



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0904115-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0904115-0

(22) Data do Depósito: 24/09/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 24/05/2011

(51) Classificação Internacional: C21C 7/064; C21C 7/076; C21C 1/02; C04B 5/02; B03B 7/00.

(54) Título: PROCESSO DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE MÁRMORE, E RESÍDUOS CONTENDO ÓXIDO DE FERRO COMO DESFOSFORANTE DE FERRO-GUSA

(73) Titular: INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO ESPÍRITO SANTO - IFES. CGC/CPF: 10838653000106. Endereço: Av. Rio Branco, 50, Santa Lúcia, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29056-255

(72) Inventor: JOSÉ ROBERTO DE OLIVEIRA; ELSOMAR BIANCARDI GUIMARÃES DE OLIVEIRA; JOÃO BOSCO DE BARROS; PEDRO JOSÉ NOLASCO SOBRINHO.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 29/10/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 29/10/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

RELATÓRIO DESCRITIVO

PROCESSO DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE MÁRMORE, E RESÍDUOS CONTENDO ÓXIDO DE FERRO COMO DESFOSFORANTE DE FERRO-GUSA

[01] Refere-se a presente invenção, à obtenção e utilização de uma mistura de resíduos gerados no processamento e beneficiamento de mármore e de resíduos contendo óxidos de ferro como desfosforante de principalmente ferro-gusa, podendo ser também utilizado como desfosforante de ferro-gusa e do aço. Mais especificamente trata-se do processamento de uma mistura de finos de resíduo de mármore e de resíduos contendo óxidos de ferro, através da mistura, homogeneização e/ou briquetagem de ambos. Quando o resíduo for briquetado, será preciso a adição de um aglomerante, que preferencialmente será usado a cal hidratada e água. Pode ser usado também como aglomerante, melação ou qualquer outro material em qualquer outra quantidade que melhore o processo de briquetagem. Para melhorar a eficiência deste processo poderá ser utilizado também Fluorita (CaF_2) e ou carbono de sódio (NaCO_3). Esta mistura deverá preferencialmente ser briquetada, podendo também ser injetada na forma de finos.

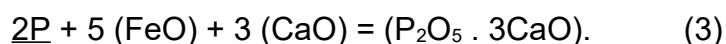
[02] Os resíduos de mármore utilizados são preferencialmente os gerados no processo de extração do mármore nas pedreiras, no desdobramento do mármore nos teares, podendo também ser utilizados o resíduo gerado na produção de seixos, ou qualquer outro resíduo de mármore gerado, cuja granulometria seja menor que 2 mm.

[03] Os resíduos contendo óxidos de ferro a serem utilizados são preferencialmente, a lama fina de alto-forno, lama fina e lama grossa de aciaria, carepa proveniente dos processos de laminação ou de lingotamento dos aços de minério de ferro e pó de aciaria elétrica. O resíduo de mármore e o resíduo contendo óxidos de ferro serão misturados em proporções que dependerá do teor de fósforo inicial contido no metal (ferro-gusa ou aço), do teor final de fósforo desejado e da composição química dos resíduos usados. Depois de calculada a proporção de cada resíduo a ser adicionado, a mistura será homogeneizada em misturadores/homogeneizadores de preferência de paletas, mas que pode ser giratório, horizontal ou vertical, e preferencialmente será briquetada ou armazenada na forma de finos antes de ser adicionada no banho de ferro-gusa ou aço.

[04] É conhecido que os processos de desfosforação durante a fabricação de aço seguem basicamente duas rotas. Uma delas é a desfosforação sendo realizada como uma etapa à parte do processo, nas etapas de pré-tratamento de gusa, e a outra é realizada juntamente com a dessiliciação e a descarburização no próprio forno usado para a fabricação do aço.

[05] Porém, em qualquer uma destas rotas, são usados como desfosforantes, uma fonte de oxigênio, que pode ser o oxigênio gasoso ou óxidos de ferro (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_3), e outra fonte de CaO , além de outros elementos usados para melhorar a eficiência da desfosforação, que podem ser CaF_2 ou Na_2CO_3 .

[06] As principais reações de desfosforação são:



[07] A atividade P_2O_5 na reação (1), é sempre maior que sua atividade de equilíbrio (aproximadamente $5 \cdot 10^{-12}$), o que faz com que a reação não tenha condições termodinâmicas de ocorrer. Por isso é necessário adicionar CaO , que formará compostos com P_2O_5 , diminuindo sua atividade, e criando condições termodinâmicas para que a desfosforação ocorra.

[08] Portanto, para desfosforar é preciso uma fonte de oxigênio (na forma de gás ou na forma de FeO), para a formação do P_2O_5 , e uma fonte de CaO para fixar o fósforo na escória através da diminuição da atividade do P_2O_5 .

[09] O propósito de fazer a desfosforação na etapa de pré-tratamento de gusa, é aproveitar as melhores condições termodinâmicas que esta etapa oferece ao processo, que são:

[10] Baixas temperaturas do ferro-gusa (1300 °C a 1400 °C), ao invés de uma temperatura em torno de 1600 °C obtidas nos processos onde a desfosforação (DeP) é feita juntamente com a dessiliciação (DeSi) e a descarburização (DeC) nos fornos de fabricação de aço;

[11] Altos teores de carbono (em torno de 4,2%) no ferro-gusa, que aumenta a atividade do fósforo, pois o coeficiente de interação do carbono no fósforo varia de 0,126 a 0,275, como aumento de temperatura. Segundo o autor, para teores de carbono abaixo

de 2%, a influência do carbono na atividade do fósforo não é tão acentuada.

[12] Em função destes fatores, a desfosforação quando realizada na etapa de pré-tratamento de gusa, tem uma maior eficiência termodinâmica, permitindo a obtenção de menores teores de fósforo no metal com uma geração de escória menor que quanto feita no aço. Por estes motivos, várias empresas japonesas (entre elas a Nippon Steel, NKK Corporation, JFE Steel Corporation, Sumitomo Metal) realizam não somente o Dep, mas como também a DeSi, além da DeS na etapa de pré-tratamento de gusa.

[13] Segundo os autores ocorre a redução de 25% menos escória (aproximadamente 80 kg/tonelada de aço), com relação aos processos onde há somente a DeS no ferro-gusa.

[14] A presente invenção tem objetivo de realizar a desfosforação através da adição de uma mistura desfosforante na forma de briquetes ou na forma de finos feitos com uma mistura de resíduos de mármore e resíduos contendo óxidos de ferro preferencialmente no ferro-gusa, seja na panela ou no carro torpedo, podendo também ser adicionado no aço seja no convertedor, forno elétrico ou forno panela.

[15] Entretanto, independentemente do processo de desfosforação adotado, a adição da mistura desfosforante é feita usando cal virgem moída (quando a desfosforação é feita na etapa de pré-tratamento de gusa), ou granulada quando, a desfosforação é feita no forno de fabricação do aço. Mas nestes dois casos é sempre utilizada cal virgem, o que representa um custo a mais no processo. No caso da desfosforação na etapa de pré-tratamento de ferro-gusa, é necessário também um sistema de injeção de pós, que representa também um custo alto de instalação de equipamentos. Outro item que encarece os processos citados, é que como fonte de oxigênio é utilizada o oxigênio gasoso.

[16] A presente invenção tem como objetivo utilizar uma mistura de finos de resíduo de mármore e resíduo contendo óxidos de ferro podendo também ser utilizado CaF_2 e NaCO_3 para realizar a desfosforação preferencialmente no ferro-gusa, podendo ser também no aço. Esta mistura deverá preferencialmente ser briquetada, podendo também ser utilizada na forma de finos.

[17] É também objetivo da presente invenção, eliminar a necessidade da utilização da cal virgem na mistura desfosforante, de um sistema de injeção ou de cal granulada para a adição da mistura desfosforante no processo. Além disto, a presente invenção

elimina a necessidade de utilização de oxigênio gasoso, pois utiliza como fonte de oxigênio, óxidos de ferro (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₃). Estes objetivos serão alcançados através da utilização de resíduo de mármore que possui entre outros elementos, teores de CaO variando de 49,8 % a 38,0% na forma de CaCO₃, e resíduos contendo óxidos de ferro, preferencialmente aglomerados na forma de briquetes, ou armazenados na forma de pó.

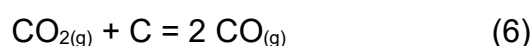
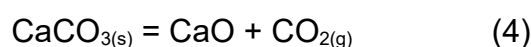
[18] Mármore são rochas cristalinas carbonatadas, subdivididas em dois tipos: calcícticas – formadas por CaCO₃, e MgCO₃, que se diferem da dolomita por possuírem estrutura cristalina, quando a última é amorfa. Possui uma ampla faixa de composição química que varia de acordo com a região de ocorrência e até mesmo do lugar em uma mesma jazida. A Tabela 1 mostra a faixa de composição de alguns mármore:

Tabela 1 – Faixas de composição química dos mármore

Composição	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	RI	R ₂ O ₅	TiO ₂	PF
Peso(%)	49,8-38,0	3,6-13,6	0,2	0,06	1,5	0,03	0,01	44,6

[19] No Brasil, a quantidade estimada da geração conjunta do resíduo do corte de mármore e granito é de 240.000 t/ano, distribuída entre o Espírito Santo, Bahia, Ceará, Paraíba, Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte. Admitindo-se que 17% deste total é de resíduos de mármore, chega-se à quantidade de 40.800 toneladas. A granulometria do resíduo está compreendida entre 1,0 mm e 0,062 mm, ficando a maior parte na faixa entre 0,25 e 0,18 mm. Isto demonstra que o resíduo está em condições ideais para ser briquetado ou para ser injetado no banho, e que a dissolução do CaO no banho, ocorre totalmente em menos de 60 segundo, para uma temperatura de 1.573 K.

[20] A presença do MgO proveniente do resíduo, praticamente não altera a desfosforação. Estes fatos são indicativos favoráveis à utilização do resíduo, como desfosforante, pois como o CaO e MgO estão na forma de CaCO₃ e MgCO₃ respectivamente, a adição do resíduo em um banho líquido nas temperaturas utilizadas, que são próximas da temperatura do processo real, causará as seguintes reações:



[21] Estas reações são endotérmicas e diminui a temperatura do banho, o que favorece termodinamicamente a reação de desfosforação, permitindo alcançar teores de

fósforo mais baixos no metal, como mostrados na Tabela 2. O limite é diminuição excessiva da temperatura que pode causar a solidificação da escória.

[22] Este fato aponta para mais uma vantagem da utilização do resíduo, pois os gases gerados na decomposição dos carbonatos aumentam a agitação do sistema, favorecendo o transporte de massa, o que pode compensar a diminuição da velocidade de transporte de massa causada pela diminuição da temperatura.

[23] A presença do MgO no resíduo também é um ponto favorável à sua utilização como desfosforante, pois este diminui o desgaste de utilização de refratário durante o processo de desfosforação, que também é a base de MgO.

[24] A Tabela 2, apresenta uma relação dos principais resíduos siderúrgicos, com suas respectivas utilizações e porcentagens de ferro.

Tabela 2 – Principais resíduos siderúrgicos, com suas respectivas utilizações e porcentagem de ferro

Resíduo	Destino	Observação	% Massa
Pó Coletor de Alto Forno	Sinterização	Presença de zinco	41% Fe e 26% C
Lama de Alto Forno	Disponibilizado em aterro para venda	Presença de zinco	37% Fe e 20% C
Pó de Sinterização	Sinterização	Piora na permeabilidade da mistura a sinterizar	45% Fe
Fino de coque	Sinterização	Presença de álcalis	70% C
Lama Grossa de Aciaria LD	Aciaria – concentrado de ferro em substituição a sucata	Aumento na geração de finos	87% Fe onde, 85% metal
Lama Fina de Aciaria LD	Disponibilizado em aterro para venda	Presença de zinco	60% Fe onde 10% metal
Carepa	Sinterização	Perda na redutibilidade	70% Fe

[25] Uma alternativa para a reutilização destes resíduos, seria então a sua briquetagem.

[26] A Tabela 3 mostra a quantidade gerada dos resíduos siderúrgicos que serão usados neste trabalho.

Tabela 3 – Quantidade gerada de vários resíduos siderúrgicos no Brasil e no mundo

Resíduos	Mundo	Brasil
	10t ⁶ /ano	10t ⁶ /ano
Lama Fina de Aciaria LD	8	0,34
Pó de FEA	15	0,07
Carepa	10-20	0,3

[27] A geração de resíduo citada na Tabela 3 corresponde ao ano de 2000 quando a produção de aço no Brasil foi de 25 milhões de toneladas. Hoje a quantidade de aço

supera 35 milhões de toneladas por ano, o que torna ainda maior a geração destes resíduos, assim como a necessidade de desenvolvimento de projetos eficazes para sua utilização.

[28] A briquetagem de resíduos contendo óxidos de ferro é feita usando os aglutinantes listados no Quadro 1:

Quadro 1 – Aglutinantes

1	Açúcar mascavo	11	Cimento Portland
2	Melaço em pó	12	Ácido acético
3	Melaço líquido	13	TPP - tripolifosfato
4	Bentonita	14	P/D2114-E24
5	Glucose de milho (Karo)	15	IPT-FB585
6	Silicato de sódio (alcalino)	16	CMC-Carboxi-metil-celulose
7	Carbonato de sódio (anidro)	17	PVA - (ATPEG 600)
8	Fubá	18	Estearato de zinco
9	Goma arábica	19	Açúcar refinado
10	Cal hidratada	20	Serragem

[29] Os melhores resultados obtidos de resistência à compressão foram com a utilização da cal hidratada e melaço. A adição de 2% de melaço e cal hidratada aumentaram a resistência do briquete para 400 kgf/briquete a 539 kgf/briquete. A umidade ideal foi de 7%.

[30] A caracterização química de carepa é mostrada nas tabelas 4 e 5:

Tabela 4 – Composição dos óxidos de ferro presentes na carepa

Origem da carepa	FeO (%)	Fe ₃ O ₃ (%)	Fe ₃ O ₄ (%)	Fe _{Total} (%)
Lingotamento contínuo (pátio)	66,1	2,8	30,3	75,3
Lingotamento contínuo (beneficiada)	62,1	3,4	33,8	75,1
Laminação (pátio)	66,3	2,9	30,1	75,3
Laminação (beneficiada)	60,8	4,4	34	74,9

Tabela 5 – Composição química elementar da carepa

Origem da carepa	Si (%)	Mn (%)	P (%)	Al (%)	Ti (%)	Ca (%)	Mg (%)
Lingotamento contínuo	0,28	0,49	0,021	0,06	0,002	0,02	0,01
Laminação	0,43	0,49	0,02	0,15	0,003	0,03	0,01

[31] Porém esta carepa é gerada em tamanhos irregulares, em sua maioria acima de 2 mm, que é o tamanho máximo para a briquetagem. Este material, para ser aproveitado na briquetagem precisa ser então peneirado, e a fração maior que 2 mm deve ser moída. A função da carepa, da lama fina de aciaria LD e do pó de FEA na

desfosforação é fornecer oxigênio, através do FeO principalmente, para a formação do P_2O_5 , segundo a reação (1): $2P + O = (P_2O_5)$.

[32] Como o potencial de oxigênio no sistema é determinado pelo FeO, pode-se usar uma fonte de FeO ao invés do sopro de oxigênio, que causará a oxidação do oxigênio do banho, diminuindo o rendimento metálico. Assim a reação de desfosforação será de acordo com a reação (2): $2P + 5(FeO) + 4(CaO) = (P_2O_5 \cdot 4CaO) + 5Fe_{(1)}$.

[33] Porém, como os resíduos a serem utilizados possuem granulometria abaixo de 2 mm, empresas que não tiverem sistema de injeção podem ter dificuldades em manusear esta mistura. Neste caso esta mistura poderá ser briquetada.

[34] No processo de aglomeração de partículas finas por briquetagem em máquina de rolos, por apresentar maior eficiência na execução da tarefa, porém não se pretende com isso, impor limites a presente patente, de modo que os outros processos de briquetagem também possam ser utilizados para alcançar o resultado desejado.

[35] O processo de briquetagem neste caso será dividido em três etapas: preparação, mistura, e compressão.

[36] A etapa de preparação consiste na determinação das características de compactação do material a ser briquetado e do tipo de equipamento que deve ser utilizado para facilitar a adesão das partículas finas, sendo possível conhecer não só o valor máximo da pressão a ser aplicada, como também a taxa de compactação requerida pelo material.

[37] A mistura dos reagentes é uma das etapas mais importantes da briquetagem, pois é fundamental que o aglutinante seja distribuído uniformemente por toda superfície do material a ser briquetado. Vários aglomerantes podem ser usados, como: melaço, cal hidratada, cimento, argila, silicato de sódio, etc. Porém é preferível a utilização do melaço ou da cal hidratada, devido sua maior resistência à compressão. O misturador a ser utilizado para este fim deverá ser dimensionado de modo que o tempo de permanência da mistura no equipamento não seja elevado.

[38] A compressão do material se dá no espaço existente entre os dois rolos que montados um diante do outro, giram com velocidade de rotação igual e em sentidos contrários. A pressão exercida sobre o material cresce de forma progressiva ao longo do segmento do rolo, a partir do ponto em que se inicia a ação da força de compressão sobre o material, atingindo o seu valor máximo no ponto de menor distância entre os rolos, e

caindo de forma abrupta até a liberação e saída do aglomerado.

[39] O objetivo da presente invenção é a utilização do resíduo proveniente da extração e beneficiamento de mármore e resíduos contendo óxido de ferro como desfosforante de ferro-gusa e aço, apresentando-se como uma solução para o problema da disposição final destes resíduos, minimizando custos na produção de aço e agregando valor a um material que é descartado, transformando-o em matéria-prima. Ressaltando que, tão relevante quanto à importância financeira, é a importância ambiental que contribuirá para que os resíduos deixem de ser descartados no meio ambiente.

[40] Tais problemas serão solucionados de acordo com a presente invenção em um processo para a preparação dos citados resíduos que consiste na retirada dos resíduos dos locais onde são armazenados, ou gerados, e então transportados até o local apropriado onde os resíduos serão secados no primeiro caso, depois serão misturados com aglomerantes e fluorita; e depois armazenados para serem adicionados no ferro-gusa ou aço líquido na forma de finos ou de briquetes.

[41] Para melhor compreensão do processo de aproveitamento de resíduos provenientes da extração e beneficiamento de mármore e resíduos contendo óxidos de ferro como desfosforante de ferro-gusa ou do aço, de acordo com a requerida patente, fazem-se referências à figura anexa:

[42] Figura 1: mostra um fluxograma de todo processo operacional, seguindo uma linha contínua de produção, desde a saída dos resíduos do local de armazenamento, até o depósito final da mistura ou briquetes.

[43] O fluxo operacional do processo de aproveitamento de resíduos provenientes da extração e beneficiamento de mármore e resíduos contendo óxidos de ferro como desfosforante de ferro-gusa e, de acordo com a Figura 1 é compreendido por: retirada do resíduo de mármore e dos resíduos siderúrgicos dos respectivos locais de deposição (1) e (2); silo de armazenamento de resíduo de mármore (3); silo de armazenamento de resíduos contendo óxidos de ferro (4); silo de armazenamento de fluorita (5); silo de armazenamento de aglomerantes (6); caixa d'água (7); misturador (8); silo de armazenamento temporário da mistura desfosforante para ser utilizado em pó (9); silo de mistura desfosforante para ser briquetada (10); briquetadeira (11); depósito de briquetes (12).

[44] O processo proposto na presente invenção segue a seguinte sequência:

primeiramente, é realizada a retirada do resíduo de mármore e dos resíduos contendo óxidos de ferro dos seus locais de disposição (1) e (2) e depois são conduzidos para silos de armazenamento (3) e (4). A partir deste ponto o material poderá seguir duas rotas:

[45] 1) No primeiro caso, se a mistura for briquetada, os resíduos juntamente com a fluorita, na quantidade de > 0% a 15% contida em outro silo (5) serão adicionados no misturador (8), de preferência de paletas, mas que pode ser giratório, horizontal ou vertical. Esta mistura será feita em proporções que dependerá do teor de fósforo inicial contido no metal (ferro-gusa ou aço), do teor final de fósforo desejado e da composição química dos resíduos usados. A seguir será adicionado no misturador (8) o aglomerante, também armazenado em um silo (6), sendo usado preferencialmente a cal hidratada na quantidade de > 0% a 15% do peso da mistura, podendo ser usado também melão ou qualquer outro material em qualquer outra quantidade que melhore o processo de briquetagem. A esta mistura será adicionada água, armazenada em uma caixa d'água (7), preferencialmente na quantidade de > 0% a 15% do peso da mistura. A mistura seguirá então para ser armazenada em um silo de mistura para briquetar (10), e carregada na briquetadeira (11), que deve ser preferencialmente de rolos, mas podendo também ser usada do tipo extrusora. Os briquetes produzidos serão armazenados em um depósito de briquetes (12);

[46] 2) No caso em que a mistura será utilizada na forma de finos, após o armazenamento dos resíduos em silos (3) e (4), neste serão misturados com a fluorita também armazenada em um silo (6) e carregado em um misturador (8), que poderá ser o mesmo utilizado para a preparação das misturas a serem briquetadas. Após este processo, a mistura em pó será então encaminhada para um silo de armazenamento (9).

[47] Esta mistura, na forma de pó ou na forma de briquetes, será então adicionada preferencialmente na panela de gusa, mas podendo também se utilizada no carro torpedo ou no convertedor.

REIVINDICAÇÃO

1. PROCESSO DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE MÁRMORE (1, 3), E RESÍDUOS CONTENDO ÓXIDO DE FERRO (2, 4) COMO DESFOSFORANTE DE FERRO-GUSA **caracterizado por** adicionar ao misturador (8) os resíduos de mármore com granulometria menor do que 2 mm e com teores de CaO variando de 49,8% a 38,0% em peso na forma de CaCO₃; com resíduos de óxidos de ferro com granulometria abaixo de 2 mm; com a fluorita (5) na quantidade > 0% a 15%; homogeneização da mistura; encaminhar a mistura homogeneizada em pó para o silo (9) de armazenamento temporário da mistura desfosforante para ser utilizado em forma de pó; ou, se a mistura for ser briquetada; adicionar no misturador (8) o aglomerante do silo (6) sendo usado a cal hidratada na quantidade > 0% a 15% do peso da mistura ou melão; e será adicionada água (7) na quantidade > 0% a 15% do peso da mistura; a mistura seguirá para ser armazenada no silo de mistura para briquetar (10), e carregada na briquetadeira (11); os briquetes produzidos serão armazenados em um depósito de briquetes (12).

DESENHO

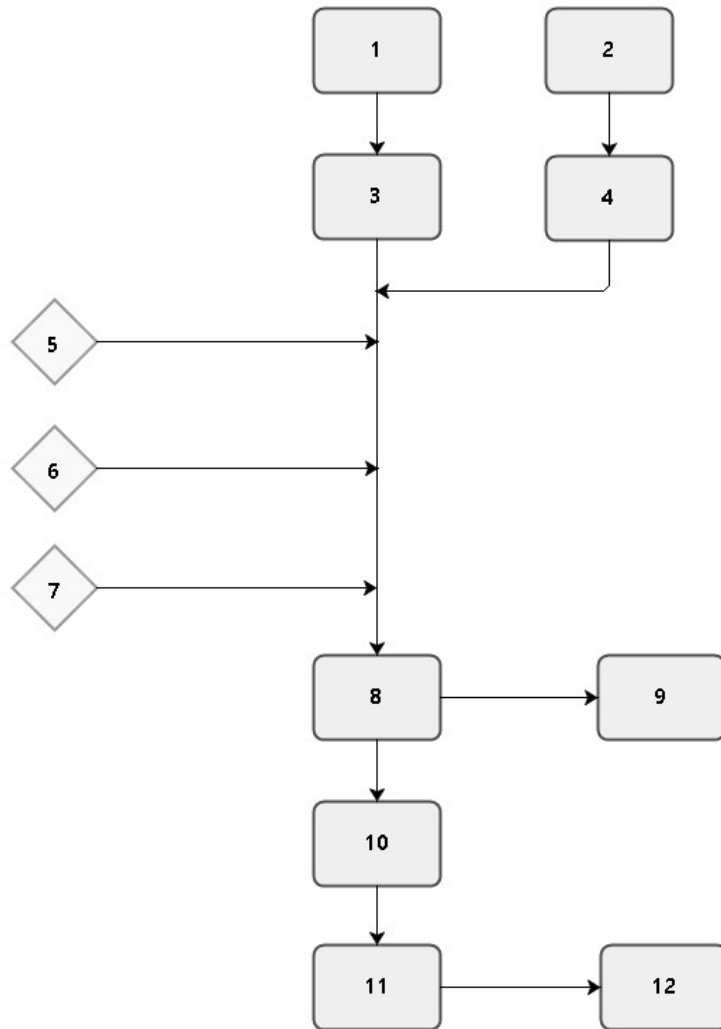


Fig. 1