



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 0904114-1

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 0904114-1

**(22) Data do Depósito:** 24/09/2009

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 24/05/2011

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

**(54) Título:** UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE COMO DESSULFURANTE DE FERRO-GUSA E AÇO

**(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; FELIPE NYLO DE AGUIAR; JOÃO BOSCO DE BARROS; PEDRO JOSÉ NOLASCO SOBRINHO

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 24/09/2009, observadas as condições legais

**Expedida em:** 16/10/2018

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

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





**“UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE COMO DESSULFURANTE DE FERRO-GUSA E AÇO”.**

Refere-se a presente invenção à utilização de resíduos gerados no processamento e beneficiamento de mármore como dessulfurante de ferro-gusa. Mais precisamente trata-se do processamento da utilização de uma mistura de finos de resíduo de mármore, fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), e aglomerante preferencialmente na forma de briquetes, podendo também ser utilizado na forma de finos. Para melhorar a eficiência deste processo poderá ser utilizado também carbonato de Sódio ( $\text{NaCO}_3$ ). 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. do e da composição química dos resíduos usados. Depois de calculada a proporção de resíduo e de fluorita a ser adicionado, a mistura será homogeneizada em misturadores-homogeneizadores de preferência de paletas, mas que pode ser giratório, horizontal ou vertical. Depois de misturada, a mistura na forma de pó será armazenada em silos de armazenamento. A proporção de resíduo de fluorita na mistura pode variar de 0 a 10% em peso, podendo ser utilizado até 10% de  $\text{NaCO}_3$  em substituição ao resíduo. Quando a mistura for briquetada, será também adicionado aglomerante e água no misturador. Como aglomerante será usado preferencialmente a cal hidratada, podendo ser usado também melaço ou qualquer outro material em qualquer outra quantidade que melhore o processo de briquetagem. A mistura será então briquetada em uma briquetadeira preferencialmente de rolos, mas pode também ser do tipo extrusora. Esta mistura tanto na forma de pó, ou na forma de briquetes, será adicionada no banho de ferro-gusa ou de aço para realizar a dessulfuração.

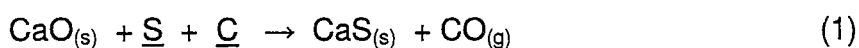


É conhecido que a teoria básica na reação de dessulfuração é a preferência da formação do sulfeto em relação à formação do óxido.. O óxido utilizado como agente dessulfurante deve ser instável e o sulfeto formado deve ser estável de maneira a facilitar a remoção do enxofre.

Outras características que devem ser levadas em conta é o ambiente redutor e baixo potencial de oxigênio, pois em situação contrária dará a preferência para a formação do óxido. Outro parâmetro importante a ser observado é a composição da escória. Esta deve conter pouco enxofre e valores elevados do agente dessulfurante, pois em situação contrária, haverá o retorno do enxofre para o banho.

O principal agente dessulfurante é o CaO. Além deste, outros materiais podem ser utilizados como agentes dessulfurantes. Podem ser citados a barrilha ou carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), carbureto de cálcio (CaC<sub>2</sub>), magnésio (Mg) e cálcio silício (CaSi). Estes materiais podem ser utilizados tanto separadamente ou como misturas.

A dessulfuração do ferro gusa utilizando CaO pode ser expressa pela reação:



Esta reação é caracterizada pela reação do enxofre com o óxido de cálcio produzindo sulfeto de cálcio. O oxigênio liberado pelo óxido é capturado pelo carbono dissolvido no banho. A ocorrência da reação pode ser confirmada pela queima de CO na superfície do banho, durante o processo de dessulfuração com mistura a base de cal.

A utilização da barrilha favorece a dessulfuração. Porém problema na utilização da barrilha é o desgaste do refratário, pois esta diminui acentuadamente a viscosidade de escória. Este problema



aponta mais uma vez para a vantagem da utilização do resíduo de mármore, do mesmo modo que na desfosforação.

Como citado anteriormente para diminuir o desgaste do refratário da panela que é a base de MgO, é preciso adicionar MgO à escória, o que é conseguido com a adição do resíduo, uma vez que este possui altos teores de MgO como mostrado na tabela 1.

Entretanto, independente do processo de dessulfuração adotado, o principal dessulfurante usado é a cal virgem moída ou granulada o que representa um custo a mais no processo.

A presente invenção tem como objetivo utilizar uma mistura de finos de resíduo de mármore e fluorita, com o teor de fluorita variando de 0% a 15%, para realizar a dessulfuração preferencialmente no ferro-gusa, podendo ser também utilizada no aço. Para melhorar a eficiência do processo pode ser utilizado (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Esta mistura deverá preferencialmente ser briquetada, podendo também ser utilizada na forma de finos.

É também objetivo da presente invenção eliminar a necessidade da utilização da cal virgem na mistura dessulfurante. 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% na forma de CaCO<sub>3</sub>, preferencialmente aglomerados na forma de briquetes, ou usado na forma de finos preferencialmente misturado com fluorita.

Mármore são rochas cristalinas carbonatadas, subdivididas em dois tipos: calcíticas - formadas por CaCO<sub>3</sub> - e dolomíticas, constituídas por CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>, 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 dos mármore.



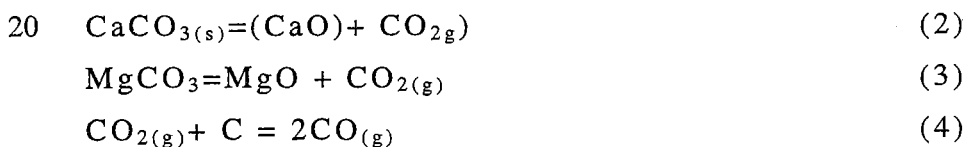
Tabela 1 . Faixa de composição química dos mármore.

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

5 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 de resíduo de mármore por ano no Brasil.

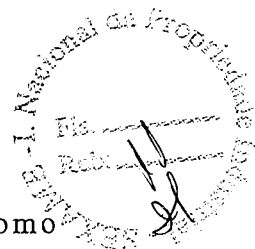
10 Nota-se que a granulometria está compreendida entre 1,0 e 0,062mm, ficando a maior parte na faixa entre 0,25 e 0,18 mm. Isto demonstra que o resíduo está em condições ideais para ser briquetado ou para ser injetado no banho, e que a dissolução do CaO no banho, ocorre totalmente em menos de 60 segundos, para uma temperatura de  
15 1573K.

Como o CaO e MgO estão na forma de CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> respectivamente, a adição do resíduo em uma banho líquido nas temperaturas utilizadas, que são próximas da temperatura do processo real, causará as seguintes reações:



25 Estas reações apontam para mais uma vantagem da utilização do resíduo como dessulfurante, pois os gases gerados na decomposição dos carbonatos aumentam a agitação do sistema, favorecendo o transporte de massa, favorecendo a dessulfuração.

A presença do MgO no resíduo também é um ponto favorável à  
30 utilização do resíduo, pois este diminui o desgaste de refratário durante o processo de dessulfuração, que também é à base de MgO.



Um possível, problema para a utilização do resíduo como dessulfurante, pode ser seu manuseio, devido á sua baixa granulometria. Neste caso a mistura dessulfurante poderá ser briquetada.

5           No processo de aglomeração de partículas finas por briquetagem em prensas, o material é aglomerado devido à aplicação de uma pressão externa.

10           A presente invenção utilizará o processo de briquetagem preferencialmente em máquina de rolos, por apresentar maior eficiencia na execução da tarefa, porém, não se pretende com isso, impor limites à presente patente, de modo que os outros processos de briquetagem também podem ser utilizados para alcançar o resultado desejado.

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

20           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.

25           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, porém é preferível a utilização do melaço ou da cal hidrata, pois estes aglomerantes conferem maior resistência à compressão ao briquete. 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.

30           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  
5 entre os rolos, e caindo de forma abrupta até a liberação e saída do aglomerado.

O objetivo da presente invenção é a utilização do resíduo proveniente da extração e beneficiamento de mármore como dessulfurante de ferro-gusa e aço, se apresentado como uma solução  
10 para o problema da disposição final deste resíduo, minimizando custos na produção de aço e agregando valor a um material que é descartado, transformando-o em matéria prima.

Resultado tão relevante quanto à importância financeira, é a importância ambiental que estará contribuindo para que os resíduos  
15 deixem de ser descartado no meio ambiente.

Tais problemas serão solucionados de acordo com a presente invenção em um processo para a preparação do citado resíduo que consiste na retirada do resíduo do local onde é armazenado, ou gerado, e então transportado até um local apropriado onde o resíduo  
20 será secado, misturado com fluorita e ou aglomerantes. Estes materiais serão então misturados em um misturador. Esta mistura será preferencialmente briquetada, podendo também ser utilizada na forma de pó, para serem adicionados no ferro-gusa ou aço líquido na forma de finos ou de briquetes.

25 Para melhor compreensão do processo de aproveitamento do resíduo provenientes da extração e beneficiamento de mármore como dessulfurante do ferro-gusa de acordo com a requerida patente, fazem-se referências à seguinte figura anexa:

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

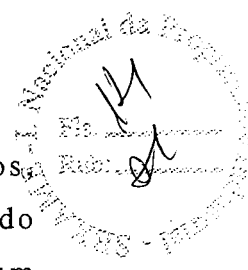
13  
21

O fluxo operacional do processo de aproveitamento do resíduo provenientes da extração e beneficiamento de mármore como dessulfurante de ferro-gusa ou do aço, de acordo com a FIGURA 1, é compreendido por: retirada do resíduo de mármore do local de  
5 armazenamento (1); silo de armazenamento de resíduo de mármore(2); silo de armazenamento fluorita;(3); silo de armazenamento de aglomerantes(4); caixa d'água (5); misturador(6); silo de armazenamento temporário da mistura dessulfurante para ser utilizado em pó (7) silo de mistura desfosforante para ser  
10 briquetada(8); briquetadeira (9); depósito de briquetes (11).

O processo proposto na presente invenção segue a seguinte seqüência: primeiramente, é realizado a retirada do resíduo de mármore seus local de armazenamento(1), e este é conduzido para o  
15 silo de armazenamento de resíduo de mármore (2). A partir deste ponto o material poderá seguir duas rotas:

1). No primeiro caso, se a mistura resíduo mais fluorita for briquetada, o resíduos juntamente com a fluorita contida em outro silo(3), serão adicionados em um misturador(6), de preferência de paletas, mas que pode ser giratório, horizontal ou vertical. O teor de  
20 fluorita pode variar de 0 a 15% em peso do resíduo de mármore. A seguir será adicionado também mo misturador(8) o aglomerante que também será armazenado em um silo(4). O aglomerante é preferencialmente a cal hidratada na quantidade de 0% a 15% do peso da mistura, podendo ser usado também melação ou qualquer outro  
25 material em qualquer outra quantidade que melhore o processo de briquetagem. A esta mistura será adicionada água, armazenada em uma caixa d'água(5), preferencialmente na quantidade de 7% do peso da mistura. A mistura seguirá então para ser armazenada em um silo de mistura para briquetar(8), e carregada na briquetadeira(9), que  
30 deve ser preferencialmente de rolos, mas podendo também ser usada do tipo extrusora. Os briquetes produzidos serão armazenados em um depósito de briquetes(11);





2) No caso em que a mistura será utilizada na forma de finos, após o armazenamento do resíduo em um silo(2), este será misturado com a fluorita também armazenada em um silo(3) em um misturador(6), que poderá ser o mesmo utilizado para a preparação das misturas a serem briquetadas. Após este processo a mistura em pó 5 será então encaminhada para um silo de armazenamento(7).

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 na panela de aço, para 10 realizar a dessulfuração.

15

20

25

## REIVINDICAÇÃO

1. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE COMO DESSULFURANTE DE FERRO-GUSA E AÇO, **caracterizado pela** utilização de resíduo de mármore e fluorita, com o teor de fluorita variar na faixa de 3% a 15%; granulometria do resíduo de mármore entre 0,5 mm a 2 mm, sendo que para melhorar a eficiência do processo pode ser adicionado à mistura,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na quantidade de 1% a 20%; utilização de preferencialmente cal hidratada como aglomerante na quantidade de 3% a 15% do peso da mistura.

*Handwritten signature*

