

## **AVALIAÇÃO DE REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE TIJOLOS REFRATÁRIOS MgO-C EM MASSAS REFRATÁRIAS SECAS**

*R.D.S. da Silva; S. R. Bragança*

*Universidade Federal do Rio Grande Sul – DEMAT/UFRGS*

*Av. Osvaldo Aranha 99/705 PoA-RS 90035-190*

*rafael.sonaglio@ufrgs.br; saulorb@ufrgs.br*

### **RESUMO**

*O resíduo da utilização de refratários MgO-C em forno elétrico a arco apresenta, majoritariamente, óxido de magnésio em sua composição e contaminação de escórias e impurezas do processo de eletrofusão de sucatas/aço. No presente trabalho, procurou-se estudar as características deste resíduo e sua reutilização através de sua introdução em uma massa refratária comercial, empregada como revestimento e massa de reparo. A avaliação da mistura proposta foi realizada por ensaios termogravimétricos, resistência à compressão, avaliação da plasticidade e porosidade, bem como de aspectos de sua instalação, como aderência in situ. Resultados mostraram que há potencial de reaproveitamento com a introdução de 30% resíduo na massa original, com pequena perda de plasticidade e resistência à compressão.*

*Palavras-chaves: refratários, corrosão, aciaria*

### **INTRODUÇÃO**

O FEA (Forno Elétrico a Arco) é o segundo maior consumidor dos refratários magnesianos, utilizados principalmente nas linhas de escória. O tipo mais comum utilizado é o magnésiano ligado a carbono, com grãos eletrofundidos ou sinterizados<sup>(1)</sup>. As vantagens em utilizar refratários à base de magnésia-grafite estão associadas pela maior estabilidade química com as escórias básicas, pela melhoria da limpeza do aço, além de apresentarem alta resistência ao choque térmico. Os tijolos refratários de MgO-C são basicamente compostos de pequenos grãos de

magnésia (50 - 500µm), agregados de magnésia (1 – 7 mm) e flocos de grafite (50 – 500 µm em comprimento) ligados a uma resina ou piche<sup>(2)</sup>.

Os resíduos refratários são materiais *post-mortem* que ainda apresentam potencial de aplicação em categorias menos nobres dos processos onde as solicitações químicas, mecânicas e térmicas não são tão elevadas quanto às de duas aplicações iniciais. Contudo, devido às características de segurança estruturais que os refratários exigem, devem-se avaliar os potenciais de aplicação destes resíduos através de suas propriedades. Uma série de autores faz menção a estudo de reaproveitamento de refratários no processo de aciaria elétrica, dentre eles:

Conejo<sup>(3)</sup> utilizou materiais refratários *post mortem* para injeção no forno elétrico a arco para saturação do MgO da escória. Tijolos MgO-C, tanto de painéis quanto de fornos, foram moídos e injetados nos fornos via lanças de injeção de carbono. O estudo também avaliou o impacto deste reuso em outros fatores como espumação da escória e a taxa de fusão do aço com a inserção deste material e outras medidas de desempenho de fornos.

Kwong<sup>(4)</sup> também tentou o reaproveitamento de tijolos MgO-C, contudo além de avaliar a espumação da escória, foi montado um estudo de simulação para avaliação da espumação e o ganho de vida do refratário em trabalho, com a saturação da escória. Outros fatores como energia e desempenho foram avaliados juntamente.

Takahashi<sup>(5)</sup> utilizou resíduos de refratários MgO-C utilizados em aciarias de aços especiais para formular massas e aplicá-las em juntas de tijolos. Seu principal objetivo foi avaliar a utilização na estruturas de painéis e no sistema de forno painel. Neste trabalho também são discutidos formas de aplicação deste concreto.

Arianpoura<sup>(6)</sup> avaliou a corrosão química e características microestruturais de refratários moldados com resíduos inseridos e metodologias de fabricação deste material. Seus resultados mostraram que até 30% de resíduos de MgO-C as propriedades não são afetadas negativamente.

Tijolos MgO-C são amplamente utilizados, todavia, devido ao baixo valor dos seus resíduos, sua reciclagem normalmente é dificultada. Somente beneficiamentos simples e de baixo custo justificam para esta classe competir com refratários novos. Considera-se que o uso de materiais refratários *post mortem* como material de reparo não é eficiente devido à qualidade, consistência e o custo de transporte.

Porém, como já citado anteriormente o uso como facilitador de espumação da escória é amplamente conhecido na literatura<sup>(7)</sup>.

O presente trabalho investiga o potencial de reutilização de refratários MgO-C *post mortem* em massas refratárias como opção para reaproveitamento deste resíduo, avaliando suas propriedades físicas antes a após sinterização.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Beneficiamento do Resíduo

Tijolos comerciais MgO-C com aproximadamente 900 horas submetidos a ciclos térmicos de uma aciaria elétrica, em contato com escórias e aço líquido, sofrendo os possíveis impactos de choques com sucatas, foram colocados em um britador de martelos por uma única vez. O processo utilizado tentou simular um beneficiamento simples, envolvendo poucos equipamentos. O pó obtido é fino e apresenta elevada homogeneidade entre escória e tijolo, não havendo rejeição da matéria-prima obtida, devido a macroscopicamente apresentar boa granulometria.

### Granulometria

Para avaliação da distribuição granulométrica das massas, foram utilizados os seguintes conjuntos de peneiras ABNT, de abertura em milímetros (mm): 1,700; 0,850; 0,500; 0,250; 0,150; 0,090; 0,075; 0,063.

### Fluorescência de Raios X e Perda ao Fogo

Para avaliar a composição química das massas comerciais utilizadas foram realizadas análises por fluorescência de raios X em um equipamento Shimadzu FX, modelo XRF -1800.

A perda ao fogo é realizada em um forno mufla aquecendo uma amostra de aproximadamente 2 g à uma taxa de 10°C/min até 1000°C sem tempo de patamar, esfriando-a no interior do forno até a temperatura ambiente.

### Difração de Raios X

A avaliação de fases presentes foi realizada a partir de um difratômetro PHILLIPS modelo X'Pert MPD. O limite mínimo utilizado está na faixa de 4%. Para realização da análise utilizou-se um programa com um intervalo de varredura de 5 a 75°, com

avanço gradual de 0,05° a cada intervalo de 1 s. A configuração do aparelho contou com uma máscara com abertura de 15 mm na saída do tubo, uma corrente no filamento de 40 mA e uma tensão de aceleração dos elétrons de 40 kV.

### Ensaio Termogravimétrico

Os ensaios foram realizados através de um equipamento Mettler-Toledo SDTA851e, na faixa de 30 a 1200°C a uma taxa de 20°C/min ao ar. As amostras foram analisadas em cadinhos de platina, enquanto as amostras de resíduo foram analisadas em cadinhos de alumina.

### Formulação dos Concretos

As massas utilizadas são comerciais e todas de predominância magnésiana, com exceção da argila que, como é conhecido, é sílico-aluminosa. Esta é utilizada para prover ligação plástica e como formadora de fase vítrea após a queima nesta massa refratária. A Tabela 1 descreve estes materiais, juntamente com o resíduo utilizado.

Tabela 1: Massas e resíduo utilizados com descrição do fabricante.

NOME FICTÍCIO	Descrição conforme fabricante
S	Massa refratária de magnésia sinterizada, seca, de pega ao ar e a quente, ligada a cromato. Resistente a erosão por metais e escórias básicas. Aplicada por socagem, vibração, vertimento e projeção. Temperatura máxima de uso: 1.800°C.
B	Massa refratária a base de magnésia sinterizada, seca de pega a quente, ligada a fosfato. Granulometria de 0 a 5 mm. Resistente a erosão por metais e escórias básicas. Temperatura máxima de uso 1800°C.
A	Argila comercial com predominância passante em peneira de 75µm.
Resíduo MU	Refratários MgO-C post mortem com 900 horas de ciclos térmicos em contato com aço líquido e escórias de forno elétrico a arco, de regiões aleatórias da zona de trabalho do forno. Constituídos inicialmente de magnésia sinterizada, magnésia eletrofundida e grafite, ligados a piche, conformados uniaxialmente.

### Composição dos Concretos

Os concretos foram formulados conforme a tabela a seguir. O concreto padrão foi fabricado segundo a composição utilizada no grupo Gerdau, utilizando a proporção da Tabela 2:

Tabela 2: Composição dos concretos (m/m)

Massa	Virgem (%)	Com resíduo (%)
S	54	40
B	27	13
A	8	8
Água deionizada	12	12
Resíduo MU	-	27

O concreto fabricado com resíduos, com a formulação proposta neste estudo, é apresentado na Tabela 23. Procurou-se reciclar aproximadamente 30% do resíduo, por ser uma quantidade significativa, de acordo com os pré-testes realizados. Assim, manteve-se a proporção de argila, por ser o ligante, e retirou-se partes iguais das massas S e B.

### Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos de prova foram preparados por socagem manual em um molde de aço, com medidas de 100 mm de altura por 50 mm de diâmetro. Após um tempo mínimo de 3 horas foi efetuada a desmoldagem de cada corpo-de-prova.

Os corpos-de-prova foram conformados e queimados em um forno tipo mufla, conforme:

- Verde: corpo conformado e seco por no mínimo 48hs.
- Calcinação: Queima na temperatura máxima de 500°C por 1h de patamar com rampa de 3°C/min. Resfriamento no forno desligado.
- Sinterização: Queima na temperatura máxima de 1100°C por 8h de patamar com rampa de 3°C/min. Resfriamento no forno desligado.

A resistência do corpo verde foi medida para avaliar a resistência mecânica da massa antes de curar (calcinação).

### Ensaio Mecânico de Compressão

Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina universal SHIMADZU AUTOGRAPH com taxa de deformação 1 mm/min e célula de carga de 5 ton. As amostras foram ensaiadas a Verde, Calcinada e Sinterizada.

### Ensaio de Plasticidade dos Concretos

Realizado pela deformação de uma esfera de alumina de 45 mm em queda livre em ~20 cm de altura sobre a massa contida em uma caixa de 6,5 cm x 6,5 cm e 4 cm de altura. O ensaio foi baseado no método de Pfefferkorn.

### Densidade Aparente

A densidade aparente, porosidade, absorção de água dos corpos-de-prova testados após os ensaios de compressão foi medida pelo método de Arquimedes.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### Ensaio de caracterização

A Tabela 3 mostra o diâmetro médio de cada massa calculado pelo método de Sauter. O resíduo é uma massa que apresenta baixo rendimento na moagem, por conseguinte, testou-se a utilização em uma granulometria relativamente mais grosseira que a massa original.

Tabela 3: Diâmetros médios das massas S, B e A e dos resíduos.

Massa	Diâmetro médio (mm)
S	0,124
B	0,100
A	0,040
UM	0,301

A distribuição granulométrica dos pós foi mensurada, como mostra a Figura 1:

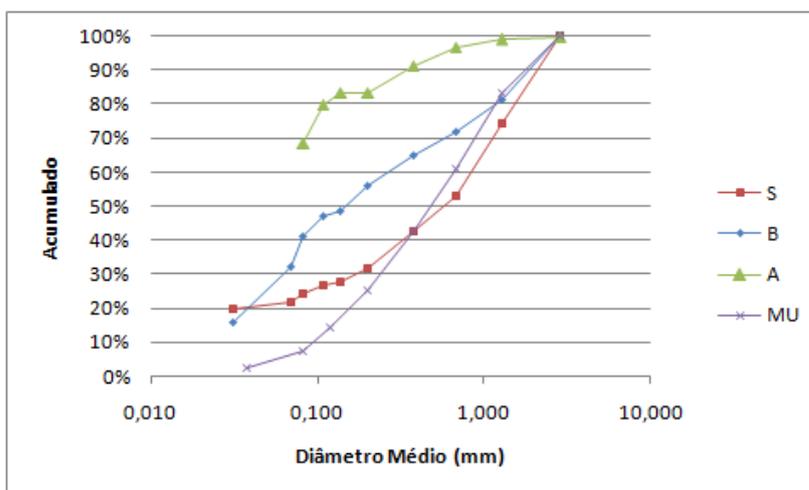


Figura 1: Distribuição granulométrica das massas A, B e S, juntamente com o Resíduo MU (MgO-C).

A avaliação das massas mostrou que a argila apresenta distribuição granulométrica fina, seguida pela massa B e, por fim, a massa S apresentou a maior proporção de grânulos grosseiros, dentre as matérias-primas. O resíduo apresentou distribuição com maior quantidade de agregados grossos em relação aos das massas virgens, seguindo a tendência dos diâmetros médios, entretanto, a curva na Figura 3 mostra que até o diâmetro de ~0,3 mm, sua distribuição é similar aos demais. A Tabela 4 mostra a composição química dos materiais.

Tabela 4: Composição química das massas e do resíduo.

	S	B	A	MU
MgO	82%	55%	-	46%
CaO	1%	21%	-	5%
SiO <sub>2</sub>	5%	3%	52%	18%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%	-	29%	20%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5%	2%	1%
TiO <sub>2</sub>	-	-	2%	-
K <sub>2</sub> O	-	-	1%	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	4%	-	-
MnO	3%	2%	-	-
Perda ao fogo	2%	9%	14%	8%

As fases detectadas nas massas estão dispostas nas Tabela 5.:

Tabela 5: Principais fases detectadas via DRX.

Material	Fases
Massa S	Periclásio (MgO), Magnésio-ferrita (MgO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), Cristobalita (SiO <sub>2</sub> ).
Massa B	Periclásio (MgO), Carbonato de Cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) e Magnesita (MgCO <sub>3</sub> ).
Resíduo MU	Periclásio (MgO), Alumínio (Al), Grafite (C) e Silício (Si).

O difratograma da Figura 2 mostra os picos de difração da amostra MU, apresentando uma composição típica de um tijolo MgO-C.

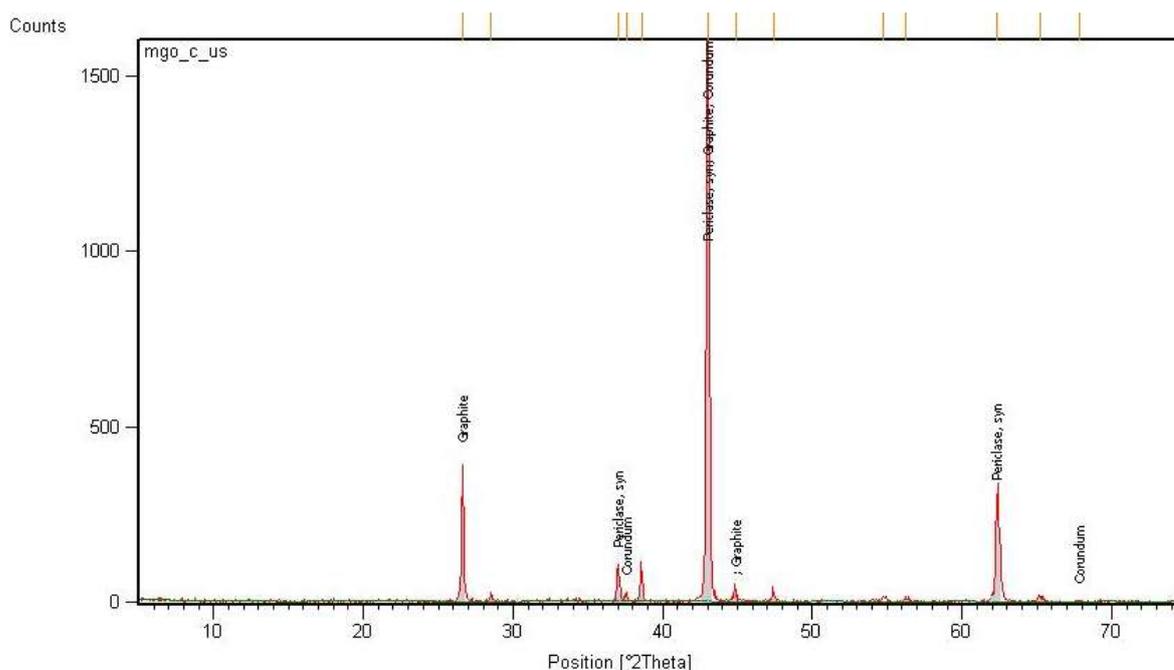


Figura 2: Difratograma do resíduo MU.

Os ensaios termogravimétricos apresentam a seguinte descrição, para os materiais testados:

Massa S: Observa-se que até 200°C tem-se a perda de água adsorvida (perda de massa e pico endotérmico). Em ~380°C possivelmente o pico endotérmico corresponde a inversão cristalográfica da cristobalita. Acima desta temperatura, a

perda de massa é muito pequena, provavelmente algum carbonato ou óxido que se decompõem e não foi detectado na difração.

Massa B: Até ~200°C tem-se a perda da água adsorvida. Acima de 400°C ocorre a decomposição do fosfato e de algum carbonato contido na amostra. Em 1000°C o pequeno pico exotérmico deve corresponder a alguma cristalização.

Massa A: O comportamento é típico da decomposição de argilas. Até 200°C ocorre a perda de água. Em ~500°C se dá a perda de água estrutural da decomposição da caolinita na transformação em metacaolinita. Em 800°C a metacaolinita muda para a estrutura tipo espinélio que em 1000 e 1200°C sofre a multização.

Resíduo MU: De acordo com a composição obtida por FRX e DRX, a amostra perde água até ~200°C. A 400°C ocorre a oxidação do carbono amorfo e acima 600°C ocorre simultaneamente a queima do grafite e a oxidação do alumínio e silício metálicos.

A Tabela 6 mostra a densidade aparente, a absorção de água e a porosidade aparente dos concretos sinterizados

Tabela 6: Resultados da avaliação por Arquimedes.

Concreto	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)
Virgem	2,5	9	21
Com Resíduo	2,2	12	26

Como mostrado no TGA da amostra com resíduo o resíduo apresenta cerca de 8% de carbono. Quando ocorre a queima deste carbono o tijolo tem sua porosidade aumentada.

Os corpos-de-prova apresentaram resistência mecânica à verde adequada para suas aplicações. Quando houve a calcinação o concreto virgem aumentou sua resistência mecânica, enquanto o concreto com resíduo diminuiu sua resistência mecânica, mostrando que o efeito de ligantes e a distribuição granulométrica podem ter afetado a resistência do concreto com o tratamento térmico. Com a sinterização, ambos os concretos aumentaram suas resistências mecânicas, devido à ligação cerâmica provocada pelo tratamento térmico. A Tabela 7 mostra os resultados.

Tabela 7 – Resultados do ensaio de compressão.

Concreto	Virgem (MPa)	Com Resíduo (MPa)
Verde	3,5	3,5
Calcinado	3,9	2,1
Sinterizado	10,4 ± 3,5	5,4 ± 1,8

O concreto com resíduo apresentou resistência mecânica inferior ao concreto virgem após os tratamentos térmicos. Além da diminuição da quantidade de ligantes contidos nas massas virgens, o resíduo de MgO-C ainda continha carbono em grande quantidade, gerando uma porosidade elevada após a queima. A distribuição granulométrica também foi afetada pela adição dos grânulos maiores do resíduo, aumentando o diâmetro médio do concreto.

O ensaio de plasticidade mostrou em deformação do concreto pela esfera de alumina os seguintes valores:

Tabela 8: Plasticidade dos concretos.

Concreto	Deformação (mm)
Virgem	10 ± 1
Com resíduo	9 ± 1

Podemos perceber que o concreto com resíduo apresentou menor deformação, mostrando que sua plasticidade não está igual a do concreto virgem e tem maior viscosidade. Este aumento da viscosidade se deu devido à substituição das massas virgem pelos resíduos, inseriram maior porção de agregados grossos na microestrutura.

Os testes de aderência *in situ* foram realizados pela instalação, conforme o procedimento utilizado na indústria, e a comparação entre o concreto virgem e o adicionado de resíduo. Não foram constadas diferenças entre as massas testas.

## CONCLUSÃO

Foi possível se utilizar o resíduo nas proporções de 27%, de modo que foram produzidos os corpos-de-prova pelo método de socagem manual. A metodologia se

mostrou válida para avaliação dos concretos e não se observaram variações significativas entre os concretos após a introdução do resíduo.

O resíduo se mostrou processável e aplicável com a escolha da granulometria adequada. A moagem mostrou baixa eficiência neste caso, contudo este tempo de cominuição foi reduzido para simular uma situação da indústria. Mesmo com estes fatores o resíduo apresentou distribuição compatível com as massas utilizadas.

Os ensaios de plasticidade mostraram que a massa é afetada em sua plasticidade perdendo um pouco de plasticidade possivelmente pela distribuição de tamanho de partículas e pela falta de algum ligante que compunha a massa virgem. Estas afirmações foram comprovadas pelos ensaios de FRX, TGA e granulometria. Estes fatores também influenciaram a resistência mecânica dos concretos, contudo foram avaliados outros fatores como resistência do corpo verde para visualizar a aplicação do material e neste caso verificou-se que não prejudicaria a aplicação. Isto foi confirmado pelo teste de instalação na indústria. Após os tratamentos térmicos, verificou-se o aumento de porosidade, que se mostrou compatível com a redução da resistência mecânica.

O resíduo testado apresenta potencial de reuso, porém este trabalho serve de partida para iniciar eventuais modificações nas formulações e chegar a uma composição que atenda as solicitações do processo de Forno a Arco Elétrico.

## REFERÊNCIAS

1. Carniglia, S. C.; Barna, G. L.; Handbook of Industrial Refractories Technology Principles, Types, Properties and Applications; Ed. Noyes; 1992.
2. Jansson, S, Brabie, V.; Jönsson, P."Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO–C refractory material in contact with CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–MgO slag", Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol.34, (2005) p. 283 – 292.
3. Conejo, A.N.; Lule, R.G.; López, F.; Rodriguez, R. Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces; Resources, Conservation and Recycling 49, 14–31; 2006.
4. Kwong, K.-S.; Bennett, J. P. Recycling practices of spent MgO-C refractories; Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering; Vol. 1, No.2, pp69-78; 2002.

5. Takahashi, H.; Tsuno, M.; Hayaishi, M. Used-refractories recycle technology in melting shop; Refractories (Tokyo); Vol. 52, no. 4, pp. 178-184; 2000.
6. Arianpoura, F.; Kazemib, F.; Farda, F. G. Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates; Minerals Engineering; Volume 23, Issue 3, Pages 273-276; 2010.
7. Kyei-Sing Kwong and James P. Bennett. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 1, No.2, pp69-78, 2002 Recycling Practices of Spent MgO-C Refractories Kyei-Sing Kwong and James P. Bennett.

## **EVALUATION OF THE REUSING OF MGO-C REFRACTORY BRICK IN REFRACTORY MIXES**

### **Abstract**

The residue from the use of MgO-C refractories in electric arc furnace presents, mostly, magnesium oxide in its composition and some slag contamination and impurities from the process of electrofusion scrap iron/steel. In this study, it was studied the characteristics of this residue and reused through its introduction into a commercial refractory mix, employed as material of coating and repair. This refractory mix was tested by thermogravimetric analysis, compressive strength, evaluation of plasticity and porosity as well as aspects of its installation, such as adhesion in situ. Results showed that there potential for reuse with the introduction of the waste in commercial mix was 30%, with little loss of compressive strength and plasticity.

**Keywords:** refractories, corrosion, steelworks.