (Fe_2O_3 – hematita). Em algumas empresas este produto quando bem selecionado, pode ser consumido na sinterização em substituição aos minérios de ferro, mas tem restrição por elevar o teor de FeO do sínter, o que é ruim ao alto-forno devido à sua menor redutibilidade^[4]. No trabalho da British Steel Company –

BSC é informado, que carepas com teores de óleo e graxa superiores a 1,0% devem ser evitadas na sinterização, que é o principal consumidor deste resíduo. Tal motivo está na sobrecarga de materiais voláteis contidos nos óleos e graxas, os quais provocam explosões nos precipitadores eletrostáticos^[5].

A carepa oleosa, composta de carepa grossa e lama oleosa é oriunda da laminação e lingotamento contínuo. O material passa por um etapa de ciclonagem para a separação da carepa grossa, sendo o descarte da fração fina com óleo e água enviada para a estação de tratamento de efluentes. Nesta estação tem-se o processo de separação em tanques espessadores e decantadores, gerando a lama oleosa, que também é uma mistura de carepa fina, óleo e água.

A carepa grossa contém além dos óxidos de ferro (FeO e Fe_2O_3), óleo com teor de 0,5 a 2,5% e umidade de 1 a 10%. A lama oleosa também composta de óxidos de ferro (FeO e Fe_2O_3), contém óleo com teor de 20 a 30%, umidade de 20% a 30% e com 40% de sua massa granulométrica menor que 400#.

Na Figura 2 é mostrada que a carepa grossa e a lama oleosa são estocadas em pátios devidamente preparados com sistema de impermeabilização de solo. A carepa grossa às vezes consegue mercado e a lama oleosa tem sido enviada para empresas que co-processam, mas que cobram pelo serviço.



Figura 2. Carepa oleosa (à esquerda) e lama oleosa (à direita) nos depósitos de resíduos industriais da VMB.

O produto obtido do beneficiamento por Desagregação Ultra-Sônica-DUS^[6] é limpo e permite que a carepa possa ser consumida em aciaria, o que eleva seu valor agregado uma vez que estará reduzindo a compra de sucata. Por estar acondicionada em tambores, ela tem característica de sucata pesada mas, como as partículas têm elevadas superfícies específicas, passa a ter característica de sucata leve. As carepas nas várias formas características pela sua geração têm restrições nas suas aplicações em conversores, principalmente pelo teor de óleo e água. Tais contaminantes podem provocar acidentes de alta gravidade quando sua aplicação é direta, ou seja, sem tratamento prévio. Desta forma, o processo DUS têm a finalidade de desagregar as partículas para se fazer a sua separação gravimétrica para posterior secagem e armazenamento, favorecendo seu consumo. Tem-se na Figura 3, a forma ilustrativa simplificada do referido processo de beneficiamento da carepa.

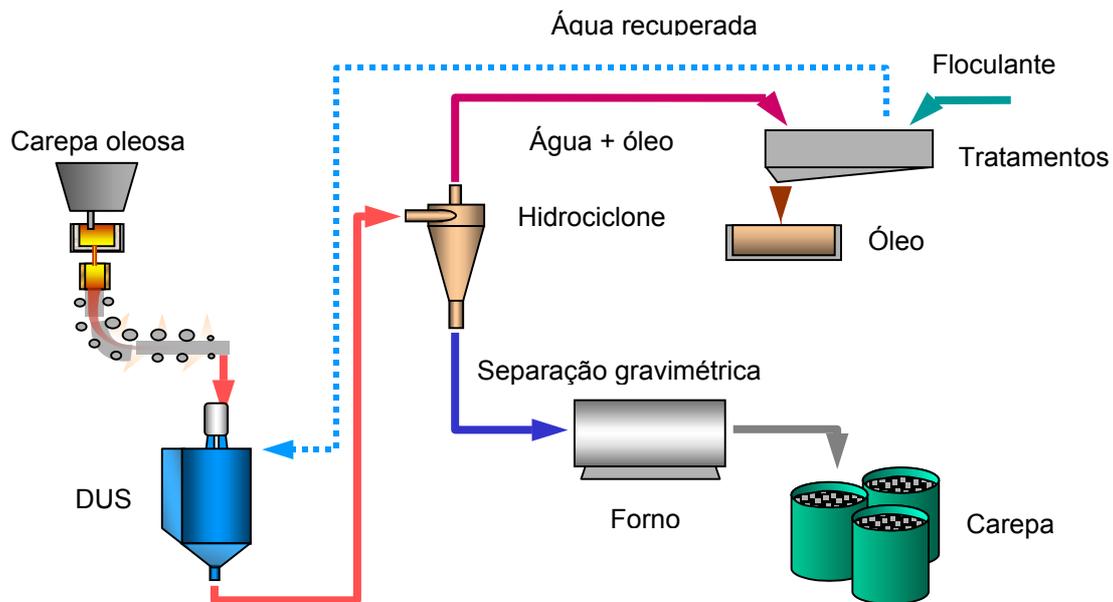


Figura 3. Fluxo do beneficiamento da carepa pelo processo DUS.^[6]

Uma planta piloto foi instalada na ETE-III da VMB, onde foi gerada a carepa limpa para os teste na aciaria da própria empresa. O material depois da saída do sistema de separação por DUS, passa por um secador rotativo para retirada de qualquer umidade existente, podendo ainda perder algum volátil residual existente. Esta secagem é feita em temperaturas superiores à 250°C, compatibilizando o tempo de residência com a umidade final objetivada e capacidade produtiva. O tipo de combustível utilizado para a queima neste sistema foi o gás natural. Na figura 4 abaixo são mostradas as fotos da borra oleosa e da carepa tratada ao final do processo.



Figura 4. Lama oleosa antes e depois do processo.

A escolha pelo uso de tambores para o acondicionamento da carepa, representado pela Figura 5, foi a forma pela qual poderia oferecer garantia à integridade do material contra absorção de umidade, melhor estocagem na aciaria, e melhor controle na sua dosagem para o LD. Os tambores carregados apresentaram pesos entre 520-540kg/tambor e o seu manuseio compreendeu desde a sua saída do sistema de separação por DUS (Figura 3), até o carregamento do conversor da VMB (Figura 5).



Figura 5. a) Carepa tratada e armazenada em tambores que serão enviados para a aciaria da VMB.
b) Carregamento de sucata no conversor LD da VMB.

A carepa é então enviada para a aciaria em tambores, sendo carregada na canaleta (caçamba), a qual é usada para carregamento de cargas sólidas no conversor. Após o carregamento das sucatas, é feito o carregamento do gusa através da panela pelicano e portanto, a carepa segue o processo normal de carregamento de um conversor LD, conforme mostrado pela Figura 5, onde o processo refino é então conduzido da mesma forma, ou seja, com os sopros e adições.

A sucata trata-se do material imprescindível ao processo LD já que a conversão do gusa a aço é acompanhada de intensa geração de calor, onde este material funciona como um refrigerante, permitindo o controle da temperatura do aço ao final do sopro. De modo geral, a quantidade de sucata gerada na usina é inferior ao consumo no processo LD, uma vez que tem-se buscado melhorar os rendimentos de produção que, conseqüentemente, geram menos sucatas. Assim, a aquisição de sucata externa e o emprego de outros agentes refrigerantes se mostra como uma necessidade do processo, sendo requerido o controle criterioso na seleção e emprego desses materiais.^[7]

Diversos fatores influenciam na composição da carga de sucata dos convertedores LD. O mais importante deles é a disponibilidade de gusa líquido que, aliado a sua composição e temperatura, determina a percentagem de sucata deve ser carregada no forno.^[8] No entanto, no que se diz respeito a carepa, pode-se ter uma vantagem financeira e ambiental em relação sucata. A sucata, devido a sua escassez, mostra-se como matéria-prima cara e de difícil aquisição no mercado atual, enquanto que a carepa está estocada em pátio de rejeito de usinas sem uma definição certa quanto ao seu destino. A técnica por DUS mostrou que este material é de fácil processamento e que eleva o seu valor agregado, substituindo com eficácia a utilização da carepa.

REFINO:

Atualmente, a produção do aço via LD atinge mais de 550 milhões de toneladas anuais, correspondendo cerca de 60% da produção mundial de aço líquido, tal processo mostrou sua importância na transformação do gusa líquido em aço de forma econômica e produtiva.

A seqüência de reações de oxidação no processo LD depende de fatores termodinâmicos e cinéticos. As equações de energia livre disponíveis na literatura para as várias reações de oxidação permitem determinar a atividade do oxigênio no metal em equilíbrio com as concentrações dos solutos. Para isso é preciso o conhecimento das atividades dos elementos no banho.^[9]

Termodinamicamente, para calcular a seqüência de oxidação dos elementos deve-se calcular a atividade do oxigênio em equilíbrio com vários elementos, e, o primeiro a se oxidar será aquele para o qual h_o (atividade henriana) resultar em menor valor^[9]. Para o cálculo de h_o nas reações acima se deve calcular os vários K_{eq} . (constante de equilíbrio). Seguindo o método de Wagner para a avaliação do coeficiente de atividade (f_y) de um soluto em um sistema multicomponente, leva-se em consideração a influência de outros solutos sobre o coeficiente de atividade de um elemento em solução diluída no ferro líquido.^[10]

Tabela 3. Dados cinéticos e termodinâmicos para as equações de refino.

| <i>Considerando a pressão de CO e CO₂ iguais a 1 atm</i> | | | | | |
|---|----------------------------|----------------|------------------|--------------------------|------------|
| <i>Equação de Refino</i> | $\Delta G_f^0(\text{cal})$ | $\ln(K_{eq.})$ | $K_{equilíbrio}$ | $\Delta G_f(\text{cal})$ | h_o |
| $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow (\text{SiO}_2)$ | -52726,8 | 16,3484 | 1,3E+07 | 0 | 0,00010216 |
| $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ | -20737,5 | 6,42982 | 620,065 | 0 | 0,000050 |
| $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ | -4776,17 | 1,48089 | 4,39686 | 0 | 0,22743518 |
| $\text{Mn} + \text{O} \rightarrow (\text{MnO})$ | -39214,4 | 12,1587 | 190755 | 0 | 0,000042 |
| $2\text{P} + 5\text{O} \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_5)$ | 60930,9 | -18,8921 | 6,2E-09 | 0 | 58,867249 |
| $\text{Fe} + \text{O} \rightarrow (\text{FeO})$ | 8286,11 | -2,56918 | 0,0766 | 0 | 13,0550829 |

No processo LD existe a anomalia do carbono, isto é, a condição está muita além do equilíbrio carbono-oxigênio. A oxidação do silício se inicia imediatamente, seguida pelo manganês, ao mesmo tempo em que o fósforo começa a ser removido enquanto o manganês e silício ainda estão oxidando e antes do início da eliminação do C^[10].

A imediata oxidação do fósforo é explicada pela rápida dissolução da cal na escória. Com referência ao afastamento das condições de equilíbrio do carbono, deve-se procurar a explicação na cinética de reação. Os fatores cinéticos podem operar de tal modo que o início da primeira reação termodinamicamente possível seja retardado. Ou, a taxa da reação é tal que o oxigênio é fornecido ao metal numa taxa superior à de consumo e então, atinge-se um ponto em que o segundo elemento começa a se oxidar. Se a segunda reação é favorecida pela cinética, este segundo elemento pode ser oxidado total ou parcialmente, enquanto que a primeira reação mal começou.^[10]

Em teste realizado na aciaria da Usiminas, com a implantação de sopro combinado para acompanhamento do carbono de fim de sopro e redução do silício e fósforo, foi desenvolvido um modelo matemático de sopro, baseando-se na análise da escória e aço durante o sopro, conjugada com a temperatura e demonstrada na Figura 6.^[11]

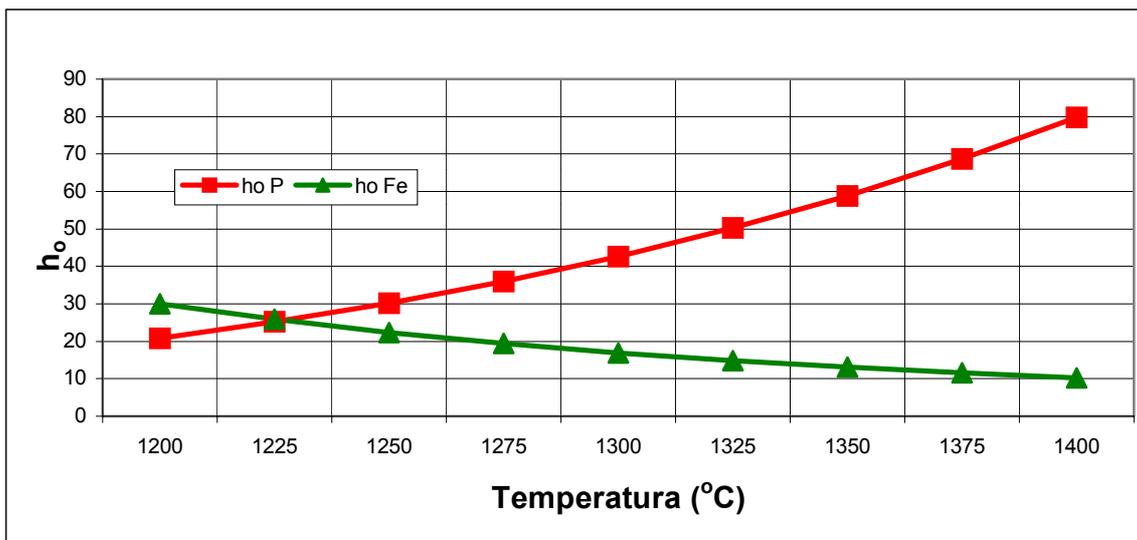


Figura 6. Gráfico da atividade do oxigênio dissolvido em equilíbrio com o fósforo e o ferro, em função da temperatura.

O gráfico acima mostra as curvas de atividade henriana do oxigênio em função da temperatura para as reações com o ferro e o fósforo. Nota-se neste ensaio que há um ponto de intersecção entre estas curvas na temperatura de 1225°C, mostrando que as atividades henrianas são próximas de 25 de acordo com o modelamento.

Agradecimentos

REDEMAT, CNPq, VMB, Fundação Gorceux.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 TAKANO, C.; DEODORO, J. T. C.; NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B.; LENZ, G.; MARTINS, D. S. A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. 2000, São Paulo. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
- 2 SOARES, R.C. Aços planos em alta: entrevista. **Revista Metalurgia & Materiais**, São Paulo, v. 55,n. 491, p. 426-428, set. 1999.
- 3 SOARES, C.A.W. Mercado de minério de ferro: perspectivas e desafios. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 3., 2001, Ouro Preto, MG, 2001.
- 4 PENIDO, J. N.; HARANO, E. L.; SILVA, M. C. Consumo de rejeitos industriais em uma sinterização. **Revista Metalurgia & Materiais**, São Paulo, v. 50, n. 429, p. 512-521, maio 1994.

- 5 AUMÔNIER, J.; JUCKES, L.M.; TRAICE, F. B. British Steel Public Limited Company. In: SEMINÁRIO SOBRE PROCESSAMENTO, UTILIZAÇÃO E DESCARTE DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA, 1996, Balatonszékplak, Hungria.
- 6 SOUZA, E. L.; OLIVEIRA, C. P.; GOMES, J. E. L.; ARAÚJO, F. G. S. **Estudo e desenvolvimento de um processo de tratamento de resíduos siderúrgicos através da técnica de desagregador ultra-sônico**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, 2003.
- 7 ETRUSCO, G. S. P. **Aciaria LD**. São Paulo: ABM, 1992.
- 8 OLIVEIRA, C. A.; CARDOSO, C. R. O.; VIEIRA, S. R.. Otimização do carregamento na aciaria. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 35., 1980, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1980.
- 9 LÚCIO, A. **Físico-química metalúrgica**. Belo Horizonte: UFMG, 1965. 4v.
- 10 LÚCIO, A. **Físico-química do processo LD**. Belo Horizonte, UFMG, 1965.
- 11 FARIA, M. A. A.; VIANA, J. F.; PEREIRA, M. A. Análise das reações de refino e formação de escória em convertedores. **Revista Metalurgia & Materiais**, v. 46, n. 424, p. 1016-1028, dez. 1993.

APPLICATION OF MILL SCALE TREATED BY ULTRA-SOUND PROCESS

*Adriano Ferreira da Cunha²
Gerson de Araújo Filho³
Álvaro Martins Júnior³
Olídio Carlos Blanc Gomes³
Paulo Santos Assis⁴*

Abstract

The Brazilian ironmaking has a waste average generation of 700kg per ton of produced steel. Round 50% of these wastes are blast-furnace and steel plant slags, while the other half covers fines, powders, muds, drosses and refractories. The main recycled wastes from an integrated steel mill are: powders from sintering, powders and muds from blast-furnaces, muds from steel plant and rolling, mill scales from continuous casting and scarfing and fines from coke. Recuperation of metallic contents presented in these wastes came to be very important either concerned to the limits obliged by the environmental legislation or by the economical point of view, inasmuch as they replace raw-materials employed in process. Mill scale is a product from the oxidation of steel when it is submitted to the thermal gradient or just action of weather. They are oxides of iron in form of wustite and hematite, and their product obtained through of improvement by Ultra-Sound Disaggregation – USD, is clean and allows that the mill scale might be spent in steel plant. One pilot plant was installed in the VMB's ETE-III, where was produced the cleaned mill scale for testing on the own company. Scrap, due its increasing demand, shows itself like an expensive raw-material and with hard acquisition on the actual market, while mill scale is being stored without definition about its destination. The technique of USD showed this material is of easy processing and that it enhances its aggregated value, replacing with efficiency the use of scrap in refining operations.

Key-words: Mill scale, scrap, ultra-sound disaggregation, refining.