

CARREGAMENTO DE ÓXIDO DE TITÂNIO VISANDO
A PROTEÇÃO DO CADINHO DE ALTOS-FORNOS (1)

José Mauro Cota (2)

Wagner M. Rocha (3)

Wander de O. Borges (2)

Resumo

O trabalho mostra os resultados obtidos em alguns altos-fornos em que foi utilizada a técnica de se proteger o revestimento de seus cadinhos através do carregamento de óxido de titânio. Apresentam-se os resultados das experiências da USIMINAS neste campo, sendo feita uma análise das possibilidades futuras, principalmente em relação às matérias-primas disponíveis.

(1) Contribuição Técnica ao Seminário sobre Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas - COMIN/COMAP - ABM - Porto Alegre - Set/87.

(2) Membro da ABM - Engenheiro Metalurgista da Unidade de Metalurgia do Gusa - USIMINAS - Ipatinga - MG.

(3) Membro da ABM - Engenheiro Metalurgista - Chefe da Seção do Alto Forno nº 3 - USIMINAS - Ipatinga - MG.

1. INTRODUÇÃO

A duração da campanha de um alto-forno está muito ligada à qualidade dos refratários utilizados, à técnica operacional aplicada ao mesmo, ritmo de produtividade, recursos de manutenção e reparos dos refratários utilizados durante a campanha.

Na década de 70 as técnicas de projeto, construção e manutenção de grandes altos-fornos permitiam uma expectativa de vida para os mesmos de 5 a 6 anos. Recentemente, alguns desenvolvimentos em refratários, equipamentos e em técnicas de operação tais como, uso de tijolos de carbetos de silício, blocos de carbono de baixa porosidade, sofisticados sensores para controle do fluxo gasoso no interior do aparelho, além das técnicas de reparo dos refratários das regiões da cuba e ventre têm permitido a obtenção de campanhas superiores a 10 anos. Porém, o desgaste acentuado dos refratários do cadinho tem sido o fator determinante do final de campanha dos altos-fornos. Para amenizar este desgaste tem sido utilizada a adição de óxido de titânio através da carga do alto-forno.

O presente trabalho mostra o comportamento deste óxido no interior do forno, as experiências de utilização e as alternativas para o carregamento deste óxido nos altos-fornos da USIMINAS.

2. COMPORTAMENTO DO TiO_2 NO INTERIOR DO ALTO FORNO

2.1. Redução de Óxido de titânio

A redução do óxido de titânio no alto-forno pode ser comparada à redução do SiO_2 , embora este último seja reduzido com maior facilidade. Em outras palavras, a redução do TiO_2 , exige temperaturas mais elevadas e maior potencial redutor do gás, comparado com a redução do SiO_2 .

O óxido de titânio carregado é parcialmente reduzido na cuba do alto forno, indo incorporar-se ao gusa, onde combina com o nitrogênio e carbono formando compostos tais como-nitretos e carbetos. Estes compostos, como possuem um alto ponto de fusão, solidificam e depositam nas paredes do cadinho, formando uma camada protetora para os blocos de carbono ⁽¹⁾. Na prática, pode-se mencionar que a incorpo

ração do Ti no gusa é influenciada por:

- teor de silício no gusa;
- temperatura do gusa;
- quantidade carregada de TiO_2 ;
- basicidade da escória;
- teores de C e N no gusa.

Dados práticos obtidos no alto-forno 3 da USIMINAS em 1986 mostram claramente o efeito do teor de silício no gusa e da quantidade carregada de TiO_2 sobre o teor de Ti no gusa, conforme pode ser visualizado na figura 1. Pode-se concluir que o rendimento de Ti no alto-forno varia significativamente com o seu estado térmico, representado pelo seu teor de silício no gusa.

Os resultados obtidos por Wentrup ⁽¹⁾, com escória de diferentes composições, mostram, comparativamente com a redução da SiO_2 , que a redução do óxido de titânio é favorecida por um aumento da basicidade da escória. Esses resultados foram confirmados pelos dados obtidos no alto-forno nº 3 da USIMINAS, conforme mostra a figura 2. Observa-se que, para um mesmo nível de carregamento de óxido de titânio, são obtidos maiores teores de Ti no gusa para maiores índices de basicidade da escória.

Os efeitos de outras variáveis podem ser citados, entretanto eles são pouco significativos, principalmente devido a:

- efeito contido em algumas das variáveis já mencionadas;
- pequena flexibilidade de atuação na prática do alto-forno.

2.2. Influência do Óxido de Titânio na Viscosidade do Gusa e da Escória

O aumento do teor de titânio dissolvido acarreta um aumento na viscosidade do gusa ⁽⁶⁾ conforme pode ser visto na figura 3. É amplamente citado na bibliografia que tanto o gusa quanto a escória demonstram problemas relativos à fluidez quando se opera um alto-forno com altos teores de titânio dissolvido no gusa, fato confirmado quando do carregamento de óxido de titânio nos altos-fornos da USIMINAS.

O aumento da viscosidade de uma fase líquida com cristais em suspensão, se faz exponencialmente com o aumento da quantidade de material cristalizado ⁽⁶⁾. Logo, a partir de valores de titânio dissolvido no gusa de 0,4 a 0,5 %, a quantidade de material cristalizado deve atingir níveis que tornam a viscosidade proibitiva para a boa fluidez do gusa e da escória no interior do alto-forno e nos canais de corrida.

3. EXPERIÊNCIAS DE CARREGAMENTO DE ÓXIDO DE TITÂNIO EM ALTOS-FORNOS

A utilização de carregamento de óxido de titânio em altos-fornos tem sido bastante difundida em todo o mundo, sendo conhecidos resultados desta utilização desde a década de 60.

3.1. Experiências da Nippon Kokan (NKK)

Em 1969, o alto-forno nº 1 de Fukuyama ⁽⁴⁾ apresentou uma temperatura de 300 °C em um termopar localizado na parte lateral do cadinho, que permitia estimar uma espessura de 300 mm para o refratário remanescente. Como contra-medidas, a produção de gusa foi lentamente reduzida, e ao mesmo tempo, elevou-se o carregamento de TiO_2 de 5,0 para 7,0 e, finalmente para 20 kg/t, conforme mostra a figura 4. Sete a dez dias após a elevação do TiO_2 para 20 kg/t, a temperatura do termopar estabilizou-se, e mais tarde, retornou ao nível normal de 100 °C.

O alto-forno nº 5 de Fukuyama ⁽⁵⁾ em junho/78, após cinco anos de campanha, também apresentou uma elevação de temperatura do cadinho, que atingiu valores próximos a 260 °C. Como contra-medida foi elevado progressivamente o carregamento de TiO_2 de 7,0 até 20,0 kg/t conforme mostra a figura 5.

Após estes resultados, a NKK tem mantido um nível de carregamento de TiO_2 em torno de 6 kg/t, variando este valor de acordo com a produtividade dos seus altos-fornos. A tabela I mostra os resultados operacionais do AF.2 da Usina de Keikin e do AF.4 de Fukuyama, da NKK, obtidos em dezembro/84. Como pode ser visto, estes altos-fornos têm sido operados em boas condições, sem ocorrências de engaiola

mentos de carga, e com uma produtividade no nível de 2,0 t/d/m³.

3.2. Nippon Steel (NSC)

A N.S.C. tem utilizado largamente esta prática, aplicando-a não só em períodos em que o desgaste já é acentuado, mas também preventivamente, desde o início da campanha dos altos-fornos, conforme mostra a tabela II.

Tabela II - Dados de utilização de TiO₂ nos altos-fornos da NSC.

ITEM	UNIDADE	SAKAI 2	KIMITSU 2	KIMITSU 4	YAWATA 4	YAWATA 1	NAGOYA 3	MURORAN 2	OITA 2
Vol. Interno	m ³	2797	2884	4930	4250	4407	3424	2296	5070
Tempo de Campanha	Anos	2,11	4,31	10,67	7,90	0,47	1,48	0,87	9,66
Teor de Si	%	0,28	0,27	0,48	0,58	0,39	0,29	0,39	0,36
Teor de Fósforo	%	0,084	0,101	0,100	0,104	0,100	0,091	0,108	0,091
TiO ₂ Carregado	Kg/t	5,63	8,44	9,12	4,77	4,67	6,11	4,04	11,08
Produtividade de	t/d/m ³	1,60	2,44	1,95	1,76	1,87	1,83	1,84	1,69

3.3. Experiência da USIMINAS

A USIMINAS tem utilizado com bastante frequência o carregamento de óxido de titânio em seus altos-fornos em períodos críticos de elevação de temperatura do cadinho. Nestas ocasiões tem-se aplicado simultaneamente outras contra-medidas como, redução da produtividade, elevação do teor de silício do gusa, intensificação da injeção de massa no cadinho, redução da temperatura de chama, redução do diâmetro e/ou vedação das ventaneiras localizadas acima da região crítica e paradas para manutenções programadas com maior frequência, tendo-se com isto conseguido resultados positivos na redução da temperatura do cadinho.

A figura 6 mostra a elevação de temperatura verificada nos termopares do cadinho do AF.3 da USIMINAS em fevereiro de 1986. Como pode ser visualizado, a tem-

peratura crítica indicada pelo termopar localizado no GL 6390 - 60° (50 mm de penetração no bloco de carbono) atingiu o valor de 323 °C, tendo como consequência uma parada de sopro de 37:01 h. Durante a parada do alto-forno essa temperatura atingiu um valor máximo de 338 °C. Além da parada de sopro, foi reduzida a produtividade do forno, efetuado o carregamento especial de óxido de titânio e elevado o teor de silício no gusa. Com essas contra-medidas, a temperatura foi reduzindo gradativamente, retornando aos níveis normais já no início do mês de março.

4. MATÉRIA-PRIMA PARA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE TITÂNIO

A USIMINAS tem carregado o óxido de titânio em seus altos-fornos através da fabricação própria de um sinter especial, à base de magnetita titanífera, um rejeito de minerações de fosfato. Este sinter apresenta os índices de qualidade mostrados na tabela III.

Tabela III - Qualidade do sinter fabricado na USIMINAS -
média de julho/86 (%).

Fet	FeO	CaO	SiO ₂	CaO SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Mn	P	SHATTER INDEX	RDI	t/d.m ²
47,23	10,36	9,01	6,12	1,47	1,17	3,84	11,77	0,44	0,480	86,95	35,34	25,6

Pode-se observar nos dados de qualidade do sinter que o índice de degradação após redução (RDI) e o teste de queda apresentam valores aquém daqueles normalmente exigidos para o sinter normal, decorrentes da influência negativa do óxido de titânio e da dificuldade de sinterização da magnetita.

Na fabricação deste sinter especial, pode-se destacar ainda como pontos negativos:

- necessidade de paralizações na produção do sinter normal, para produzir o sinter de titânio;
- necessidade de limpeza de todos os silos, tremonhas e resfriador após a produção do sinter de titânio, para se evitar contaminações do sinter nor

mal;

- obtenção de um grande volume de retorno de sínter de titânio que não se consegue incorporar à produção do mesmo, devido ao desbalanceamento de retorno nesta operação.

Outro fator que afeta normalmente a qualidade do gusa é o teor de fósforo deste sínter, função do alto teor deste elemento na magnetita. É sabido que praticamente todo o fósforo carregado no alto-forno (cerca de 90 %) é reduzido e se incorpora ao gusa.

A figura 7 mostra a influência do carregamento deste sínter especial no teor de fósforo no gusa do AF.3, para diversos níveis de carregamento de TiO_2 . Resalta-se que o nível de carregamento de TiO_2 , de 2,5 kg/t é o residual da carga, ou seja, sem o carregamento adicional de sínter especial. Devido a esta grande influência do carregamento de sínter de titânio no teor de fósforo no gusa, a USIMINAS só tem lançado mão deste carregamento especial em períodos críticos de aquecimento do cadinho dos seus altos-fornos.

Como já foi citado anteriormente, os altos-fornos japoneses tem sido operados desde o início de suas campanhas, com um carregamento de óxido de titânio na faixa de 4,5 a 7,0 kg/t, dependendo do nível de produtividade. Para esse carregamento, tem sido utilizada a prática de adição de uma areia ferrosa, que contém elevado teor de óxido de titânio, na mistura a sinterizar. A análise química desta areia é mostrada na tabela IV.

Tabela IV - Análise química típica da areia ferrosa (%)

RFe	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	P	S
56,8	7,8	4,4	3,8	0,18	0,006

A NKK⁽⁵⁾ tem utilizado a adição desta areia ferrosa numa participação de 2,8 a 3,5 % da mistura a sinterizar. Testes realizados em máquina piloto desta empresa mostraram que a produtividade da máquina é reduzida em 0,03 t/m².h e o RDI eleva-se em 1,5 %, para cada 1,00 % de areia ferrosa na mistura a sinterizar, con

forme é mostrado na figura 8. A tabela I mostra os dados operacionais das sinterizações das usinas Keihin e Fukuyama da NKK, em dezembro de 1984.

Visando encontrar uma outra alternativa para o carregamento preventivo de óxido de titânio em seus altos-fornos, desde o início de suas campanhas, a USIMI - NAS realizou uma pesquisa de mercado, encontrando uma ilmenita, mineral de elevado teor de TiO_2 , e baixo teor de fósforo. Devido ao fato desse material não ser sintetizável, foi feita uma série de testes visando determinar a melhor forma de aglomeração desse material, viabilizando seu carregamento no alto-forno. Utilizando-se uma prensa de fabricação de tijolos refratários para a Aciaria, conseguiu-se fabricar, através da adição de um ligante especial, 6,0 t de tijolos de ilmenita, que após britados e peneirados, foram carregados no alto-forno nº 2 em caráter de teste. A tabela V mostra a análise química do tijolo de ilmenita.

Tabela V - Análise química do tijolo de ilmenita (%)

Fet	TiO_2	SiO_2	MgO	Mn	Al_2O_3	P	SHATTER INDEX
24,4	43,0	0,87	2,4	0,65	1,1	0,050	92,0

O teste permitiu que se efetuasse durante 48 cargas um carregamento de TiO_2 de 7,0 kg/t, cujos resultados são apresentados na figura 9. Como pode ser visto, devido ao baixo teor de fósforo do material carregado, conseguiu-se elevar o teor de titânio do gusa para os níveis previstos, sem provocar nenhuma alteração no teor de fósforo do gusa.

Devido aos problemas de capacidade de produção e da preparação (britagem e peneiramento) desse material, chegou-se a conclusão que a alternativa mais viável para o carregamento preventivo de óxido de titânio nos altos fornos da USIMINAS seria através da briquetagem desse material, uma vez que se eliminariam as fases de preparação do mesmo. Para isso, tem sido estudadas as alternativas de se instalar uma prensa na USIMINAS ou de briquetar o material através de instalações de terceiros, de modo a iniciar o carregamento preventivo nos altos-fornos 1 e 2 ainda no 1º semestre de 1987. Uma outra alternativa que tem sido estudada é a adição

da ilmenita na mistura a sinterizar, cujos testes em escala piloto já estão programados para o 2º semestre de 1987.

5. CONCLUSÕES

- a) Os compostos de titânio formados no interior dos altos-fornos têm apresentado resultados efetivos na proteção das paredes e soleira do cadinho.
- b) A redução do óxido de titânio (TiO_2) nos altos-fornos pode ser comparada qualitativamente com a redução da sílica (SiO_2), sendo favorecida por temperaturas e teores de Si no gusa mais elevados.
- c) Resultados práticos mostram que o carregamento de óxido de titânio acarreta uma elevação da viscosidade do gusa e escória.
- d) Devido ao seu elevado teor de titânio e baixo teor de fósforo, o briquete de ilmenita torna-se a melhor alternativa para o carregamento de óxido de titânio nos altos-fornos da USIMINAS.
- e) A tendência atual é de se utilizar o carregamento de óxido de titânio desde o início de campanha de um alto-forno.

BIBLIOGRAFIA

1. HESS, W. et alii- La Reduction de L'Oxyde de Titane au Haut Forneau -- 1973.
2. HANDFIELD, G. et alii- Titanium Bearing Ore and Blast Furnace Slag Viscosity Journal of Metals - September, 1972.
3. GRUZDEV, Yu. A. et alii- An Investigation of the Viscosity and Fusibility of Slags of the CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - TiO₂ System-Steel in the USSR - February, 1974.
4. HIGUCHI, M. - Life of Large Blast Furnaces - 37 th Ironmaking Conference - Chicago - April, 1978.
5. BUIST, D. R.; KURODA, K. - New Zealand Ironsand - Its Origin, Extraction, Shiploading and Use in Blast Furnaces.
6. KODAMA, K. et alii- Effect of Titanium on Blast Furnace Operation - Tetsu-to-Hagané - 1962.

Tabela 1 - Dados operacionais de altos-fornos e sinterização da NKK -
Dezembro/84.

ALTO-FORNO		KEIHIN Nº 2	FUKUYAMA Nº 1
Volume Interno	m ³	4052	4288
Diâmetro do Cadinho	m	13.5	4.0
Data Acendimento		11/Jul/1979	02/Fev/1978
Produtividade	t/m ³ .d	1.96	1.98
TiO ₂	kg/t	6.13	5.76
Gusa	Si %	0.34	0.29
	Ti %	0.08	0.07
Arriamentos	Nº/mês	0	0
SINTERIZAÇÃO		KEIHIN Nº 1	FUKUYAMA Nº 4
Área Efetiva	m	450	400
Largura x Comprimento	m	5.0 x 90.0	5.0 x 80.0
Produtividade	t/m ² .h	1.84	1.59
Altura Camada	mm	524	560
Veloc. Esteira	m/min	3.99	2.84
RDI	%	36.1	39.2
TiO ₂	%	0.43	0.34
Cal	%	2.1	2.0

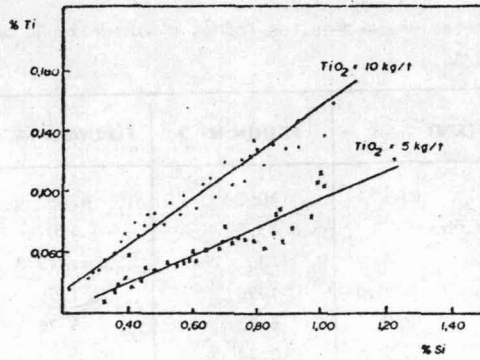


Fig. 1 - Influência do teor de silício no gusa e da quantidade carregada de TiO_2 no teor de titânio no gusa do AF-3 da USIMINAS ($CaO/SiO_2 = 1,24$)

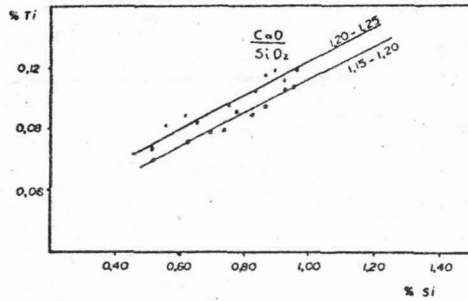


Fig. 2 - Influência do teor de silício no gusa e da basicidade da escória no teor de titânio no gusa do AF-3 da USIMINAS (TiO_2 carregada = 8,5 kg/t)

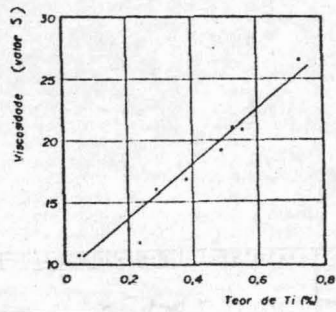


Fig. 5 - Relação entre teor de titânio e viscosidade do gusa

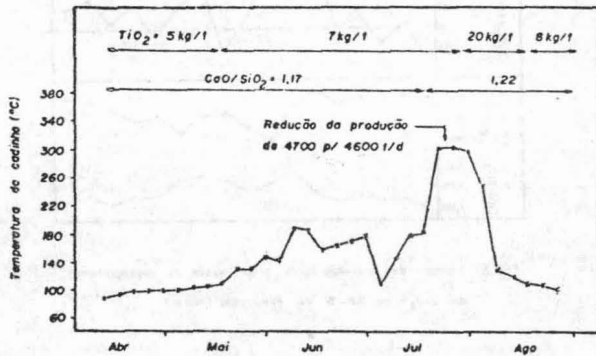


Fig. 4 - Medidas adotadas no AF-1 de Fukuyama (NKK) por ocasião da elevação da temperatura de saída de seu cadinho (1969)

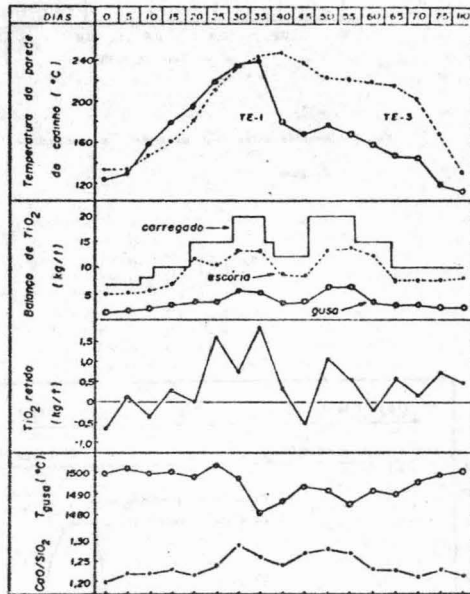


Fig. 5 - Exemplo de operação com altos níveis de carregamento de TiO₂ no AF-5 de Fukuyama (NKK)

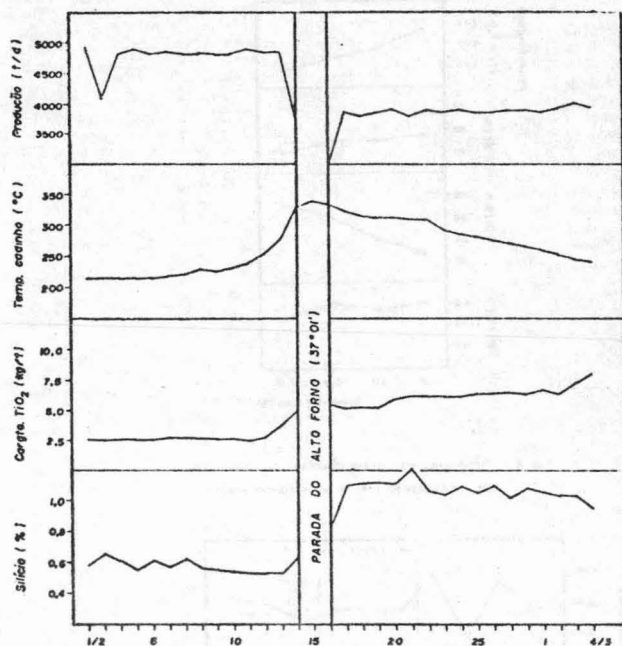


Fig. 6 - Elevação da temperatura da cozinha do AF-3 da USIMINAS, ocorrida em Fevereiro de 1986

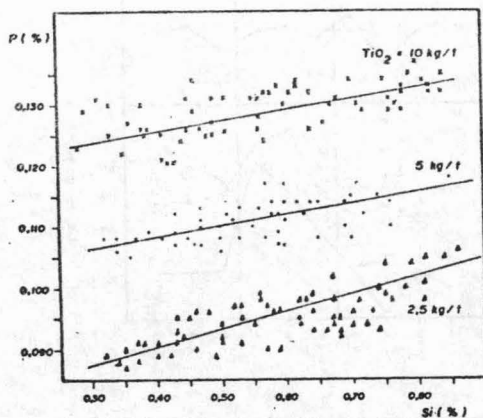


Fig. 7 - Influência do carregamento de sinter de titânio no teor de fósforo no gase de AF-3 da USIMINAS

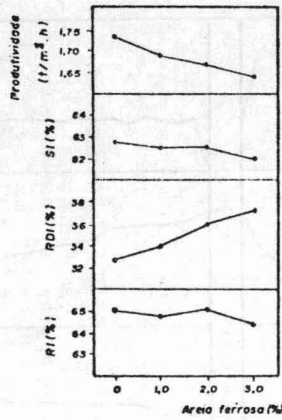


Fig. 2 - Influência da areia ferrosa na operação da sinterização (teste em máquina piloto)

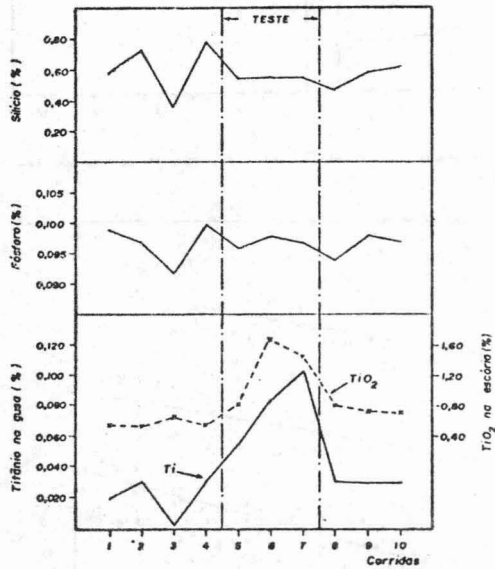


Fig. 3 - Composição química da gusa durante o teste de carregamento de folhos de ilmenita na AP-2 da USIMINAS