

ANTONIO MINCHERIAN MOSTAFA CORDEIRO

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS REFRACTÁRIOS USADOS
NO FORNO WAELEZ**

Projeto de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo, no âmbito do Curso de
Engenharia de Materiais

São Paulo
2021

TRATAMENTO DE RESÍDUOS REFRATÁRIOS USADOS NO FORNO WAEELZ

Projeto de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo, no âmbito do Curso de
Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco
Rolando Valenzuela Diaz

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na publicação

Cordeiro, Antonio Mincherian Mostafa
Tratamento de resíduos refratários usados no Forno Waelz / A. M. M.
Cordeiro -- São Paulo, 2021.
p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1.Materiais refratários 2.Economia circular 3.Separação
Magnética I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus.

Agradeço aos meus pais Denise e Clóvis, e aos meus irmãos, André e Camila que sempre estiveram ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória pela universidade.

Agradeço a meu orientador, Francisco Rolando Valenzuela Diaz por aceitar conduzir meu trabalho de pesquisa.

Às minhas amigadas, tanto àquelas formadas ao longo da universidade, quanto àquelas que se mantiveram ao longo de minha graduação.

A todos os funcionários da Nexa, os quais se mostraram extremamente solícitos e entusiasmados para me ajudar ao longo do trabalho.

Por último, mas não menos importante, também gostaria de agradecer a todos os meus professores do curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, os quais demonstraram comprometimento com a excelência e qualidade do ensino.

Resumo

Com o aumento exponencial da população junto com a taxa de consumo, a matéria-prima e os aterros sanitários inevitavelmente se tornam mais limitados e valiosos. Essas tendências tornam a reciclagem uma opção mais viável e comum e oferecem oportunidades para as empresas criarem vantagens competitivas por meio de atividades de reciclagem adequadas. Embora algumas indústrias tenham desenvolvido sistemas de reciclagem muito grandes e eficazes, em geral apenas uma pequena porcentagem dos resíduos industriais são reciclados.

Junto com a empresa Nexa Resources, este trabalho trouxe rotas para tratamento dos materiais refratários que são gerados na refinaria de Juiz de Fora. Dentre os processos metalúrgicos para tratamento do minério de zinco, é comum a substituição dos refratários aluminosos usados no Forno Waelz, e, conseqüentemente, os refratários antigos sobram como rejeitos. O estudo visou averiguar qual seria a melhor solução para a empresa tratar esses rejeitos.

Desta forma, o trabalho realizado apresentou como objetivo achar uma rota alternativa para reuso ou reciclagem de materiais refratários que são gerados de um processo metalúrgico, alinhando os objetivos da empresa geradora dos resíduos com a Economia Circular. Este estudo propôs a forma mais sustentável de reaproveitamento destes materiais, seja pela venda direta do resíduo ou por algum método de reciclagem.

Palavras-chave: refratário, Forno Waelz, reciclagem, resíduos, separação magnética, economia circular.

Abstract

As world population increase along with the rate of consumption, raw materials and landfills inevitably become more qualified and valuable. These trends make recycling a more viable and common option and enables several companies to create competitive advantages through recycling activities. Although some companies created large and efficient recycling systems, in general only a small amount of industrial waste is recycled.

This work was carried out in conjunction with the company Nexa Resources. The objective is to bring routes for the treatment of refractory materials that are generated at the Juiz de Fora smelter. Among the metallurgical processes for treating zinc ore, it is common to replace the aluminous refractories used in the Waelz Furnace, and, consequently, the old refractories are left over as tailings. The study aimed to find out what would be the best solution for the company to treat these wastes.

Thus, the work was carried out with the objective of suggesting an alternative route for the reuse or recycling of refractory materials that are generated from a metallurgical process, aligning the objectives of the company that generates the residues with the Circular Economy. This study proposed the most sustainable way of reusing these materials, either by direct sale of the waste or by some recycling method.

Keywords: refractories, Waelz Kiln, recycling, tailings, magnetic separation, circular economy.

Lista de Imagens

Figura 1 - Economia Circular (Fonte: Comissão Europeia, 2014a)	13
Figura 2 - Fluxograma do Processo Eletrolítico do Zinco [4].....	15
Figura 3 - Esquema do Processo Waelz [7].	18
Figura 4 - Primeiro alto-forno da Alemanha retratado em miniatura. Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Blast_furnace	21
Figura 5 - Diagrama de fases dos sistemas aluminossilicatos. [13].....	33
Figura 6 – Exemplificação esquemática de um Forno Waelz	37
Figura 7 - Explicação esquemática da formação de acreções com uma visão da seção transversal do Forno Waelz.....	38
Figura 8 - Filtro Eletromagnético em operação.....	43
Figura 9 - Aproximadamente 382 metros cúbicos de resíduos. Mistura de refratários de diferentes fornos da planta	44
Figura 10 - Espectro para identificação da principal fase da amostra da acreção do forno (FeMnO).....	45
Figura 11 - Representação esquemática da separação magnética	46
Figura 12 - Modelo do Filtro Magnético para uso na metodologia proposta.....	47
Figura 13 – a) Amostra Inicial; b) Quebra manual das amostras; c) Amostra final	49
Figura 14 – Fluxograma dos testes propostos	50
Figura 15 - Esquema de separação magnética usado na Nippon Steel	51
Figura 16 - Matriz de Decisão do Trabalho	54
Figura 17 - Próximos passos do projeto junto à empresa.....	55

Sumário

1. Introdução.....	11
1.1. Sobre a Nexa.....	11
1.2. Tratamento de Refratários	11
2. Objetivos	11
3. Revisão Bibliográfica.....	12
3.1. Economia Circular.....	12
3.2. Metalurgia do Zinco	14
3.2.1. Processo Eletrolítico	14
3.2.2. Redução Carbotérmica.....	16
3.2.3. Processo Waelz.....	18
3.2.4. Planta de Juiz de Fora	19
3.3. Materiais Refratários	20
3.3.1. Principais Propriedades	21
3.3.1.1. Propriedades Físicas	21
3.3.1.1.1. Densidade Aparente	21
3.3.1.1.2. Porosidade Aparente	22
3.3.1.1.3. Permeabilidade	22
3.3.1.1.4. Distribuição de tamanho de poros	22
3.3.1.1.5. Distribuição granulométrica.....	22
3.3.1.1.6. Área superficial específica	23
3.3.1.2. Propriedades Mecânicas	23
3.3.1.2.1. Resistência à compressão e flexão.....	23
3.3.1.2.2. Módulo de elasticidade	23
3.3.1.2.3. Tensão x deformação	24
3.3.1.2.4. Teste de carga e refratariedade sob carga	24
3.3.1.2.5. Resistência à abrasão	24

3.3.1.3.	Propriedades Químicas/Mineralógicas	24
3.3.1.3.1.	Análise Química	24
3.3.1.3.2.	Análise Mineralógica	25
3.3.1.3.3.	Análise Termogravimétrica.....	25
3.3.1.3.4.	Espectrometria de infravermelho.....	25
3.3.1.3.5.	Resistência ao ataque de escórias	26
3.3.1.4.	Propriedades Térmicas	26
3.3.1.4.1.	Temperatura de fusão.....	26
3.3.1.4.2.	Refratariedade.....	26
3.3.1.4.3.	Expansão Térmica	27
3.3.2.	Classificação.....	27
3.3.2.1.	Classificação quanto ao comportamento com relação às escórias	28
3.3.2.1.1.	Refratários Ácidos	28
3.3.2.1.2.	Refratários Básicos	28
3.3.2.1.3.	Refratários Neutros	28
3.3.2.2.	Classificação quanto à composição química	28
3.3.2.2.1.	Sílica	28
3.3.2.2.2.	Alumina.....	30
3.3.2.2.3.	Aluminossilicatos	32
3.3.2.2.4.	Outros Tipos de Refratários	35
3.3.3.	Refratários usados no Forno Waelz	35
3.3.4.	Resíduos Refratários	38
3.3.5.	Reciclagem de Materiais Refratários	39
3.4.	Separação Magnética.....	40
3.4.1.	Filtro Magnético HI	42
4.	Método Proposto.....	44
4.1.	Separação Magnética.....	46

4.2.	Fluxograma dos testes	47
5.	Discussão.....	50
5.1.	Possíveis Resultados e Problemas.....	51
6.	Conclusão	55
7.	Sugestões para trabalhos futuros	55
8.	Referências	56

1. Introdução

1.1. Sobre a Nexa

A Nexa Resources é uma das maiores mineradoras de zinco do mundo, além de produzir cobre e chumbo. Atua há mais de 60 anos nos segmentos de mineração e metalurgia, com operações localizadas no Brasil e no Peru e escritórios em Luxemburgo e Estados Unidos, fornecendo seus produtos para todos os continentes do mundo. Seus colaboradores atuam, todos os dias, focados na construção da mineração do futuro, para ser cada vez mais sustentável, inovadora e com as melhores práticas de segurança e respeito às pessoas e ao meio ambiente. Desde 2017, suas ações são negociadas nas Bolsas de Valores de Nova York e Toronto, sendo seu acionista majoritário a Votorantim S.A.

1.2. Tratamento de Refratários

Os refratários são largamente utilizados em indústrias metalúrgicas, entretanto, como qualquer material, possuem um tempo de vida útil. Ao final deste tempo, muitas empresas acabam destinando estes materiais para pilhas de resíduos misturados com outros materiais, o que dificulta o tratamento e encurta a vida dos depósitos.

Atualmente, com as empresas buscando cada vez mais rotas sustentáveis, é importante o tratamento e despejo devido dos resíduos gerados, principalmente na mineração.

No caso deste trabalho, foi abordado o tratamento de resíduos refratários gerados na refinaria de Juiz de Fora, buscando uma rota alternativa por meio do beneficiamento do material.

2. Objetivos

- Propor rota de beneficiamento dos refratários;
 - Esboçar método para analisar viabilidade técnica da rota;
 - Transformar os resíduos refratários do Forno Waelz de Classe I em Classe II;
- Vale também ressaltar quais não serão os objetivos deste trabalho:
- Análise da Viabilidade Financeira e Operacional em larga escala da rota de beneficiamento proposta;

É importante salientar que este projeto ainda está em andamento junto com a empresa, e os resultados finais não serão mostrados neste trabalho de conclusão de curso,

será mostrado apenas a proposta de testes para averiguação da viabilidade técnica da rota de beneficiamento, e a justificativa por trás da escolha dos testes. Os testes não puderam ser realizados no decorrer deste ano por conta da pandemia de Covid-19, o que restringiu os resultados gerados ao final do trabalho.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Economia Circular

A economia chegou aos patamares de hoje baseado no modelo linear de negócios, basicamente extraíndo, transformando, produzindo, utilizando e descartando as matérias-primas [1]. O modelo foi utilizado em escala em todo mundo desde a Revolução Industrial, quando a população humana começou a aumentar de maneira exponencial, e a produção tecnológica se desenvolveu de maneira nunca antes vista. Durante o século XX, a produção industrial e tecnológica não considerava que os recursos naturais poderiam um dia estar ameaçados, e, por isso, os processos muitas vezes geravam desperdícios e o despejo indevido de diversos resíduos [2].

Este modelo vem sendo amplamente questionado, principalmente por conta da incompatibilidade entre o que é produzido e a quantidade de recursos naturais hoje presentes na Terra. Em outras palavras, a forma e a velocidade na qual a humanidade usa os recursos naturais são insustentáveis para as gerações futuras. Segundo World Wide Fund Nature (WWF), no atual nível de consumo da população mundial, a Terra demora 1 ano e 6 meses para recompor o que foi consumido em um ano. Já é esperado ainda que a população mundial possa atingir cerca de 9 bilhões de pessoas em 2050 [3] e que o nível de consumo só aumente no futuro próximo. Logo, é possível notar que nosso planeta continua seguindo um caminho de produção e consumo insustentável, e este problema não pode ser ignorado.

Neste contexto, a implementação um novo modelo de desenvolvimento é necessário de maneira urgente, tanto para as empresas como para os países, o modelo que vem sendo mais discutido é o desenvolvimento sustentável. Nas décadas recentes, os países estão tentando se organizar para achar alternativas que consigam conciliar o desenvolvimento econômico das nações e a preservação de nossa existência no planeta. Algumas novas abordagens com vista à limitação do uso de recursos, novas formas de produzir, utilizar e descartar produtos que sejam menos poluentes e prejudiciais ao ambiente em que vivemos, são temas extremamente atuais.

Uma maneira que hoje em dia tem sido amplamente discutida e utilizada é a Economia Circular. Este modelo permite repensar diversas práticas econômicas que hoje são consideradas maléficas, para um modelo no qual o produto tem como objetivo "fechar o ciclo de vida". Na prática, este método tende a reduzir o consumo de matérias-primas e energia. Este método é uma maneira de colocar em xeque as antigas práticas de consumo e descarte de materiais, e vem sendo cada vez mais implementada em diversas empresas e instituições.

Enquanto fonte de inovação e permitindo a redução da procura de recursos naturais com a recuperação de desperdícios e resíduos, a Economia Circular abre excelentes perspectivas a serem encaradas pelas empresas como forma de alavancar e motivar o crescimento com bases sólidas e com futuro, além das vantagens competitivas no contexto de um mercado global altamente dinâmico.

A origem da Economia Circular veio do arquiteto suíço Walter R. Stahel, o qual influenciou muito a área de sustentabilidade industrial. Segundo ele, existe um grande impacto em realizar uma economia fechada com relação à eficiência de recursos, prevenção na geração de resíduos, criação de empregos, e no próprio papel da inovação. Tudo isso tem como base a extensão da vida útil dos bens, com a aplicação de métodos como a reutilização, reparo, renovação e reciclagem nas economias industrializadas. A Figura 1 pode mostrar de maneira esquemática como a Economia Circular funciona.

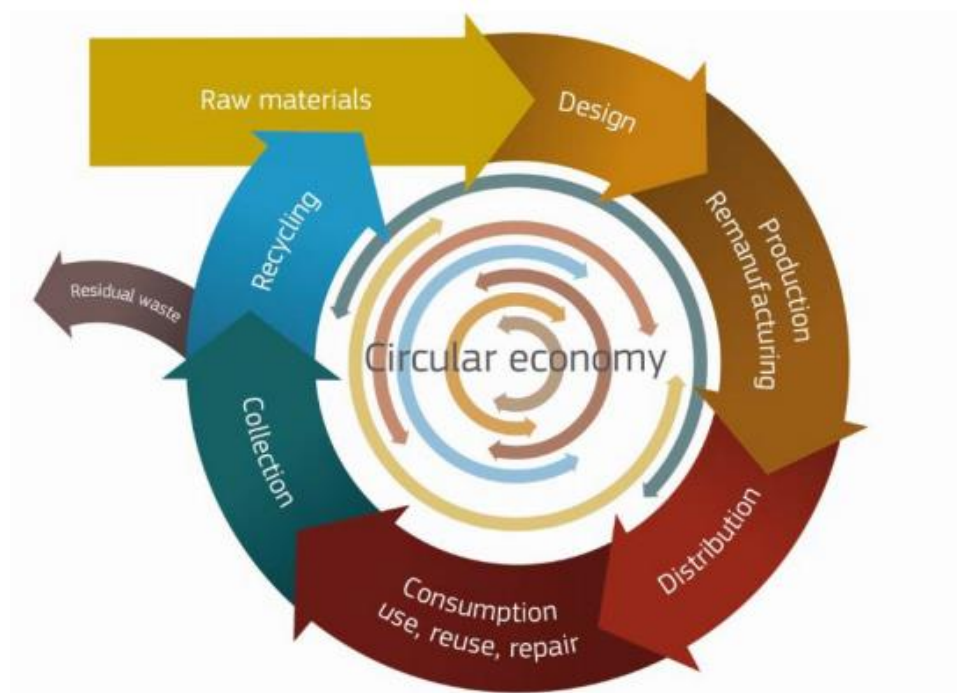


Figura 1 - Economia Circular (Fonte: Comissão Europeia, 2014a)

3.2. Metalurgia do Zinco

O zinco é um metal com diversas aplicações na indústria. Ele pode ser usado para a fabricação de componentes de metal na forma de ligas de fundição sob pressão e latão, onde é ligado ao cobre [4]. O principal uso do zinco atualmente na indústria é na galvanização, processo no qual é feita uma proteção superficial de zinco para evitar a corrosão do aço subjacente. O zinco também tem uso como óxido na formulação de borracha, para uso em fertilizantes e para vários usos farmacêuticos e médicos menores. É um elemento essencial para a vida e uma parte natural do meio ambiente.

Com o desenvolvimento tecnológico das nações, a demanda por zinco teve grande aumento desde 1970, e a reciclagem vem sendo um tema relevante também para este metal. Cerca de um terço do consumo é derivado de materiais reciclados e essa proporção vem crescendo à medida que mais ênfase é dada às questões ambientais e a reciclagem e reutilização de recursos. Uma grande parte do material reciclado está na forma de sucata de latão e o restante é encontrado na fundição e em outras sucatas metálicas. Parte do zinco pode ser encontrada ainda em outros resíduos, como escórias de galvanização e poeiras siderúrgicas da reciclagem de sucata de aço [4].

O mercado de zinco é regulado segundo a London Metal Exchange (LME), no qual os metais base são vendidos. Como este metal é uma commodity, seus preços irão variar de acordo com movimentações do mercado, e de acordo com as negociações que são realizadas durante todos os dias.

Como contextualização para o uso do Forno Waelz, é importante o entendimento dos princípios dos processos para formação do zinco metálico.

3.2.1. Processo Eletrolítico

O processo eletrolítico utiliza inicialmente uma solução de sulfato de zinco para eletrólise. O fluxograma básico do processo pode ser visto na Figura 2.

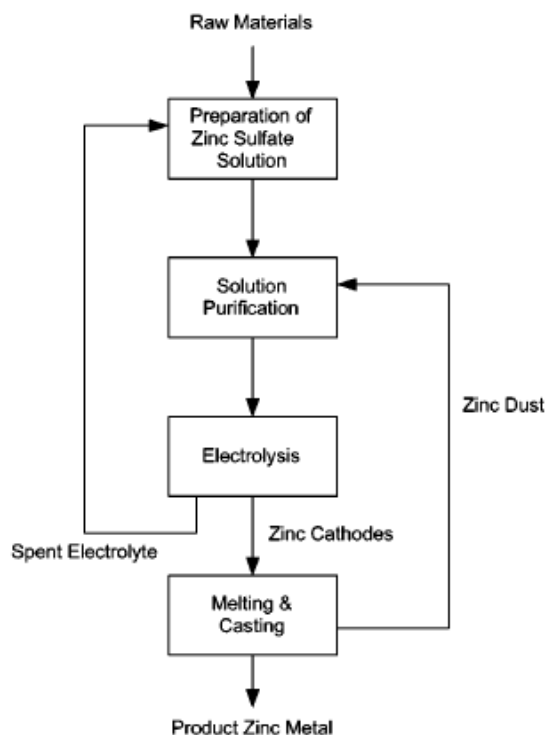


Figura 2 - Fluxograma do Processo Eletrolítico do Zinco [4].

A preparação da solução de sulfato de zinco utiliza ácido sulfúrico reciclado como eletrólito e pode assumir várias formas dependendo do material de alimentação. Se a alimentação bruta da fundição for um material oxidado, é mais prática a realização de uma dissolução simples no eletrólito com ácido. Mais comumente, as matérias-primas são concentrados de sulfeto de zinco e a etapa preparatória mais comum é ustular os sulfetos para eliminar o enxofre na forma de SO gasoso e converter a mineralização de zinco em óxido de zinco. Durante esta etapa de ustulação, outros tipos de sulfeto, como o de ferro, são convertidos em óxidos, os quais combinam com óxido de zinco para a formação de ferrita de zinco. As ferritas formadas são insolúveis em soluções muito diluídas de ácido sulfúrico, e requerem condições extremas de temperatura e pH (ácido) para serem atacadas. Nessas condições, o ferro deve ser dissolvido e removido da solução de lixiviação antes da ocorrência da eletrólise [4].

A etapa de preparação da solução envolve diversos estágios agressivos de lixiviação e um estágio de separação do ferro. Existem variações para este estágio, como por exemplo a lixiviação direta de sulfetos em uma solução de ácido sulfúrico sob condições oxidantes. O objetivo da lixiviação direta é converter a maior parte do sulfato de enxofre em enxofre elementar, o qual pode ser recuperado. Esta abordagem permite que um circuito fechado de solução de sulfato seja usado. Os sulfetos podem ser

totalmente oxidados a sulfato, mas a rejeição do sulfato da solução é necessária, geralmente por neutralização com cal. Isso adiciona um custo considerável em um sistema de circuito fechado [4].

O principal ponto para se ter sucesso na realização da deposição eletrolítica do zinco é a purificação do eletrólito e a remoção das impurezas com maior eletropositividade que o zinco. Além da contaminação do depósito de zinco, muitas dessas impurezas têm baixas sobretensões de hidrogênio e permitem a deposição preferencial de hidrogênio em vez de zinco. Isso leva a uma baixa eficiência do processo. Consequentemente, a remoção dessas impurezas por cimentação em pó de zinco é usada para a purificação da solução [4].

A eletrólise é realizada em células de tanque abertas usando ânodos de chumbo de placa paralela e cátodos de alumínio. Os cátodos são retirados das células periodicamente, o depósito de zinco é removido e a folha limpa é devolvida. O zinco decapado é fundido em um forno elétrico de indução e fundido em lingotes com ou sem adição prévia de elementos de liga [4].

Vale ressaltar que a planta de Juiz de Fora utiliza basicamente este tipo de processo para produção do zinco metálico.

3.2.2. Redução Carbotérmica

A redução Carbotérmica do zinco é considerada um processo pirometalúrgico. Nestes processos, ocorre a redução do óxido de zinco contido em uma fase sólida para produzir zinco metálico na forma de vapor. Em outros processos, o óxido de zinco é dissolvido em uma escória fundida e é reduzido diretamente na escória.

Quando os sulfetos são usados como matéria prima, é necessária a realização da ustulação (por meio de uma sinterização) com o intuito de se remover o enxofre. O resultado é a produção de um material duro com uma estrutura razoavelmente porosa. Isso é necessário para redução de gás em alta temperatura, onde é importante manter uma massa porosa aberta dentro de um forno para minimizar as restrições de fluxo de gás e evitar o arraste de poeira em gases de produto contendo vapor de zinco. Muitos tipos diferentes de fornos têm sido usados para realizar o processo de redução, desde retortas seladas até alto-forno, fornos elétricos e reatores de banho de escória [5].

O zinco é produzido na forma de vapor pelas reações de redução e é removido em uma corrente de gás de saída da qual pode ser condensado para metal líquido, ou pode ser

reoxidado a óxido de zinco gasoso. Altas temperaturas são necessárias para atingir o vapor de zinco estável na presença de dióxido de carbono e vapor de água. À medida que as misturas de gases são resfriadas, o equilíbrio retornará e tanto o óxido de zinco quanto o monóxido de carbono serão formados novamente. Uma apreciação da termodinâmica envolvida é necessária para entender a base de muitos dos processos usados [4].

O zinco pode ser simplesmente condensado por gases de resfriamento contendo vapor de zinco onde apenas o monóxido de carbono está presente.

Em processos que se utilizam da combustão *in situ* de carbono para fornecer calor de reação, o teor de zinco do gás é mais diluído e os gases tendem a ter teores maiores de monóxido de carbono, hidrogênio e oxigênio. Se o resfriamento do gás não for rápido, o zinco terá chances de ser reoxidado. Desta forma, é essencial que ocorra um resfriamento rápido da corrente de gás para absorver ou condensar o zinco antes que ocorra a reoxidação. Esses métodos baseiam-se no fato de que a reação do monóxido de carbono e do vapor de zinco é relativamente lenta. O próprio processo de condensação é difícil e pode ser severamente afetado pela presença de poeiras e outros compostos voláteis na corrente de gás [6].

Em alguns casos, as condições e propriedades da corrente de gás de redução não são adequadas para condensação devido à presença de materiais interferentes. Nesse caso, o oxigênio pode ser introduzido e o vapor de zinco metálico pode ser oxidado a uma fumaça de óxido de zinco em partículas finas. Isso pode ser coletado por filtração do gás e pode ser usado como alimentação para um outro processo de redução. A maioria dos processos que lidam com resíduos de baixo teor e materiais secundários se enquadram nessa categoria [6].

Um fator que dificulta a produção de zinco por meio da redução Carbotérmica é que o metal produzido fica altamente contaminado com chumbo e cádmio, e, por isso precisa ser refinado. Para isso são essenciais os métodos como a liquefação e a destilação. Na liquefação, o zinco é resfriado até um ponto próximo de seu congelamento, o que permite que os metais dissolvidos, tais como chumbo e ferro, sejam removidos em fases separadas. A destilação pode separar o zinco da maioria dos metais devido ao seu ponto de ebulição relativamente baixo e o cádmio pode ser separado devido ao seu ponto de ebulição ainda mais baixo. Um metal de alta pureza pode ser produzido por este método, mas a um custo de energia significativo.

Muitos dos processos de redução carbotérmica revisados são obsoletos, como métodos de autoclave. O ISF (*Imperial Smelting Furnace*) permanece como o principal

método pirometalúrgico de produção de zinco. No entanto, talvez haja crescente interesse no uso desses processos para o tratamento de resíduos e materiais secundários [4].

3.2.3. Processo Waelz

O Processo Waelz está entre os processos existentes que visam recuperar elementos de valor comercial presentes no Pó de Aciaria Elétrica (PAE). O PAE é um resíduo proveniente das indústrias siderúrgicas e possui altos teores de ferro, zinco, chumbo e outros compostos metálicos. O Processo Waelz é o mais usado atualmente para o tratamento e recuperação de metais não ferrosos presentes no PAE. Ao final do processo, é possível a obtenção de poeiras contendo valores superiores a 15% de zinco metálico [8]. No caso da planta de Juiz de Fora, o PAE é obtido de empresas siderúrgicas e é incorporado no processo Waelz para produção do óxido de zinco. Este óxido entra no processo eletrolítico da planta na lixiviação, onde o material é purificado para a eletrólise.

O nome Waelz é derivado do termo alemão “Waelzen”, o qual significa “movimento de rotação”, e faz referência ao movimento realizado pela carga no forno [9].

O processo Waelz em si se inicia com a mistura do PAE, carvão e outros fundentes. Esta mistura é então introduzida no forno Waelz e, à medida que o forno rotaciona, ocorre a secagem da carga, a volatilização dos haletos e álcalis, a redução parcial dos óxidos de ferro e a volatilização dos óxidos de zinco. Um dos produtos irá conter alto teor de zinco e estará contaminado com outros elementos. Haverá ainda outra parcela de produtos com alto teor de ferro [7]. A Figura 3 traz um esquema simplificado do processo.

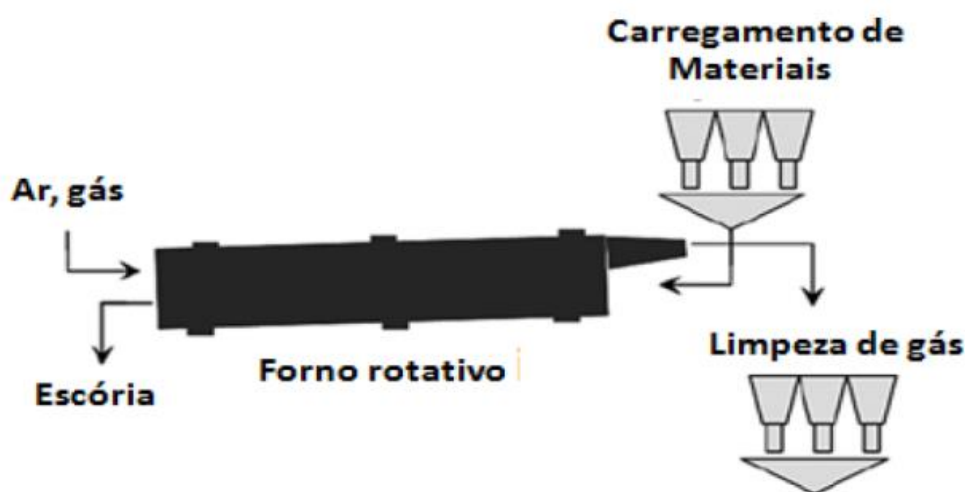


Figura 3 - Esquema do Processo Waelz [7].

Na planta metalúrgica a linha do forno consiste em três partes diferentes, sendo elas [9]:

- a) Dosagem do material sólido;
- b) Forno Waelz rotativo com câmara de acúmulo de poeira;
- c) Seção de granulação de escória

O forno Waelz possui forma cilíndrica, com diâmetro de aproximadamente 4 m e largura de 55 m, com uma pequena inclinação. A velocidade de rotação pode variar entre 0,6 e 2,1 rpm [10].

O forno é operado em contracorrente, ou seja, a rotação e a inclinação fazem com que o material sólido avance partindo pelo lado da alimentação. Enquanto isso, o ar é sugado pelo lado oposto (saída da escória). A carga é então secada e aquecida até que se iniciem as reações [9].

O tempo de retenção da carga no forno pode variar, e depende dos fatores a seguir [11]:

- a) Umidade das matérias-primas;
- b) Composição química inicial do PAE;
- c) Grau de corrosividade dos componentes do PAE;
- d) Vida útil dos refratários que revestem o interior do forno.

Este último fator está diretamente correlacionado com o problema abordado neste trabalho. Visto que os refratários usados no interior destes fornos possuem vida útil limitada, é necessário a realização da troca destes materiais, e o refratário antigo é muitas vezes enviado para depósitos, o que é prejudicial para o meio ambiente e não segue os princípios da Economia Circular. Desta forma, é necessário o entendimento dos materiais refratários utilizados no revestimento do Forno Waelz, e como seria possível a realização da reciclagem desses materiais.

3.2.4. Planta de Juiz de Fora

A unidade metalúrgica de Juiz de Fora é pertencente à Nexa Brasil, e iniciou suas operações em 1980. A tecnologia utilizada é a de Roast Leach Electrowin e Waelz Furnace. A planta é considerada uma unidade recicladora principalmente por conta dos processos realizados. Em 2017, 45,7% do zinco em metal contido nas matérias primas utilizadas por Juiz de Fora foi concentrado de zinco fornecido das próprias minas da

empresa, 34,1% foi comprado de terceiros e 20,2% foi obtido de matérias secundárias do forno de arco elétrico (EAF – Electric Arc Furnace) e óxido de latão, sendo esses últimos obtidos de empresas siderúrgicas, tais como a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) [12].

Vale ressaltar que uma das metas esboçadas pela empresa é a de aumentar o percentual de produção a partir de material secundário para 33% em 2023 e 30% em 2025. Em 2020, a Nexa reciclou 13,4% do resíduo do Pó de Aciaria Elétrica (PAE), 0,41% do óxido de latão, 0,8% do óxido Waelz importado e 1% do silicato de baixo teor [12].

3.3. Materiais Refratários

A revisão bibliográfica do tópico **3.3** usou como base as referências abaixo:

- SURENDRANATHAN, A. O. **An introduction to ceramics and refractories**. CRC Press, 2014.
- DUARTE, Alamar Kasan. Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários. 2005.

Os materiais refratários são capazes de suportar altas temperaturas sem perder suas propriedades físico-químicas, ou seja, eles mantêm sua resistência, baixa condutividade térmica, baixa condutividade elétrica mesmo colocados em ambientes com temperaturas que podem atingir 2000 °C.

A palavra “refratário” significa “difícil de fundir”, já que o ponto de fusão destes materiais geralmente chega a ultrapassar a casa dos 2000°C. Desta forma, as aplicações destes materiais estão vinculadas a fornos industriais, fornos caseiros, fornalhas, além de outras aplicações que demandem altas temperaturas.

O entrelaçamento histórico entre os processos térmicos de manufatura e a tecnologia dos refratários começa com a descoberta do fogo. A natureza forneceu os primeiros refratários, cadinhos de rocha onde metais eram amolecidos para a confecção das primeiras ferramentas primitivas. Quando o homem começou a dominar o fogo logo descobriu que a queima de argilas permitia que formas estáveis fossem obtidas com essa matéria-prima, caracterizada por elevada resistência mecânica. Objetos de formas variadas com diversas finalidades foram obtidos. Estava-se registrando o nascimento dos ancestrais dos refratários.

Estes materiais realmente nasceram com a metalurgia, e acompanharam a evolução do ramo siderúrgico. Os antigos altos-fornos europeus chegavam a usar refratários formados basicamente à base de argilas caulínicas (Figura 4).

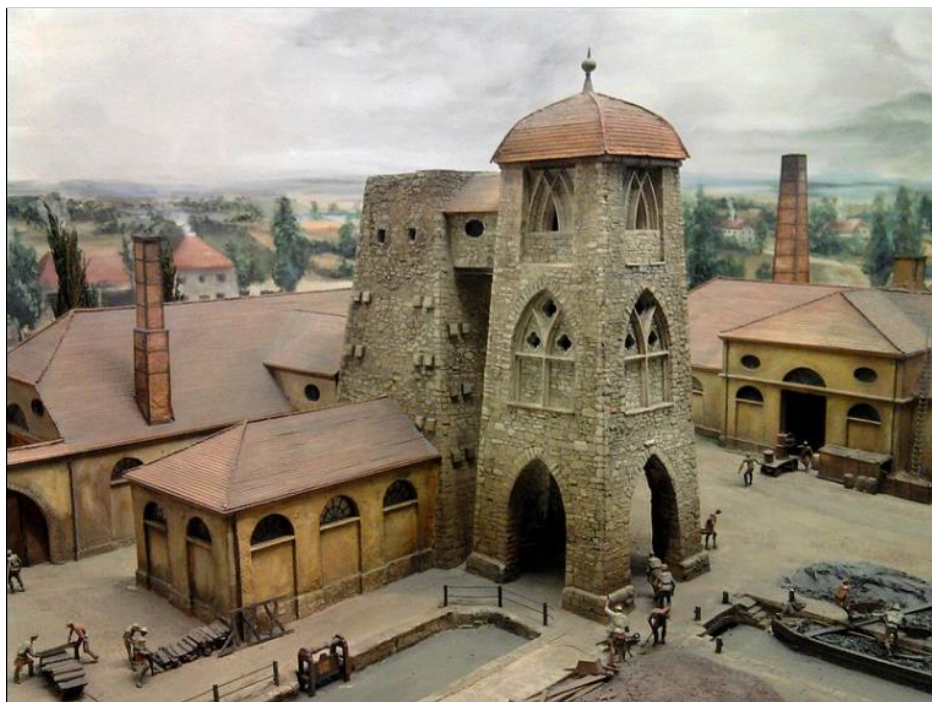


Figura 4 - Primeiro alto-forno da Alemanha retratado em miniatura. Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Blast_furnace

Hoje, cinco mil anos mais tarde, os refratários são manufaturados a partir de variado elenco de matérias-primas, em centenas de formatos e composições químicas, viabilizando os processos de manufatura que utilizam altas temperaturas, como os que envolvem a produção de metais, aços, vidros, químicos, petroquímicos e cerâmicos.

3.3.1. Principais Propriedades

3.3.1.1. Propriedades Físicas

3.3.1.1.1. Densidade Aparente

A densidade aparente (DA) é uma medida que relaciona a massa e o volume do refratário, e sua unidade de medida no Sistema Internacional (SI) é dada por kg/m^3 . Com a DA do refratário é possível calcular sua capacidade térmica (habilidade de absorver calor) e sua resistência à corrosão.

3.3.1.1.2. Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) é a medida de proporção da quantidade de poros abertos no material. Com esta propriedade, é possível saber como o refratário consegue resistir à infiltração de metais, escórias e fluxos.

A porosidade total pode ser calculada como a soma da porosidade aberta, medida pela porosidade aparente, com a porosidade fechada (localizados no interior da partícula, sem comunicação com o meio externo, o que dificulta sua determinação).

Vale ressaltar que, segundo a Norma ABNT NBR 6220, a capacidade de isolamento térmico de um refratário será maior quando o material apresentar maior porosidade.

3.3.1.1.3. Permeabilidade

Esta medida indica a quantidade de poros intercomunicantes por meio da medida da vazão de ar através de uma seção do material. A permeabilidade também tem correlação com a resistência do material à infiltração de metais, escórias e fluxos.

É importante ressaltar que um material de baixa PA não apresenta necessariamente baixa permeabilidade. A permeabilidade tem relação com continuidade da porosidade. Geralmente, materiais com alta proporção de fase vítrea apresentam baixa permeabilidade.

3.3.1.1.4. Distribuição de tamanho de poros

Por meio do método de porosimetria de mercúrio, é possível determinar a distribuição de tamanho de poros em um material refratário. O equipamento utilizado é um porosímetro de mercúrio, que consegue a determinação de tamanhos de poros entre 0,0058 e 177 μm .

3.3.1.1.5. Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica é importante para previsão do grau de empacotamento do sistema, importante na obtenção de densidades de alguns tipos de refratários. A distribuição de tamanho de partículas finas, determinada por técnicas sofisticadas baseadas em raios-x ou método laser, é muito importante na obtenção de

várias características, tais como densidade, permeabilidade, dispersão de suspensões, entre outras (Norma ABNT NBR 6946).

3.3.1.1.6. Área superficial específica

A área superficial específica fornece o total da área exposta do material particulado por unidade de massa. O aumento da área superficial específica ocorre à medida que o material se pulveriza. Os principais fatores que influenciam nesta análise são a distribuição dos tamanhos das partículas, distribuição dos poros, forma das partículas, rugosidade da superfície. Os dois métodos de análise mais comuns são Blaine e BET. O método BET é o mais comumente usado dentre os dois, e funciona mediante a adsorção de moléculas de determinado gás, o que permite o cálculo da área superficial específica e tamanho dos poros, considerando que a área ocupada pelo gás será a igual à área dos poros.

3.3.1.2. Propriedades Mecânicas

3.3.1.2.1. Resistência à compressão e flexão

Este é um dos principais parâmetros usados para avaliação de materiais refratários. Esta medida pode ser obtida em diferentes temperaturas, com tanto que o equipamento utilizado para medição consiga suportar a temperatura em questão. A resistência mecânica à temperatura ambiente não é um bom parâmetro para prever a performance do refratário, entretanto é possível se ter ideia das ligações formadas durante o processo de fabricação. Esta resistência na temperatura ambiente pode ainda indicar tanto a habilidade do material a resistir ao manuseio e ao transporte, quanto a suportar abrasão e impacto.

3.3.1.2.2. Módulo de elasticidade

A medida do módulo de elasticidade é importante para determinar a integridade estrutural de um refratário. O resultado indica tanto o grau de ligação quanto a presença de macrotrincas ou laminações na estrutura. O cálculo do módulo de elasticidade envolve a obtenção de curvas tensão deformação do material, e é obtida pela razão entre a tensão (MPa) e a deformação (adimensional).

3.3.1.2.3. Tensão x deformação

A relação de tensão e deformação é essencial para saber o comportamento do material quando exposto a uma carga mecânica. A relação dada consegue estudar a compressão do corpo do refratário, e a partir dela é possível calcular o módulo de elasticidade. Esta propriedade é essencial para análises termomecânicas em projetos de revestimentos refratários (Norma ASTM C 749-92).

3.3.1.2.4. Teste de carga e refratariedade sob carga

Este teste possui aplicações muito específicas. O teste de refratariedade sob carga é realizado a uma taxa de aquecimento constante, na qual se avaliam as temperaturas correspondentes a determinadas deformações que podem ocorrer na amostra. As informações geradas são essenciais para entender o comportamento do material quando expostos a solicitações de carga em altas temperaturas (Norma ABNT NBR 6223).

3.3.1.2.5. Resistência à abrasão

Os refratários podem estar submetidos a diferentes impactos quando estão em um forno em operação. Por exemplo, os revestimentos refratários podem estar submetidos a ao impacto de materiais muito pesados no forno. Além disso, os refratários podem sofrer abrasão por sólidos metálicos ou não metálicos e ainda a erosão por conta da projeção direta de partículas em alta velocidade. Uma boa resistência à abrasão depende de um material mecanicamente forte e com boas ligações estruturais. A resistência mecânica, em geral, é um bom parâmetro para definir se um material possui boa resistência à abrasão.

3.3.1.3. Propriedades Químicas/Mineralógicas

3.3.1.3.1. Análise Química

A composição química dos refratários tem grande impacto na sua classificação, propriedades e refratariedade. O controle de qualidade muitas vezes utiliza técnicas de análise química para averiguação da amostra. Um exemplo de técnica de análise química de uma amostra é a fluorescência de raios-x.

Em uma fluorescência de raios-X, ocorre de excitação da amostra devido à irradiação de um feixe primário de raios-X. Esta irradiação resulta na produção de uma radiação secundária por conta das emissões características dos elementos químicos presentes. Com os ângulos de reflexão e a intensidade da radiação, é possível realizar a análise quantitativa e qualitativa da composição química de uma amostra.

3.3.1.3.2. Análise Mineralógica

A identificação de fases mineralógicas se faz principalmente por meio do teste de difração por raios-X. Muitas vezes o entendimento de uma análise envolve a consulta a diagramas de equilíbrio de fases de componentes de interesse, o que ajuda a compreender o comportamento dos refratários em diferentes faixas de temperatura. Estas informações podem agregar conhecimento nas fases de produção e uso de um refratário.

O entendimento da mineralogia das matérias-primas, dos produtos finais e dos agentes corrosivos presentes em contato com o refratário, é essencial para a compreensão do seu mecanismo de desgaste. Com estas informações é possível otimizar as condições operacionais dos refratários. Algumas das ferramentas que são importantes para compreensão da mineralogia modal são a microscopia ótica, a microscopia eletrônica e a espectrometria de infravermelho.

3.3.1.3.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) é usada para gerar a identificação de fases. O método pode ser usado para materiais orgânicos e inorgânicos. A ATG é um método quantitativo, e muitas vezes é acompanhada por uma Análise Termodiferencial (ATD) que é um método qualitativo.

3.3.1.3.4. Espectrometria de infravermelho

A espectrometria de infravermelho (EIV) é uma técnica que fornece a caracterização de substâncias químicas, por meio de dados sobre identidade e constituição estrutural de um composto, seja ele puro ou uma mistura.

3.3.1.3.5. Resistência ao ataque de escórias

O revestimento refratário e a escória fundida poderão reagir quando estão em contato direto durante o funcionamento dos fornos. Estas reações são geradas usualmente por conta de agentes fluxantes que possam infiltrar nos refratários e consequentemente gerar sua corrosão. O processo de corrosão pode ainda ser acompanhado pela erosão do refratário, o que prejudica ainda mais sua vida útil. Algumas reações, entretanto, resultando em alterações menores ou até mesmo insignificantes para o material do revestimento, o que não altera a sua vida útil.

3.3.1.4. Propriedades Térmicas

3.3.1.4.1. Temperatura de fusão

A temperatura de Fusão (T_f) se refere à transição de estado sólido para o líquido de um material. A temperatura de fusão real (ponto de fusão) é aquela em que as fases sólida e líquida de mesma composição química são coexistentes e estão em equilíbrio.

No caso dos materiais refratários, eles não possuem uma temperatura de fusão real, uma vez que quando aquecidos eles amolecem progressivamente em dada faixa de temperatura. As fases cristalinas e líquidas irão coexistir nesta faixa de temperatura, logo não é possível delimitar uma temperatura para as fases líquidas e sólidas. A rigidez dos refratários a altas temperaturas dependem não só dos pontos de fusão de seus componentes cristalinos, mas também da quantidade e viscosidade da fase líquida.

3.3.1.4.2. Refratariedade

A refratariedade representa o ponto de fusão de um refratário. É a capacidade de resistir a altas temperaturas sem estresse. Como dito anteriormente, medir o ponto de fusão não é praticável para os refratários. Isso ocorre porque eles não possuem um ponto de fusão preciso. Eles fundem em uma variedade de temperaturas. Essa faixa pode se estender por várias centenas de graus de temperatura centígrada. Além disso, a determinação das temperaturas *solidus* e *liquidus* não é possível.

Um material refratário pode ser parcialmente líquido em alta temperatura, mas aparece como um sólido. Em uma temperatura ainda mais alta, a proporção do líquido pode aumentar. Nesse ponto, o material entrará em colapso e parecerá um líquido pastoso,

e colapsará lentamente. A temperatura de colapso pode se tornar uma função da taxa de aquecimento.

O método do Cone Pirométrico Equivalente (CPE) é uma forma de se avaliar o comportamento de amolecimento de um refratário a altas temperaturas. A amostra é inicialmente moída e moldada na forma de um cone já padronizado com refratariedade conhecida (Norma ABNT NBR 6222). Este teste mostra apenas uma comparação do comportamento térmico da amostra em relação aos cones já conhecidos, e por isso não indica uma temperatura de fusão definida.

3.3.1.4.3. Expansão Térmica

Os materiais refratários quando expostos ao aquecimento se expandem, e, quando resfriados, se contraem. Os refratários queimados e não queimados possuem diferença quanto à expansão térmica. Quando não ocorre variação permanente nas propriedades do material durante o aquecimento e eles voltam às suas dimensões originais após o resfriamento, ele possui expansão térmica reversível, o que é comum nos refratários previamente queimados. Este tipo de comportamento pode ser observado em refratários aquecidos a temperaturas abaixo da temperatura de queima. A expansão térmica de refratários quimicamente ligados costuma ser mais complexa, principalmente como consequência da alteração de suas ligações e possível mudança em sua mineralogia ao longo do aquecimento inicial.

O coeficiente de expansão térmica é o principal parâmetro na caracterização deste tipo de comportamento. O entendimento de como o material refratário se comporta quando exposto a altas temperaturas é fundamental para projetar um revestimento refratário. Se o projeto for mal estruturado e o material não tiver espaço para expandir durante o aquecimento, serão geradas tensões estruturais que podem levar o refratário a falhar. O projeto de um revestimento deve buscar a otimização de material usado, e deve evitar tanto a folga excessiva quanto a falta de espaço para a expansão térmica [14].

3.3.2. Classificação

A maior parte dos refratários são materiais cerâmicos. Existem algumas exceções tais como o carbono, e alguns materiais metálicos como tungstênio e molibdênio que também são considerados refratários. De qualquer forma, os materiais refratários possuem, em geral, temperaturas de fusão na ordem de 2000°C ou mais. Eles têm a

capacidade de reter sua forma física e identidade química quando submetidos a altas temperaturas. Esta propriedade os torna úteis em altas temperaturas.

Existem duas classificações para materiais refratários: pela composição química (maneira mais comum: alumina, sílica, magnésia etc.) e pelo seu comportamento em relação às escórias (ácidos, básicos e neutros).

3.3.2.1. Classificação quanto ao comportamento com relação às escórias

3.3.2.1.1. Refratários Ácidos

Os refratários ácidos costumam reagir com escórias básicas. Logo, estes refratários só podem ser usados em condições ácidas. Em geral, o SiO_2 é o constituinte destes materiais. Os principais exemplos são: sílica, argilas refratárias com 30-42% de Al_2O_3 , silimanita, e andalusita possuindo cerca de 60% de Al_2O_3 [15].

3.3.2.1.2. Refratários Básicos

Os refratários básicos são aqueles que reagem com escórias ácidas. Logo, eles devem ser usados em ambientes básicos. Os principais exemplos para esta classificação de refratários são: magnesita, dolomita, cromo-magnesita, cromo magnesita, alumina e mulita [15].

3.3.2.1.3. Refratários Neutros

Os refratários neutros reagem tanto com escórias básicas quanto com escórias ácidas. De qualquer modo, esta classe pode ser usada em qualquer uma das situações. Os principais exemplos de refratários neutros são: carbono, cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), e fosterita ($2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) [15].

3.3.2.2. Classificação quanto à composição química

3.3.2.2.1. Sílica

Os tijolos de sílica são feitos de ganister, quartzito, areia e pederneira. A composição química é composta por 95% SiO_2 , 1% Al_2O_3 e 0,3% de álcalis. O ganister é

um arenito que se encontra aglomerado com argila. Esta matéria-prima já é usada na construção de fornos há mais de dois mil anos. A quartzita também é um arenito, mas está ligado com a sílica coloidal. É um material que pode estar contido na areia [16].

A qualidade de um tijolo refratário depende, dentre outros fatores, do tamanho do cristal da matéria-prima inicial (rocha). Quando os cristais são muito finos, a porosidade torna-se baixa após a queima. Os tijolos de sílica de alta resistência são feitos de materiais com alto teor de sílica e baixos teores de alumina e álcali. Eles têm um tamanho de grão muito fino e baixa porosidade.

A produção dos tijolos de sílica envolve algumas etapas de fabricação:

- Matérias-primas são trituradas para obtenção de partículas com melhor empacotamento durante a compactação;
- Adição de água de cal com cerca de 1,7 % de CaO, o que ajuda na compactação e plasticidade;
- O compacto verde é obtido por meio da prensagem a seco;
- Queima a cerca de 1500 °C. Este é um processo bastante lento e pode demorar até duas semanas. Por conta disso, podem ocorrer diversas mudanças no volume e diversas transformações. O tempo também é necessário para garantir que a peça final não fique danificada. Antes de atingir os 1500 °C, é necessário ter cuidado na taxa de aquecimento, principalmente ao redor da temperatura de 573 °C, quando o aquecimento deve ser lento para garantir a ocorrência de todas as transformações desejadas. Da mesma maneira, o resfriamento de 300 a 100 °C deve ser lento para garantir a ocorrência de transformações metaestáveis.

O longo período de queima a altas temperaturas garante que nenhum quartzo seja deixado no material, sofrendo transformações polimórficas. Quando o quartzo é eliminado, a expansão torna-se baixa. Se a temperatura de serviço for alta, pode haver conversão de tridimita em cristobalita no período de serviço inicial. A densidade do tijolo nos diz a proporção das fases.

Dois fatores contribuem para a ligação em tijolos de sílica: a formação de vidro de silicato de cálcio; e ação de bloqueio entre as agulhas de tridimita.

A propriedade mais importante dos tijolos de sílica é sua alta refratariedade sob carga. Isso ocorre devido ao entrelaçamento das agulhas de tridimita. Esses tijolos são rígidos mesmo sob cargas muito próximas do ponto de fusão.

Algumas propriedades da sílica são dadas abaixo:

- Refratariedade = 1710 °C;
- Amolecimento sob carga = 1630 °C;
- Boa resistência à fragmentação acima de 300 °C;
- Baixa permeabilidade - Porosidade ~ 15 % (tijolos de alta resistência);

Material leve - Densidade aparente ~ 1800 kg/m³.

Os tijolos de sílica possuem duas principais aplicações. A primeira é como telhados de fornos de siderurgia de ladeira aberta. Estes telhados estão sujeitos a altas cargas de compressão e a temperaturas de 1600 °C. Essa carga vem de forma arqueada do telhado, e pode ser reduzida devido à baixa densidade da sílica. Outro uso importante dos tijolos de sílica é na fabricação do telhado e do tabuleiro superior dos fogões Cowper. Esses fogões enviam rajadas de ar pré-aquecido aos altos-fornos. Eles funcionam como trocadores de calor. Portanto, o material deve ter alta condutividade térmica e capacidade de calor. Para aumentar a produtividade dos altos-fornos, uma das técnicas utilizadas é aumentar a temperatura da explosão. Esses fornos são feitos para operar em temperaturas de 1500 °C [16].

3.3.2.2.2. Alumina

A alumina é um refratário abundante e simples dada sua composição química. Este óxido é formado por ligações iônicas. A fabricação destes refratários envolve as etapas de compactação e sinterização do pó na faixa de 1200 a 1800°C. Outra maneira de fabricação é por meio da prensagem a quente, com aplicação de calor e pressão ao mesmo tempo.

A densificação dos compactos de pó por esses dois métodos causa o encolhimento, e faz com que as partículas diminuam de tamanho. Como a temperatura de sinterização está acima da temperatura de recristalização, a recristalização também ocorre. No caso da cerâmica, a recristalização resulta na grande formação de grãos [17].

A alumina pode ser extraída do minério de bauxita, que é formada por dois óxidos hidratados: gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e diásporo ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Para refinar a alumina contida na bauxita é necessário a realização do processo Bayer, o qual envolve solução e precipitação. Com este processo é possível obter uma alumina com 99,9% de pureza, contendo algumas impurezas como Na_2O , SiO_2 e Fe_2O_3 . A alumina comercial também é feita de alúmen de amônio. Essa alumina é de pureza mais elevada do que no processo Bayer. Uma pureza ainda mais elevada pode ser obtida a partir de alumínio metálico de alta pureza por tratamento químico [17].

O processo utilizado para obtenção do pó de alumina no processo Bayer é a calcinação. Nele há o aquecimento na presença de ar atmosférico, e o hidróxido de alumínio é decomposto para se obter óxido de alumínio. Em aquecimento posterior, o óxido de alumínio se decompõe em alumina gama cúbica. No aquecimento acima de 1150 ° C, a alumina gama é convertida na alumina alfa estável. Toda a alumina formada a partir de gama alumina é parcialmente sinterizada. Isso dá origem a aglomerados de partículas de alfa alumina. É necessário moer o material para obter partículas de pó individuais. A trituração ajuda a obter compactos de maior densidade. Assim, o obstáculo para a difusão do volume durante a sinterização é reduzido. A difusão mais rápida aumenta a densificação.

O processo de moagem também apresenta algumas técnicas. A primeira técnica já desenvolvida e a mais utilizada até hoje é a retificação úmida, realizada em moinho de bolas. As bolas são feitas de alumina, já que o material tem dureza menor apenas que o diamante. Além disso, quando as esferas são de aço, ocorre a contaminação do pó final. Além do moinho de bolas, moinhos vibratórios são utilizados atualmente, visto que geram maior produtividade.

Uma outra técnica para moer a alumina é por meio de uma condição seca. Nessa técnica, são adicionados auxiliares de moagem, como ácidos graxos de cadeia longa. A moagem a seco proporciona algumas vantagens tais como evitar uma etapa de secagem. O processo é rápido comparado aos outros citados e maiores densidades são atingidas. As densidades obtidas são maiores por duas razões principais: a retificação a seco já gera compactação; a aglomeração ocorre durante a desidratação.

A moagem é uma forma de produzir pós ativados. Ele introduz alta densidade de deslocamento nos cristais de materiais dúcteis. Os deslocamentos tornam-se novamente móveis na temperatura de sinterização e reativam a sinterização. Outras características responsáveis pela sinterização ativada são a forma e o tamanho das partículas [18].

A conformação é uma etapa extremamente importante na fabricação destes materiais, e pode ocorrer após a sinterização. A conformação é normalmente produzida por prensagem, onde ocorre o encolhimento. A formação de pontes de pós durante o enchimento da matriz e a fricção entre a parede da matriz e os punções dão origem a uma densidade não uniforme. O atrito é reduzido pelo uso de uma parede de matriz ou lubrificante misturado. No caso de lubrificantes misturados, uma imersão em baixa temperatura é necessária para remover o lubrificante. Os pós misturados são úteis para compactação automática. Para atingir uma densidade uniforme é realizada uma

compactação isostática, na qual o óleo é usado para transmitir a mesma pressão em todas as direções ao pó. Existem outras técnicas usadas para conformação como a extrusão e fundição por deslizamento (obtenção de formas mais complexas) [18].

Algumas das principais propriedades da alumina estão listadas abaixo:

- Ponto de fusão $\sim 2015^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura de trabalho até 1900°C ;
- Módulo de Elasticidade $\sim 4,1 \cdot 10^5 \text{ MPa}$;
- Módulo em teste de ruptura entre 193 e 345 MPa;
- Excelente isolante elétrico;
- Em temperaturas superiores a 1500°C , a alumina se comporta como um semicondutor intrínseco;

Os principais usos da alumina são como tubos e cadinhos. Em laboratórios é utilizado na confecção de cimentos, que quando queimados, se encolhem e formam um refratário poroso. É um material barato e pode ser utilizado nas faixas de 1500 a 1700°C .

3.3.2.2.3. Aluminossilicatos

Os refratários aluminossilicatos são baseados em um sistema formado por Al_2O_3 e SiO_2 . O diagrama deste sistema pode ser observado na Figura 5, na qual é possível observar a composição de refratários deste tipo.

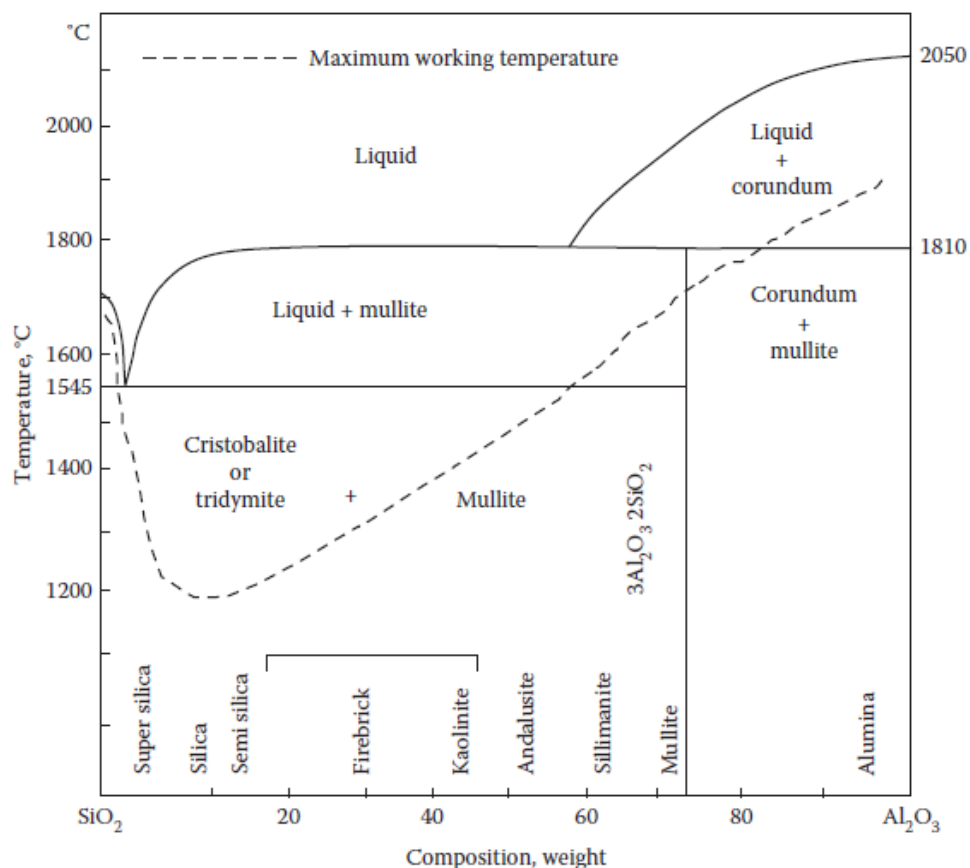


Figura 5 - Diagrama de fases dos sistemas aluminossilicatos. [13]

O tijolo refratário é geralmente um refratário de aluminossilicatos comum. Ele contém 30% em peso de Al_2O_3 e é uma mistura de duas fases - mullita e sílica. Na mistura, a mullita está presente como cristais em forma de agulha, análogo à tridimita no tijolo de sílica. Esses cristais interligam-se entre si, e isto garante a alta dureza do material até a temperatura de 1810 $^{\circ}\text{C}$. A porcentagem de mullita presente irá, portanto, influenciar na rigidez do refratário [19].

A porcentagem de alumina no tijolo refratário varia de cerca de 15% a 40%. Portanto, aplicando a regra da alavanca, a mullita pode variar de cerca de 20% a 55%. A sílica no tijolo refratário pode existir como tridimita, cristobalita ou como uma mistura de ambos. Se algum fluxo for adicionado durante a fabricação, parte da sílica pode se transformar em vidro de silicato [19].

O chamado *firebrick* é um dos tijolos refratários aluminossilicatos mais comuns. Ele é feito a partir de argilas refratárias. A fabricação destes tijolos leva basicamente três etapas:

- Fumagem – etapa leva de 12 a 48 horas dependendo da quantidade de material que se deseja produzir. A temperatura é elevada até 300 $^{\circ}\text{C}$;

- Decomposição – etapa leva de 10 a 24h. A temperatura é elevada de 300 para 900°C, com aquecimento por meio de chama oxidante.
- Queima completa – etapa leva de 12 a 18h. A temperatura de queima está entre 1200 e 1400°C, e a formação de silicatos só é possível ser observada quando o sistema atinge 1000°C. A temperatura de queima é fixada de forma que esta vitrificação seja concluída. Durante o aquecimento à temperatura de queima, a sílica e a alumina atingem suas formas de alta temperatura. Eles também reagem para formar mulita (acima de 1100 ° C). A temperatura mais alta é decidida pelo fluxo. Conforme o fluxo aumenta, a temperatura de queima pode ser diminuída. É importante salientar que tanto o excesso quanto a falta de combustão são prejudiciais para o processo.

A operação como um todo leva de 3 a 5 dias, lembrando ainda que é necessária a fase de resfriamento. A microestrutura é constituída por agulhas de Mulita em uma matriz de vidro. Se qualquer sílica livre estiver presente, ela pode estar na forma de quartzo, tridimita ou cristobalita. Algumas propriedades do *firebrick* podem ser dadas abaixo [13]:

- São classificados de acordo com as quantidades de alumina presente aluminosos (38-45% de alumina), comuns (22 a 38%), e semi-sílicas (10 a 22%);
- Refratariedade na faixa de 1550 a 1750°C;
- Boa resistência a escória ácida;
- Resistência às escórias básicas é pobre para tijolos refratários siliciosos e comuns, mas é boa para tijolos aluminosos.
- Boa resistência à abrasão.

Além disso, os principais usos do *firebrick* estão ligados à construção de fornos, lareiras e fogões domésticos (baixo custo), na indústria de fabricação de ferro e aço (desde a chaminé até as conchas de alto-forno), e também pode ser usado em fogões Cowper.

Outro tipo de aluminossilicato são os tijolos de alta alumina. Estes refratários possuem cerca de 46% de alumina, e suas principais matérias-primas são silimanita, cianita e andaluzita. Estes minerais podem ser usados em suas condições naturais para obtenção de maior conteúdo de alumina, ou podem ser misturados com argilas quando se deseja uma menor porcentagem de Al_2O_3 . Algumas das suas propriedades são dadas abaixo:

- Quanto maior a porcentagem de alumina maior será sua refratariedade;
- Boa resistência à fragmentação;

- Alta resistência de esmagamento a frio;
- Resistência à escória razoavelmente boa;
- Variada porosidade.

Os tijolos de alta alumina podem substituir os *firebricks* em diversas aplicações. Por conta de sua melhor durabilidade, estes refratários podem ser usados em diversas partes de um alto-forno. Podem ainda ser usados em poços de imersão, reaquecimento de paredes de fornalhas, telhados, lareiras e ao redor de portas [13].

3.3.2.2.4. Outros Tipos de Refratários

Ainda existem outros tipos de refratários a base de cromita, zircônia, carbono etc. De qualquer forma, estes não serão analisados neste trabalho visto que não tem correlação direta com o tema. Para mais informações sobre diferentes tipos de refratários, consultar bibliografia.

3.3.3. Refratários usados no Forno Waelz

Os revestimentos refratários usados no Forno Waelz são comumente tijolos de alumina ou tijolos de magnesita-cromo, e variam de 150 milímetros de espessura para fornos menores a 250 milímetros de espessura para fornos maiores. A vida útil do refratário é um problema particular e geralmente é da ordem de 12 meses, sendo necessária cerca de 67 por cento da substituição e um tempo de desligamento de cerca de quatro semanas. O desgaste mais severo em refratários ocorre na extremidade de descarga do forno [4].

O desgaste citado pode ocorrer por diversas razões, como, por exemplo, a corrosão por escória, o alto teor de enxofre, o fornecimento de soda e óxido de ferro, bem como a redução [20].

Estudos atuais destacam claramente quais tensões específicas afetam o desempenho do produto refratário nos fornos de processamento de chumbo e zinco. Embora os vários fenômenos de desgaste nos vasos de produção individuais difiram em sua natureza e causa, seu efeito final é o mesmo, ou seja, uma destruição significativa do refratário por degeneração da microestrutura.

Além disso, os estudos ainda mostram que como consequência do ataque químico (por escória ácida, alto suprimento de SiO_2 , enxofre, soda, óxido de ferro), a infiltração e

corrosão dos componentes inerentes do refratário levam ao enfraquecimento da microestrutura, perda de flexibilidade e resistência. Essa microestrutura enfraquecida é altamente suscetível ao desgaste contínuo por erosão a quente. Devido às propriedades termomecânicas alteradas, ocorre a formação de fissuras, principalmente na interface entre a microestrutura infiltrada e não infiltrada. O desgaste descontínuo por fragmentação é então a consequência final [20].

Os fenômenos de redução e óxido redução resultarão em defeitos permanentes. Com o enfraquecimento da ligação entre as partículas e a matriz, a microestrutura do tijolo não consegue voltar a suas condições iniciais. Isso reduz a resistência do tijolo e aumenta a suscetibilidade da microestrutura para a ocorrência de mais infiltrações e corrosões. O conhecimento preciso dos fenômenos de desgaste e do processo metalúrgico é um pré-requisito absolutamente necessário para o fabricante de refratários fornecer soluções adequadas para revestimento de tijolos [20].

No caso da planta de Juiz de Fora, a composição química do refratário utilizado no Forno Waelz está colocada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do refratário usado na planta de Juiz de Fora (Fonte: TOGNI S/A)

Tipo de Refratário	Composição Química (%)	
Aluminoso, queimado	Al_2O_3	71,8
	SiO_2	20,3
	TiO_2	5,7
	Fe_2O_3	1,9
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,4

Suas propriedades físicas também são de suma importância para conseguir o máximo de vida útil do componente. Algumas dessas propriedades podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades dos refratários usados no Forno Waelz da Planta de Juiz de Fora (Fonte: TOGNI S/A)

Aspectos Físicos	
Densidade aparente (g/cm ³)	2,55
Porosidade aparente (%)	18,5
Resistência a compressão (MPa)	55
Resistência à flexão (MPa)	14
Refratariedade Simples (C.O.)	>36

Um outro importante fator a ser entendido é a formação de acreções nos Fornos Waelz. Como consequência da reação entre a escória presente no forno e o refratário, é formada uma camada de resíduos na superfície do refratário, e esta é chamada de acreção. As Figura 6 e 7 mostram de maneira esquemática a formação de acreções em um Forno Waelz [27].

As acreções são frequentemente formadas em fornos quando a escória e os materiais de carga se fixam nas paredes do refratário e se acumulam com o uso (Figura 7). Geralmente, a formação das acreções é indesejada, visto que reduz o volume de trabalho e impede o fluxo de material através do reator. Por outro lado, em alguns casos uma camada fina e estável de acreção pode ser eficiente para proteger o material subjacente [27].

O trabalho ainda trará nos próximos tópicos a composição química das acreções formadas no forno da planta de Juiz de Fora.

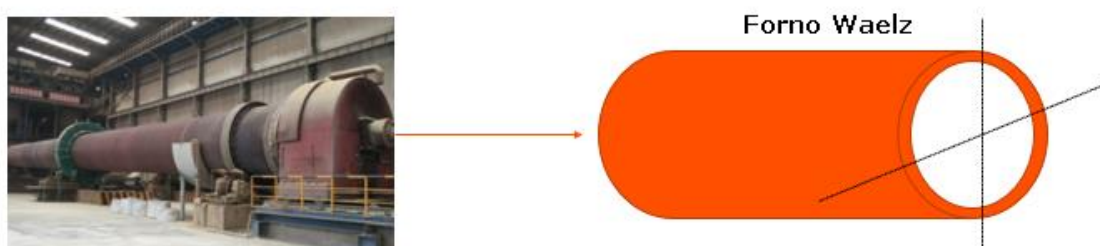


Figura 6 – Exemplificação esquemática de um Forno Waelz

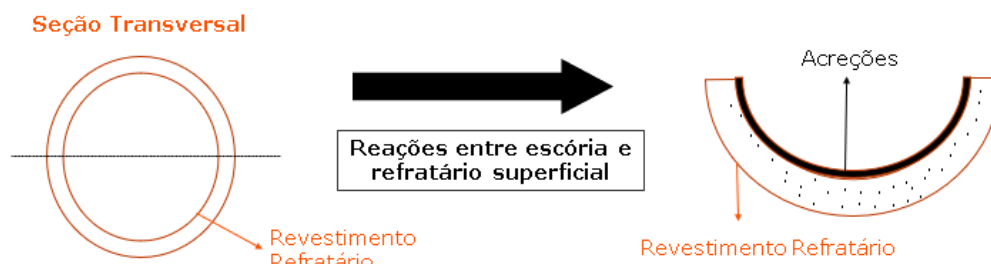


Figura 7 - Explicação esquemática da formação de acreções com uma visão da seção transversal do Forno Waelz

3.3.4. Resíduos Refratários

Um dos grandes desafios para as empresas atualmente é achar a melhor solução para o tratamento de resíduos sólidos. A disposição indevida de resíduos pode sofrer fortes sanções pela Lei de Crimes Ambientais, e a fiscalização tem sido cada vez mais forte ao longo dos anos.

Segundo a NBR – 10.004, os resíduos sólidos podem ser classificados da seguinte maneira:

- Resíduo Classe I – Perigoso

Um resíduo pode ser classificado como perigoso por conta de características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Estes resíduos podem gerar riscos à saúde pública, além apresentar efeitos adversos ao meio ambiente.

A Classe II de resíduos (também chamados de não perigosos) pode ser dividida em duas subclasses:

- Resíduo Classe IIA – Resíduos Não Inertes

Os resíduos Classe IIA apresentam propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Ao contrários dos resíduos Classe I, eles não se apresentam inflamáveis, corrosivos, tóxicos, patogênicos, ou possuem propensão a sofrer reações químicas.

- Resíduos Classe IIB – Resíduos Inertes

Os resíduos Classe IIB não são solúveis, não são inflamáveis, e não podem sofrer reações químicas ou físicas, além de não afetar outras substâncias que possam entrar em contato. Este tipo de resíduo pode ser disposto em aterros sanitários ou reciclados, pois não sofrem qualquer tipo de alteração química ou física com o decorrer dos anos.

3.3.5. Reciclagem de Materiais Refratários

Os processos para reciclar refratários usados podem ser simples, no entanto, a engenharia das aplicações de refratários usados pode exigir um sólido conhecimento técnico [21].

A principal maneira de reciclagem dos materiais refratários é na substituição de matérias-primas naturais ou artificiais. A reciclagem destes materiais também significa uma redução de custos, redução no uso de recursos naturais, redução no uso de rejeitos, além de obter uma imagem de empresa que presa pelos valores ambientais [22].

Historicamente, os resíduos refratários foram despejados na natureza de maneira equivocada, principalmente por conta dos baixos preços de suas matérias-primas e pela falta de legislações que impedissem tais práticas. Com o passar dos anos, a pressão por diminuição dos rejeitos refratários sobre as indústrias siderúrgicas, e a reciclagem destes materiais passou a ser mais discutida. Além disso, o aumento no custo de aterros também motivou a indústria a achar métodos alternativos para uso destes materiais.

Em artigo realizado pela Nippon Steel [23], a empresa mostrou as etapas realizadas na reciclagem de seus refratários, seguindo a lista abaixo:

1. Coleta dos refratários usados;
2. Classificação;
3. Trituração e moagem;
4. Classificação por força magnética
5. Peneiramento;
6. Armazenamento por diferença no tamanho de grão;
7. Secagem;
8. Adição aos refratários.

Uma das maiores preocupações no uso de refratários reciclados é quanto à sua qualidade e custo. Para que a produção seja viável, é essencial que haja disponibilidade frequente de materiais usados de qualidade bem determinada. Ao mesmo tempo, os produtores de refratários acreditam que os materiais reciclados devem ser mais baratos do que os materiais novos por conta do menor controle nas suas características, o que gera maior risco em seu uso. Para uma produção viável, a longo prazo. Outras ameaças à reciclagem de refratários são a falta de clareza e consistência da legislação sobre manuseio, tratamento e transporte de materiais residuais através do país e a carga administrativa. Os avanços técnicos podem contribuir para superar essas ameaças [24].

Algumas outras alternativas de reciclagem dos materiais refratários seguem a lista abaixo [22].

- Reciclado como refratário:
 - Dosagem em novos refratários
 - Uso de pedaços após o corte;
 - Produção de grãos eletrofundidos.
- Reciclado em outras aplicações:
 - Fabricação de ferro-ligas;
 - Fabricação de ligas Al-Si [25];
 - Fabricação de cimento Portland;
 - Agregado para concreto de construção civil;
 - Condicionamento de escória;
 - Fabricação de vidro;
 - Correção de solo.

Quando esgotadas as possibilidades de reuso ou reciclagem dos materiais refratários, uma possível técnica para tratamento dos rejeitos finais é o chamado encapsulamento cerâmico. Nesta técnica, o resíduo é adicionado em uma mistura cerâmica, e é conformada e tratada de forma a adquirir propriedades físico-químicas que a torne útil à sociedade [22].

Existem 3 principais técnicas de encapsulamento cerâmico:

- Técnica de fusão: a mistura de resíduos é tratada em fornos especiais, em uma temperatura suficiente para torná-la líquida, seguido de um resfriamento rápido para vitrificação do produto final;
- Técnica de sinterização: o material também é tratado em altas temperatura com o intuito de desenvolver o corpo cerâmico com certas propriedades mecânicas. Esta técnica é cara quando usada em larga escala, e o material final apresenta propriedades físicas piores comparadas ao método de fusão.
- Técnica das cerâmicas quimicamente ligadas: esta técnica é mais barata que as anteriores, mas não pode ser usada em resíduos perigosos, não inertes.

3.4. Separação Magnética

Neste trabalho será proposto um teste utilizando um Filtro Eletromagnético de Alta Intensidade por via úmida. Para tanto é essencial o entendimento dos princípios desta técnica de separação.

A separação magnética é governada por dois fenômenos [26]:

- Como as partículas se comportam quando submetidas a um mesmo campo magnético;
- Forças magnéticas que atuam sobre essas partículas.

As respostas das partículas a um campo magnético podem ser de atração ou repulsão. Os minerais ferromagnéticos, os quais apresentam magnetismo permanente, respondem rapidamente à indução magnética com o campo. Os minerais paramagnéticos possuem uma resposta menos acentuada à presença do campo. Finalmente, os minerais diamagnéticos possuem indução magnética negativa, ou seja, as partículas são repelidas pelo campo.

Uma maneira de analisar a atuação da força magnética, seria imaginar que uma partícula magnetizada se comporta temporariamente como uma barra magnética, contendo um polo norte e um polo sul. No caso de materiais ferromagnéticos, o alinhamento dos dipolos é permanente, enquanto, no caso dos paramagnéticos, o alinhamento ocorre apenas durante a aplicação de um campo.

Quando uma partícula é submetida a um campo magnético uniforme, as forças atuantes em ambos os polos são iguais e opostas, o que gera uma resultante nula. Por outro lado, se o campo nas duas extremidades é divergente em intensidade, existirá uma força resultante sobre a partícula no meio. O campo aplicado, portanto, possui uma variação espacial, a qual é função das dimensões do material magnetizado. Essa variação de campo, ou gradiente, resulta em uma força atuante sobre o material, o que provoca sua atração ou repulsão.

Os gradientes podem ser produzidos de duas maneiras distintas:

- Construção de um polo de eletroímã, com áreas distintas entre os polos;
- Utilização de matrizes entre polos do eletroímã.

As matrizes têm por finalidade o aumento do gradiente com a produção de campos com alta intensidade. A matriz é geralmente escolhida de modo que se ajuste às características do minério, de forma a otimizar a separação. As principais considerações a serem feitas na escolha das matrizes estão listadas abaixo [26]:

- Gradiente máximo de campo;
- Área superficial de captação por unidade de volume da zona da matriz;
- Facilidade de limpeza da matriz, com o intuito de se manter um fluxo contínuo;
- Porosidade da matriz para permitir vazão de material;

- Material usado na fabricação das matrizes deve reter o mínimo de magnetização quando são removidas do campo.

Atualmente, nos equipamentos modernos tanto o campo (número de linhas de fluxo que passa por uma determinada área) quanto o gradiente (convergência ou divergência dessas linhas de fluxo) são os responsáveis pela separação.

No mercado existem separadores magnéticos a seco e a úmido, e de baixa ou alta intensidade. Tendo em vista o separador proposto neste trabalho, será explicado a seguir como funciona um separador magnético a úmido de alta intensidade.

Os separadores magnéticos a úmido de alta intensidade proporcionaram grande eficiência de separação nas faixas granulométricas finas utilizando um sistema de matrizes.

Neste tipo de separador magnético, um elevado campo magnético é aplicado nas matrizes. As matrizes são sulcadas, a fim de que as forças magnéticas sejam máximas no seu interior. A alimentação é mantida constante por meio da válvula, durante um intervalo de 2 segundos; as partículas não magnéticas atravessam a região submetida ao campo e são descarregadas em um recipiente coletor.

Na segunda fase da operação, as partículas captadas na matriz são lavadas por um fluxo de água com baixa pressão. Durante a operação, dois pistões hidráulicos são acionados. O procedimento permite regular a pressão da água de lavagem, que é uma variável a ser controlada e que está relacionada a outros fatores, como a susceptibilidade magnética dos minerais. O tempo de lavagem na operação é estimado em 1,5 segundos para coleta das partículas paramagnéticas.

Na terceira e última fase da operação, o campo magnético é desligado, iniciando-se a lavagem do concentrado com o fluxo de água por meio do acionamento de pistões e coleta do concentrado magnético [26].

O equipamento específico que será proposto para uso no trabalho é o Filtro Eletromagnético de Alta Intensidade (HI), e sua forma de funcionamento é descrita no tópico abaixo.

3.4.1. Filtro Magnético HI

Os Filtros Magnéticos HI foram construídos com o intuito de se fazer captação de contaminações ferrosas finas, que estão contidas nos produtos a serem processados por via úmida. Este tipo de equipamento possui diversas aplicações, como no processamento de esmaltes cerâmicos, caulim, tintas em outros materiais similares.

As partículas finas podem ser retiradas por meio de campos de alta intensidade e gradiente, e o Filtro Eletromagnético com matriz de tela expandida tem se demonstrado extremamente eficaz neste tipo de aplicação. O campo magnético é produzido no interior da caixa filtro por meio de uma bobina. A intensidade do campo magnético vai depender da matriz utilizada, a qual é formada por aço inox.

Para saber a intensidade do campo magnético, é necessário saber o tamanho das partículas ferrosas presentes no material. Neste equipamento os campos podem variar nos valores de 1500, 2500, 5000 e 10000 Gauss. A menor intensidade pode ser utilizada para partículas maiores que 50 μ m, enquanto os campos mais intensos podem separar em níveis de contaminação de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb).

Na operação via úmida o fluido não magnético exerce uma força nas partículas magnéticas captadas pelo filtro, que é a força de arraste. O filtro é alimentado com o produto no sentido de cima para baixo, ou também pode ser operado de forma inversa. Conforme o produto entra e passa por dentro do pacote de matrizes, as partículas magnéticas vão sendo capturadas e ficam presas no seu interior. O produto limpo segue o fluxo para a descarga. Quando os contaminantes magnéticos se acumulam no interior da matriz. O Filtro Eletromagnético é desligado e a matriz fica liberada para o processo de limpeza. A Figura 8 mostra de maneira esquemática como funciona esse tipo de equipamento.

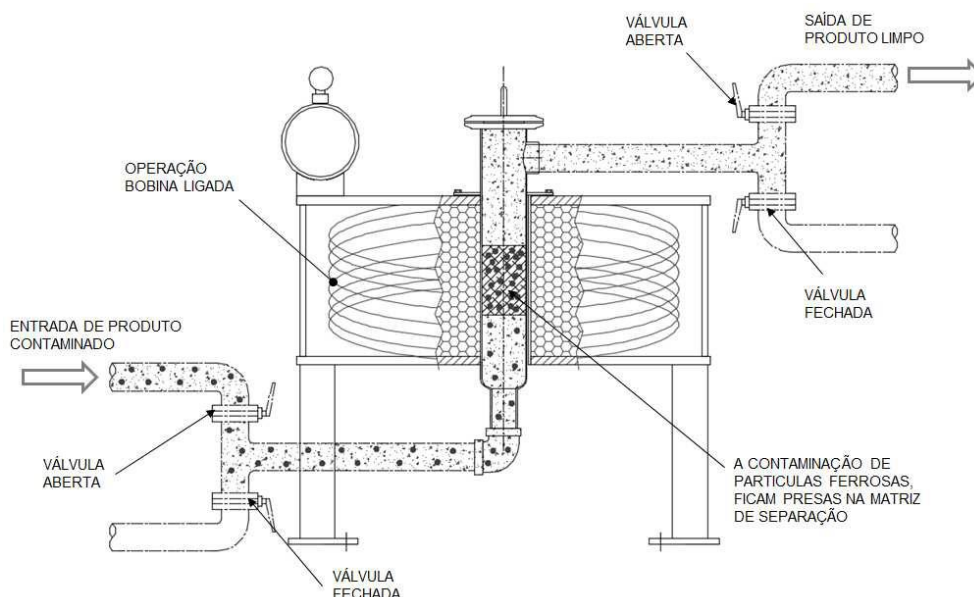


Figura 8 - Filtro Eletromagnético em operação

4. Método Proposto

O problema inicial com os resíduos refratários, estava em sua disposição indevida, na qual eles eram colocados junto a outros materiais em uma pilha de resíduos da planta (Figura 9), o que dificultava tanto achar recicladoras interessadas no material quanto também conseguir realizar algum tratamento. No início do ano, a planta de Juiz de Fora já passou a separar os resíduos com o intuito de destiná-los a empresas que realizassem sua reciclagem. O próximo empecilho foi justamente achar empresas com licenciamento ambiental para tratamento de resíduos Classe I. Desta maneira, o trabalho trará como objetivo o tratamento dos resíduos refratários provenientes do Forno Waelz, com o intuito de torná-lo um resíduo Classe II, o que facilitaria na busca por empresas recicladoras.



Figura 9 - Aproximadamente 382 metros cúbicos de resíduos. Mistura de refratários de diferentes fornos da planta

Na planta, ocorre a troca dos refratários no Forno Waelz uma vez por ano, o que gera cerca de 300 toneladas de resíduos. Existem ainda paradas para ajustes técnicos que geram ainda menores quantidades de materiais, os quais são empilhados na planta.

Para entender por que o material em questão foi classificado como Classe I, devemos entender o seu ciclo de vida. Durante o uso no Forno Waelz, o refratário fica em constante contato com o PAE, o qual é considerado um resíduo de Classe I, oriundo das indústrias siderúrgicas. Esse resíduo, contém zinco em sua forma metálica e na forma de diferentes compostos: óxidos, ferritas, sulfatos, silicatos, carbonatos, e outros elementos que são recuperados no processo.

A empresa ficou ciente da Classe dos resíduos depois de mandá-los para uma empresa terceira que realizou testes seguindo a NBR 10.004. Nestes testes foi mostrado que o resíduo possuía características de toxicidade devido a presença de Cádmio, Manganês e Chumbo em concentrações acima da permitida.

A primeira hipótese considerada seria que a camada de acreção é a responsável pela presença destes minérios em concentrações acima da permitida. Logo, infere-se que a parte refratária do resíduo ainda deve continuar como Classe II, e o método proposto trouxe uma tentativa de separar a fase refratária da fase das acreções.

Desta maneira, a base para a escolha do processo foi a análise mineralógica das acreções, a qual já havia sido realizada em estudo da empresa em 2015. Na Tabela 3, encontra-se a distribuição da mineralogia modal das fases da acreção do forno, e na Figura 10, encontra-se o espectro para identificação da principal fase da amostra (FeMnO).

Tabela 3 - Distribuição da mineralogia modal das fases da acreção do forno

Mineral	Acreção
CaO	0,64
Cu-Pyrite	0,21
(CaMg)SiO ₃ , P	29,09
(CaMg)(FeMn)SiO ₃ , P	2,31
FeMnO	58,29
Fe(MnAl)O	6,42
Outros	3,03

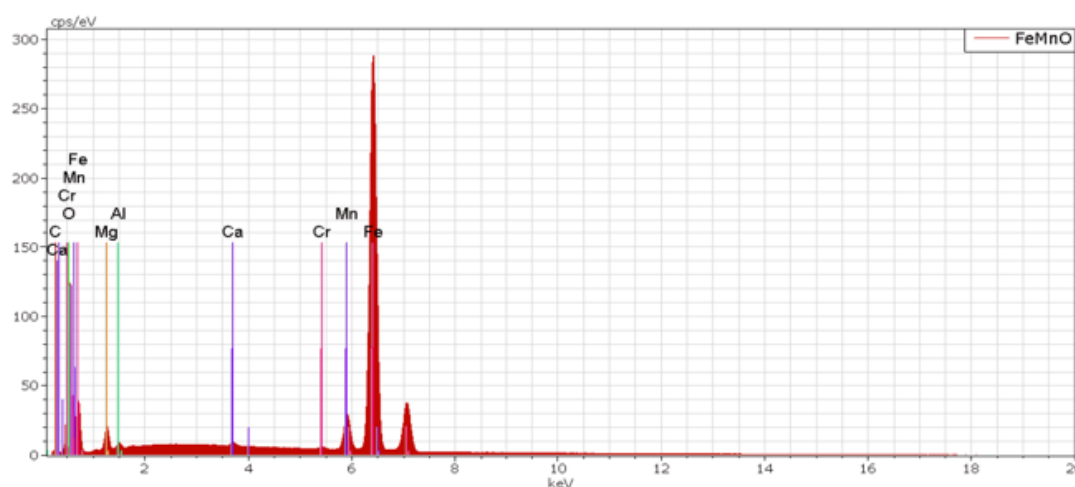


Figura 10 - Espectro para identificação da principal fase da amostra da acreção do forno (FeMnO)

A análise destes dados levou à conclusão de que a principal fase das acreções são elementos formados por Fe, e o principal deles foi o FeMnO. As ligas de ferro e manganês apresentam em geral boa susceptibilidade à separação magnética [28], entretanto, deverá ser testado se o óxido de ferro manganês também pode ser separado magneticamente. Alguns testes de susceptibilidade magnética na literatura demonstraram que o FeMnO₃

apresenta comportamento magnético, o que possibilita a realização de um processo de separação magnética [29].

De qualquer maneira, espera-se que parte do refratário seja separada magneticamente também por conta do Fe_2O_3 presente no refratário inicialmente comprado (Tabela 1). A hematita é um dos mais conhecidos compostos de ferro que pode ser separado magneticamente, o que reitera essa possibilidade [26].

Desta forma, a segunda hipótese adotada no trabalho, é a de que esses elementos podem ser separados magneticamente do restante do refratário. Para testar essa hipótese, será proposto um teste com amostras dos resíduos do Forno Waelz em um separador magnético que estava em desuso na unidade de Juiz de Fora.

Vale ressaltar que os elementos que fazem dos resíduos serem classificados como Classe I (Cd, Pb, Mn) não possuem comportamento magnético, mas como as acreções ficam fisicamente vinculadas ao refratário, a parte magnética do resíduo deve arrastar outros componentes junto a ela (como os componentes contaminantes), e assim diminuir a concentração final das contaminações, que levam o material a ser classificado como Classe I. A Figura 11, mostra de maneira esquemática qual será o objetivo da separação magnética.



Figura 11 - Representação esquemática da separação magnética

Após a realização destes testes, o objetivo será mandar a parte refratária que sair do separador magnético para um laboratório terceirizado, o qual averiguará, por meio de testes seguindo a NBR 10.004, se o resíduo continua de Classe I ou se transformou em Classe II.

4.1. Separação Magnética

O separador proposto para uso no teste será um Filtro Magnético de Alta Intensidade Via Úmida (Filtro HI), da Inbras, que é usado para testes de separação magnética de pequenas contaminações ferrosas, fracamente magnéticas, contidas em produtos finos. O equipamento pode gerar campo magnético de cerca de 12.000 Gauss (Figura 12).



Figura 12 - Modelo do Filtro Magnético para uso na metodologia proposta

O filtro em questão estava em desuso na planta, e um dos desafios para colocar em prática seria na manutenção e na energização do equipamento. De qualquer maneira, este modelo de separador magnético foi feito para simulação de testes, e é capaz de filtrar contaminações ferrosas, fracamente magnéticas, contidos em produtos finos (menores que um milímetro), como em materiais cerâmicos e caulim.

Visto que o equipamento propicia a filtração de produtos finos, um passo anterior na sua utilização seria a cominuição das amostras refratárias. Para esta etapa existem três alternativas possíveis de se realizar na planta. A primeira envolveria a utilização de um triturador de pilhas de pequeno porte. A segunda envolve o uso de um moinho de martelos que se encontra em desuso. Para ambos os casos existem alguns desafios a serem analisados, e serão abordados nos próximos tópicos. Uma terceira opção seria ainda a realização de uma cominuição manual com auxílio de uma peneira. A cominuição manual seria possível pois as amostras seriam pequenas (entre 6 e 10 kg), mas não seria viável em uma escala operacional.

4.2. Fluxograma dos testes

Neste tópico será tratada a proposta de testes a serem realizados para averiguar a viabilidade técnica das hipóteses abordadas anteriormente.

A ideia inicial é realizar os testes com duas amostras de refratário com cerca de 6 a 10 kg cada uma. Para determinar estas massas era importante saber as quantidades em massa mínimas que as análises químicas aceitam em testes laboratoriais. Sabe-se que para testes NBR 10.004 no laboratório terceiro, é necessário no mínimo 3 quilogramas de material. Além disso, para realização das análises químicas, as amostras devem ter ao menos 30 gramas. Desta forma, considerando que as acreções constituem no mínimo 5 por cento da massa total de uma amostra, deve-se garantir que esta porcentagem consiga corresponder a pelo menos 30 gramas para garantir a realização das análises químicas.

Ao realizar uma regra de três simples, percebemos que a massa total de uma amostra deve ser no mínimo de 6 quilogramas. Considerando ainda que pode haver perdas de massa ao longo dos testes, é importante que as amostras tenham ainda valores superiores a este, garantindo uma margem de segurança.

Outro importante fator a ser considerado é de como as amostras serão escolhidas. Dependendo da localização do refratário no forno, ele poderá ter composições químicas distintas ou inclusive menores quantidades de acreção. O recomendado para realização destes testes seria de pegar amostras superficiais do forno, garantindo que elas tenham tido contato direto com a escória ao longo do seu tempo de vida útil, e consequentemente garantir a presença da fase magnética.

Primeiramente as amostras irão passar por um processo de cominuição. Esta etapa ainda pode ser realizada ou no triturador de pilhas da planta ou no moinho de martelos. O triturador de pilhas é um equipamento de menor porte e costuma ser utilizado para materiais de dureza mais baixa, e funcionando com algumas dificuldades. Para realizar os testes utilizando este equipamento, é necessário que as amostras sejam manualmente quebradas em pedaços menores, visto que colocar um tijolo refratário diretamente neste tipo de equipamento poderia danificá-lo. Já o moinho de martelos, é um equipamento que não é utilizado na planta por algum tempo, e para seu uso seria necessária realização de manutenção e energização. De qualquer forma, a utilização do moinho seria ideal, principalmente por conta do maior porte deste equipamento e da alta dureza do refratário estudado. Uma terceira opção seria a cominuição manual das amostras com um martelo e auxílio de uma peneira. Um possível problema de realizar manualmente este processo seria que as partículas poderiam ficar com tamanhos muito dispersos entre si, e isto poderia afetar negativamente a etapa de separação magnética. Na Figura 13, podemos ver os refratários que foram utilizados para os primeiros testes NBR 10.004 citados anteriormente, e um processo semelhante seria necessário, com uma primeira cominuição manual das amostras antes de passar em um triturador de pilhas ou um moinho de martelos. Ao fim desta etapa, o objetivo seria de atingir um milímetro de tamanho máximo das partículas para as amostras refratárias, seguindo as especificações de uso do separador magnético. Vale ressaltar que outra possibilidade seria averiguar a eficiência da separação magnética para diferentes tamanhos de partículas, utilizando mais amostras e cada uma delas com tamanhos distintos. Esta seria uma forma de otimizar o processo, e deve também ser considerada quando os testes forem realizados.



Figura 13 – a) Amostra Inicial; b) Quebra manual das amostras; c) Amostra final

A etapa seguinte envolveria realizar a separação magnética no Filtro Magnético de Alta Intensidade Via Úmida. Como dito anteriormente, este equipamento está em desuso na planta de Juiz de Fora atualmente, e um dos desafios para realização dos testes seria sua manutenção e energização. Nesta etapa, haverá duas saídas do separador: a saída não magnética (maior parte em peso e que será composta principalmente pelo refratário), e a saída magnética (composta pelos compostos de Fe fracamente magnéticos). Visto que o filtro magnético funciona por via úmida, a próxima etapa seria a secagem das amostras.

Com as amostras da saída magnética, podem ser realizadas análises químicas para ver sua composição e concentração dos elementos.

As amostras não magnéticas devem ser cada uma delas dividida em duas. Parte das amostras serão levadas a um laboratório terceiro para realização dos testes NBR 10.004, e outra parte deve ser destinada ao laboratório da empresa para realização de análises químicas para averiguar a concentração de Pb, Mn, Cd e Fe nas amostras.

Estes dois testes tem como objetivo comparar os resultados obtidos por cada laboratório e por cada amostra, e assim poder ter resultados com maior assertividade e maior grau de confiabilidade.

Os testes NBR 10.004 devem demorar cerca de um mês para ficarem prontos, enquanto as análises químicas levam cerca de uma semana para gerarem o resultado. Na Figura 14 podemos observar um fluxograma dos testes, com mais algumas especificações de cada etapa.

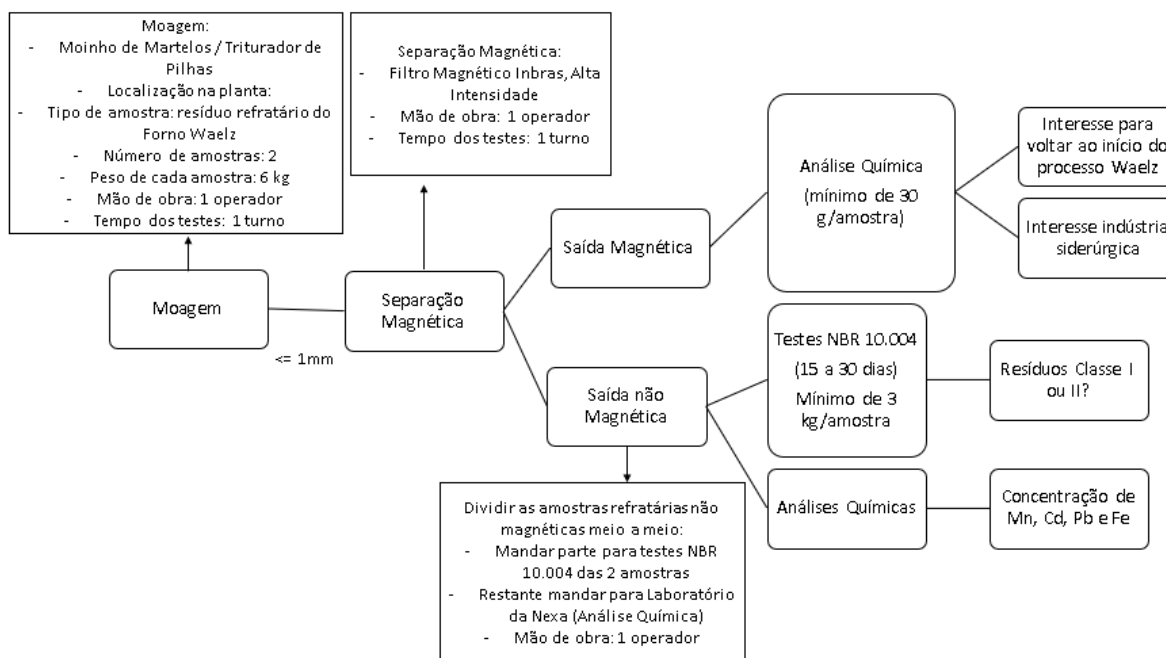


Figura 14 – Fluxograma dos testes propostos

5. Discussão

Na literatura não há muitos artigos que se referem ao tratamento de refratários usados especificamente no Forno Waelz. Este tipo de tema é abordado principalmente em indústrias siderúrgicas, e neste tópico será mostrado um exemplo de tratamento realizado pela Nippon Steel [23].

O problema que se quis enfrentar era justamente o de achar uma rota ideal para o tratamento de seus refratários. Na própria planta da siderúrgica, foi colocado em prática um processo de reciclagem de refratários, com o intuito de dar um destino final adequado ao material. No caso, a empresa estava implementando a ideia de atingir “zero emissões” e obedecer aos 3 “R’s” (Reduzir, Reutilizar e Reciclar).

A primeira etapa colocada no processo foi a de coletar, ordenar e categorizar os refratários residuais da planta. Esta etapa não era feita pela Nexa até o início do ano de 2021, quando os diferentes refratários começaram a ser separados.

A segunda etapa do processo foi a moagem. Nesta etapa, os refratários chegaram a 20 μm e foram colocados em sacos para evitar a absorção de umidade.

A etapa seguinte foi a separação magnética, com o intuito de se separar o ferro e a escória do material refratário. A técnica utilizada para separação do ferro foi uma separação magnética de suspensão, a qual já provou boa performance na remoção de ferro em cimento, vidro e coque. A Figura 15 mostra um esquema do processo realizado pela

empresa, na qual (a) mostra uma técnica para peças de ferro maiores e em maior quantidade, e (b) mostra uma técnica para quantidades menores de ferro no material.

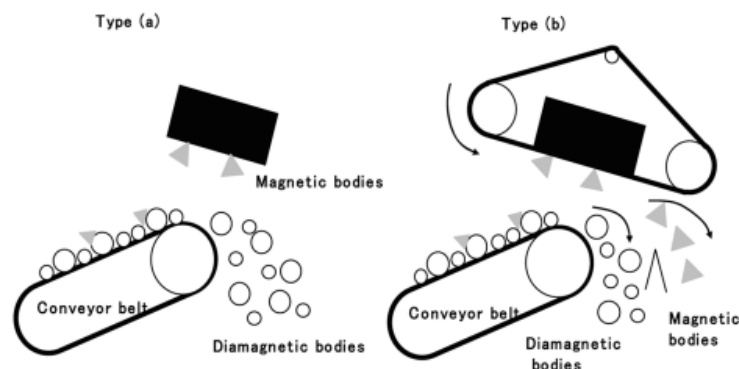


Figura 15 - Esquema de separação magnética usado na Nippon Steel

Como resultado, foi visto que a quantidade de ferro foi diminuída para 2% utilizando força magnética de 12000 G ou mais. O separador citado neste trabalho, possui força magnética de 12000 G, entretanto o seu princípio de funcionamento tem algumas diferenças, conforme exposto nos itens anteriores.

Para a remoção da escória, foi utilizado um equipamento de classificação com base em cores.

As etapas subsequentes envolveram peneiramento, classificação por tamanho de grão, secagem e um estudo com relação à quantidade de refratários reciclados que poderiam ser adicionados a refratários virgens sem perda de suas principais propriedades. De qualquer maneira, para este estudo os principais métodos de interesse seriam a parte de moagem e separação magnética, visto que as etapas seguintes (principalmente no uso final do material reciclado) seriam realizadas por uma empresa recicladora terceira.

5.1. Possíveis Resultados e Problemas

Dado o estado atual do trabalho, ainda não foi possível a realização dos testes. De qualquer maneira, existem diferentes possibilidades para os resultados finais, e, dependendo delas, as tomadas de decisão serão diferentes. Neste tópico serão abordados os possíveis problemas que podem acontecer no decorrer dos testes, e quais serão as diferentes decisões que poderão ser tomadas dentre essas possibilidades.

Em um primeiro caso, levando em conta que a separação magnética seja bem-sucedida e consiga diminuir as concentrações de Cd, Pb e Mn nos resíduos a ponto de alterar a classificação quando comparado à norma, o estudo deve seguir buscando uma solução para colocar um processo de beneficiamento dos refratários na planta. Este processo deve buscar quais equipamentos seriam necessários para colocar em prática o

beneficiamento de 300 toneladas de refratários por ano, e seguir com um estudo da viabilidade econômica do processo, buscando uma solução que possa ter retorno positivo para a empresa. Este estudo deve averiguar quais serão os clientes interessados no material final, e analisar a geração de valor do projeto para a planta.

Neste primeiro caso, a análise química da parte magnética obtida após a separação também será importante. Dependendo da quantidade de material separado, é possível que haja o interesse tanto de retornar o resíduo para o início do Processo Waelz (caso a concentração de zinco seja superior a 15% [8]), quanto também a prospecção de clientes na área de siderurgia (caso a concentração de zinco seja menor que 0,5% e a concentração de ferro seja superior a 40%), tendo em vista que esta fase pós separação deve ser composta majoritariamente por componentes ferrosos.

Um primeiro ponto de preocupação com o método proposto está justamente na parte de cominuição das amostras. Tendo em vista que o triturador de pilhas é um equipamento antigo na planta e nunca foi testado para triturar um material com dureza tão alta, esta etapa deve ser feita com muita cautela, tentando ao máximo evitar que o equipamento seja danificado. Para tanto, uma quebra manual da amostra antes do uso do equipamento seria necessária. Além disso, uma maneira de se diminuir as chances de danificar o equipamento seria colocando aos poucos o material no triturador e em partículas menores.

Para o caso do moinho de martelos, por mais que seja projetado para moer materiais com dureza mais alta, o equipamento está em desuso na planta, e ainda há dúvidas nas possibilidades de seu uso para os testes.

A cominuição manual pode também ter problemas. Por mais que as amostras sejam pequenas, os tamanhos das partículas obtidas manualmente com auxílio de uma peneira podem ficar muito dispersas, o que afetaria negativamente a etapa de separação magnética.

Caso as três alternativas não sejam possíveis, deve-se buscar alguma outra maneira de cominuir as amostras, possivelmente realizando testes em laboratórios terceiros.

Outro ponto importante é o tamanho de partícula que será obtida após a moagem da amostra. O filtro magnético em questão é projetado para partículas com granulometria inferior a um milímetro, logo deve-se ter cautela nesta etapa, possivelmente passando as amostras duas vezes no equipamento, com o intuito de se obter o tamanho de partículas desejado.

O separador magnético, assim como o moinho de martelos, também está em desuso na planta, e sua manutenção seria essencial para realização do projeto. Tendo isso em mente, caso o separador não consiga corresponder às expectativas durante seu uso, um laboratório terceiro também seria necessário. Uma alternativa seria contatar a empresa fabricante do equipamento para realização do teste de separação magnética, buscando então um equipamento que mais se adequasse às necessidades da planta.

Além disso, mesmo com o filtro magnético funcionando da maneira esperada, é possível que a separação magnética não tenha sucesso. Visto que as camadas de acreções que contaminam as amostras são muito finas e ficam aderidas na superfície dos refratários, é possível que o separador não consiga filtrar as impurezas das amostras. Para tentar contornar este problema seria necessário atingir tamanhos ainda menores de partículas, buscando outros métodos de cominuição. Caso ainda o magnetismo das acreções não seja comprovado, seria necessário pensar em outra rota de tratamento destes resíduos, como por exemplo a realização de lixiviação.

Uma última possibilidade seria caso a separação magnética seja bem-sucedida, entretanto os teste NBR 10.004 mostram que o resíduo continua classificado como Classe I. Neste caso, deve ser analisado ainda se as amostras chegaram a ter algum tipo de diminuição na concentração de Pb, Mn e Cd. De qualquer forma, uma alternativa para solucionar este problema seria na classificação do material final obtido de resíduo para produto. Para compra de resíduos Classe I, a empresa compradora deve ter um licenciamento ambiental específico. Entretanto, ao passar a tratar o material como um produto devido à rota de beneficiamento criada na planta, a empresa vendedora deve se responsabilizar em rotular os produtos perigosos corretamente e prospectar clientes com interesse no material, o que evitaria procurar fornecedores com licenciamento no tratamento de resíduos.

A Figura 16, mostra uma matriz de decisão baseado nos possíveis resultados e problemas dos testes.

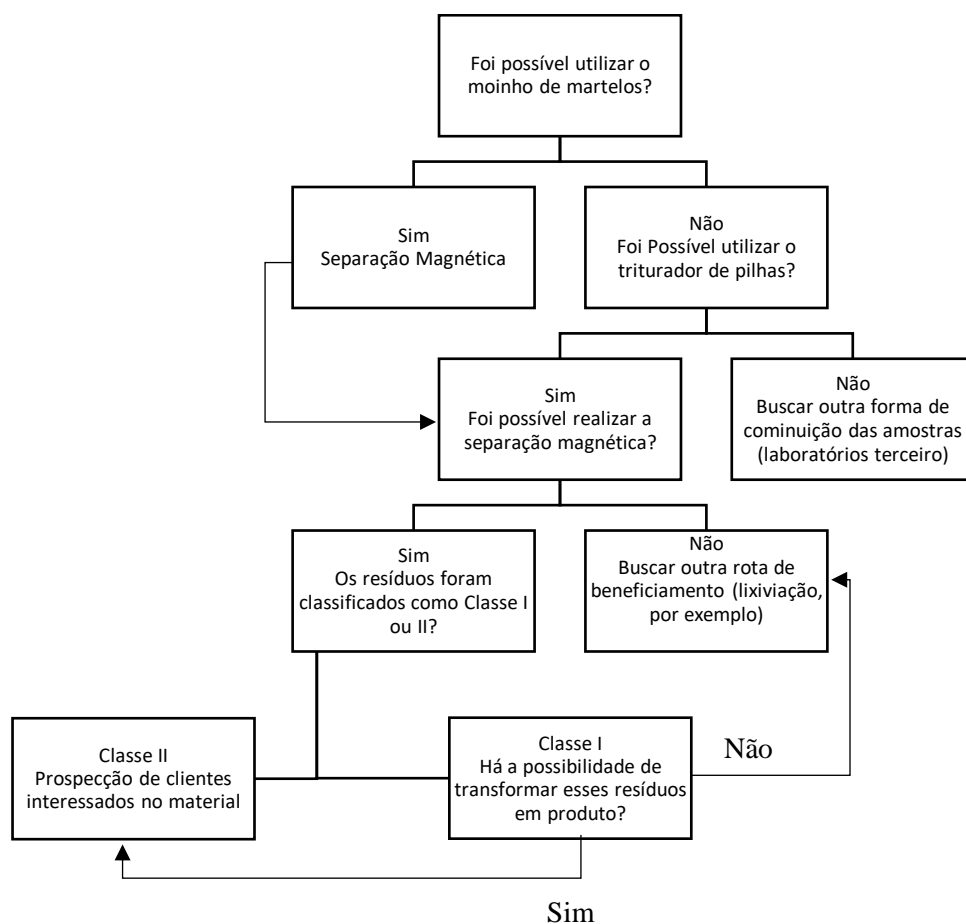


Figura 16 - Matriz de Decisão do Trabalho

6. Conclusão

Este trabalho buscou uma rota de tratamento de resíduos refratários gerados no Forno Waelz. O principal objetivo foi de propor método prático para testar a viabilidade técnica de uma rota de beneficiamento, analisar quais os possíveis resultados e buscar quais seriam as principais decisões que devem ser tomadas futuramente. A rota envolvendo a separação magnética mostra-se promissora do ponto de vista técnico, entretanto na prática ainda há algumas dificuldades que devem ser contornadas e estudadas.

Este texto apresenta parte de um trabalho que deve ser dado sequência junto à empresa, e deve ainda buscar uma maneira eficaz de tratar estes resíduos gerados anualmente na planta de Juiz de Fora. O trabalho buscou uma via de agregar valor à companhia, presando sempre pelo desenvolvimento sustentável e na aplicação da Economia Circular.

A Figura 17 mostra os próximos passos que devem ser dados junto com a empresa, bem como os temas que já foram discutidos ao longo, inclusive, deste trabalho.

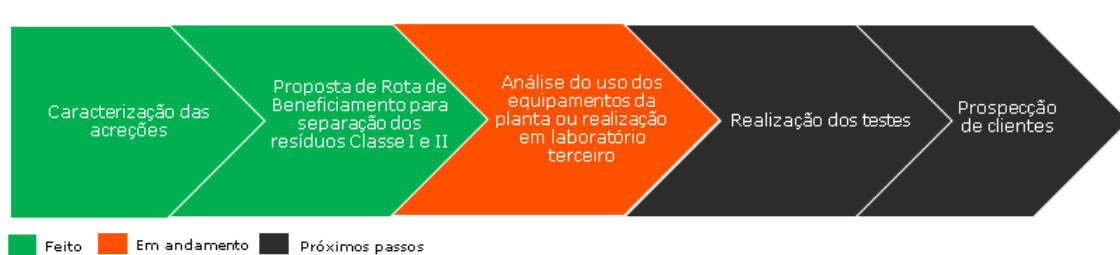


Figura 17 - Próximos passos do projeto junto à empresa

7. Sugestões para trabalhos futuros

Os próximos trabalhos devem analisar a viabilidade financeira e operacional para implementação desta rota de beneficiamento na planta de Juiz de Fora. Neste caso, seria necessário estudar em termos de investimentos necessários para colocar em prática o projeto, assim como o retorno financeiro que haveria com sua implementação.

Outro estudo que pode ser aprofundado seria sobre o uso desta rota de beneficiamento para outros resíduos refratários que são gerados pela empresa. No caso dos resíduos do Forno Ustulador (também presente na planta de Juiz de Fora), os resíduos também foram classificados como Classe I, e um estudo sobre o aproveitamento da rota de separação magnética também para estes resíduos seria interessante para empresa.

8. Referências

- 1) Braungart, McDonough, Anastas & Zimmerman, 2003; Fiskel, 2009; Ellen MacArthur Foundation, 2012
- 2) LEITÃO, Alexandra. Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI. Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting. Setembro, 2015.
- 3) World Business Council for Sustainable Development [WBCSD], 2012; WWF, 2012.
- 4) Sinclair, Roderick J.-Extractive Metallurgy of Zinc-The Australasian Institute of Mining and Metallurgy (The AusIMM) (2005).
- 5) CAMPOS SARAIVA, Karina; VELASCO HURTADO, Carlos; SILES TERÁN, Luis Demetrio. Obtenção de zinco por redução carbotérmica alcalina. **Revista Metalúrgica UTO**, p. 44, 2012.
- 6) MACIEL, Adriana Veloso. Estudo dos processos de redução carbotérmica de compostos de Zn, Cd e Sn assistidos pela co-pirólise de diferentes biomassas para a obtenção de materiais nanoestruturados. 2010.
- 7) DORONIN, I. E.; SVYAZHIN, A. G. Commercial methods of recycling dust from steelmaking. **Metallurgist**, v. 54, n. 9, p. 673-681, 2011.
- 8) MAKKONEN, Hannu Tapani et al. Optimisation of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 35, n. 1-2, p. 77-84, 2002.
- 9) HERNÁNDEZ BUITRAGO, Leidy Julieth. **Avaliação microestrutural, cinética e mecânica do comportamento de pelotas auto-redutoras a base de resíduos de aciaria elétrica contendo zinco do processo Waelz**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 10) GLOBAL STEEL DUST. Proven Waelz Kiln Technology. Disponível em: <[Waelz Kiln Technology - Global Steel Dust](#)>. Acesso em: 6 de julho, 2021.
- 11) SLOVIKOVSKII, V. V.; GULYAEVA, A. V. Effective highly resistant Waelz kiln linings. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 55, n. 4, p. 277-280, 2014.
- 12) RELATÓRIO ANUAL 2020. Nexa Resources. Disponível em: < [Nexa Resources](#)>. Acesso em: 1 de junho, 2021.
- 13) SURENDRANATHAN, A. O. **An introduction to ceramics and refractories**. CRC Press, 2014.

- 14) DE CASTRO, Luis Depine; MCENANEY, Brian. The control of high temperature corrosion of engineering carbons and graphites. **Corrosion science**, v. 33, n. 4, p. 527-543, 1992.
- 15) . H. Chesters, *Refractories-Production and Properties*, The Institute of Materials, Oxford, UK, 1973.
- 16) GILCHRIST, James Duncan. **Fuels, Furnaces and Refractories: International Series on Materials Science and Technology**. Elsevier, 2013.
- 17) CUTLER, Ivan B. Sintered alumina and magnesia. In: **Refractory Materials**. Elsevier, 1970. p. 129-182.
- 18) COBLE, R. L. Initial sintering of alumina and hematite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 2, p. 55-62, 1958.
- 19) NTAKABURIMVO, N.; ALLAIRE, C. Abrasion wear of aluminosilicate refractories. **Advances in Refractories for the Metallurgical Industries IV. CIM Proceedings**, ed. by M. Rigaud and C. Allaire, p. 373-388, 2004.
- 20) GREGUREK, D. et al. Refractory Challenges in Lead and Zinc Furnaces. In: **PbZn 2020: 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing**. Springer, Cham, 2020. p. 19-30.
- 21) KWONG, Kyei-Sing; BENNETT, James P. Recycling practices of spent MgO-C refractories. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 1, n. 2, p. 69-78, 2002.
- 22) DUARTE, Alamar Kasan. Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários. 2005.
- 23) HANAGIRI, Seiji et al. Recent improvement of recycling technology for refractories. **SHINNITTETSU GIHO**, v. 388, p. 93, 2008.
- 24) HORCKMANS, Liesbeth et al. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 140, p. 297-304, 2019.
- 25) HOU, Wenyuan et al. Recycling of spent refractory materials to produce Al–Si master alloys via the aluminum reduction cell. **Journal of Cleaner Production**, v. 289, p. 125162, 2021.
- 26) SAMPAIO, João Alves et al. Separação magnética e eletrostática.
- 27) PISTORIUS, P. Chris; ZAGROCKI, Regis; GERSON, Gabriel. Accretion Formation In Zinc Oxide Calcination Kiln. In: 2011- **Sustainable Industrial Processing Summit**. Flogen Star Outreach, 2012.

- 28) YOUN, Sung Won et al. Effect of Manganese Content on the Magnetic Susceptibility of Ferrous-Manganese Alloys: Correlation between Microstructure on X-Ray Diffraction and Size of the Low-Intensity Area on MRI. **Investigative Magnetic Resonance Imaging**, v. 19, n. 2, p. 76-87, 2015.
- 29) RAYAPROL, S.; KAUSHIK, S. D. Magnetic and magnetocaloric properties of FeMnO₃. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9567-9571, 2015.