

MATERIAIS REFRACTÁRIOS PARA ALTOS-FORNOS A CARVÃO VEGETAL ¹

*Achiles Tolomei Souza dos Santos*²

*Augusto Celso Amoêdo*³

*Benício Miranda*⁴

*Eduardo José Togni Cardillo*⁵

*Taner Augusto Maia*⁶

*Washington Alves Corrêa*⁷

Resumo

O alto-forno utiliza, como matérias-primas básicas, a carga metálica (sinter, pelotas, minério granulado) e o combustível sólido (coque ou carvão vegetal), além de fundentes. Um terço da capacidade produtiva nacional de gusa é realizada em altos-fornos a carvão vegetal. Devido às suas qualidades de combustível e redutor, além do seu elevado grau de pureza, o carvão vegetal é considerado uma matéria-prima excelente para a produção de gusa. Neste trabalho, estamos tratando das propriedades físicas, químicas e térmicas dos materiais refratários destinados ao revestimento dos altos-fornos a carvão vegetal, à luz das solicitações a que estão submetidos em cada região do equipamento.

Palavras-chave: Alto-forno; Refratários.

REFRACTORY MATERIALS FOR CHARCOAL BLAST FURNACES

Abstract

The blast furnace uses as basic raw materials, the metal loading (sinter, pellets, mineral granules) and solid fuel (coke or charcoal), in addition to flux agent. One third of national production capacity of pig iron is made in charcoal blast furnaces. Due to its qualities of fuel and reduction agent in addition to its high purity, the charcoal is considered an excellent raw material for the production of pig iron. In this work, we are addressing the physical, chemical and thermal properties of materials for the refractory lining of charcoal blast furnaces, in the light of the requests that are submitted in each region of the equipment.

Key words: Blast furnace; Refractories.

¹ *Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.*

² *Assistente Técnico, Togni S/A – Materiais Refratários.*

³ *Gerente de Pesquisa e Controle da Qualidade, Togni S/A – Materiais Refratários.*

⁴ *Gerente Regional de Vendas, Togni S/A – Materiais Refratários.*

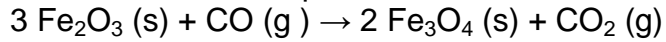
⁵ *Gerente de Produtos e Assistência Técnica, Togni S/A – Materiais Refratários.*

⁶ *Assistente Técnico, Togni S/A – Materiais Refratários.*

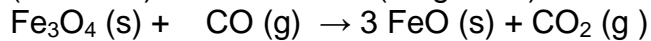
⁷ *Assistente Técnico e Comercial, Togni S/A – Materiais Refratários.*

1 ALTO-FORNO

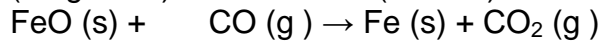
O alto-forno é um reator em contracorrente (carga no sentido descendente e gás no ascendente) em que os óxidos de ferro são reduzidos, produzindo ferro-gusa. O principal óxido de ferro utilizado e presente no minério é a hematita (Fe_2O_3) que é reduzida em três etapas:



(hematita) (magnetita)



(magnetita) (wustita)



(wustita) (ferro)

O CO necessário para estas reações é produzido pela reação do produto da combustão, CO_2 , do coque ou carvão vegetal com uma destas fontes de C, na sua ascensão.



Esta reação só é possível a temperaturas acima de 800°C . O carvão vegetal é mais reativo do que o coque.

2.COMBUSTÍVEL SÓLIDO

O agente termorredutor dos altos-fornos pode ser coque ou carvão vegetal. Estes dois redutores têm, no entanto, diferentes propriedades, o que faz com que os projetos dos altos-fornos tenham características diferentes, conforme se use um ou outro redutor.

As diferenças entre o coque e o carvão vegetal são mostradas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Composição química (dados típicos)

COMPONENTE	COQUE	CARVÃO VEGETAL
Carbono Fixo	88,91 %	77,03 %
Cinza	10,57 %	1,83 %
Matéria Volátil	0,51 %	21,11 %
Enxofre	0,68 %	0,033 %

Tabela 2 - Densidade (a granel)

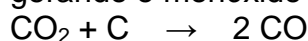
MATÉRIA-PRIMA	DENSIDADE (kg/m^3)
Carvão vegetal - Eucalipto	256
----- - Nativo	283
----- - Granulado (25 a 100 mm)	231
Coque	550

A) Resistência Mecânica

A resistência mecânica do carvão vegetal é inferior à do coque. Por isso, o carvão vegetal gera mais finos dentro do alto-forno do que o coque, dificultando o escoamento gasoso.

B) Reatividade

A reatividade do redutor é a velocidade à qual, a uma temperatura determinada, o carbono reage com um gás contendo oxigênio (no caso, o gás carbônico – CO_2), gerando o monóxido de carbono, conforme a reação:



3 FATORES DE DESGASTE DOS REFRATÁRIOS

Os fatores de desgaste dos refratários, que constituem o revestimento do alto-forno, podem ser divididos em três categorias:

- Fatores térmicos:
 - temperaturas (crescentes de cima para baixo do aparelho);
 - variações de temperatura;
- Fatores mecânicos:
 - abrasão;
 - erosão;
 - choques;
- Fatores Químicos
 - corrosão pela escória;
 - corrosão pelo metal;
 - corrosão pelas fases gasosas (CO, K, Na, Zn).

A localização dos diversos fatores de desgaste do revestimento refratário no alto-forno está indicada na Figura 1. A Figura 2 indica a distribuição das temperaturas de um alto-forno em operação. O alto-forno em operação apresenta zonas distintas, que estão indicadas na Figura 3.

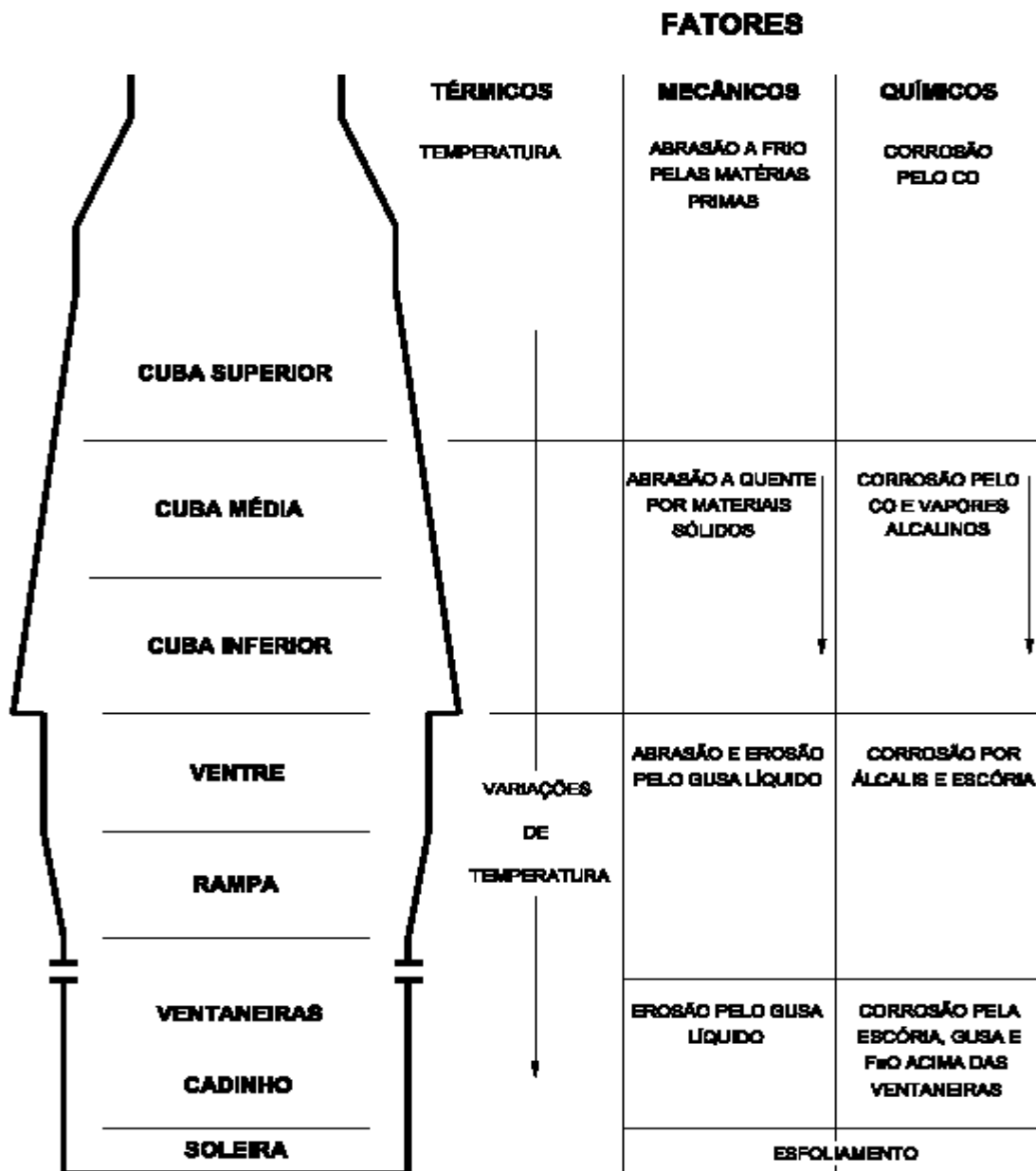


Figura 1 – Principais fatores de desgaste dos refratários dos altos-fornos.

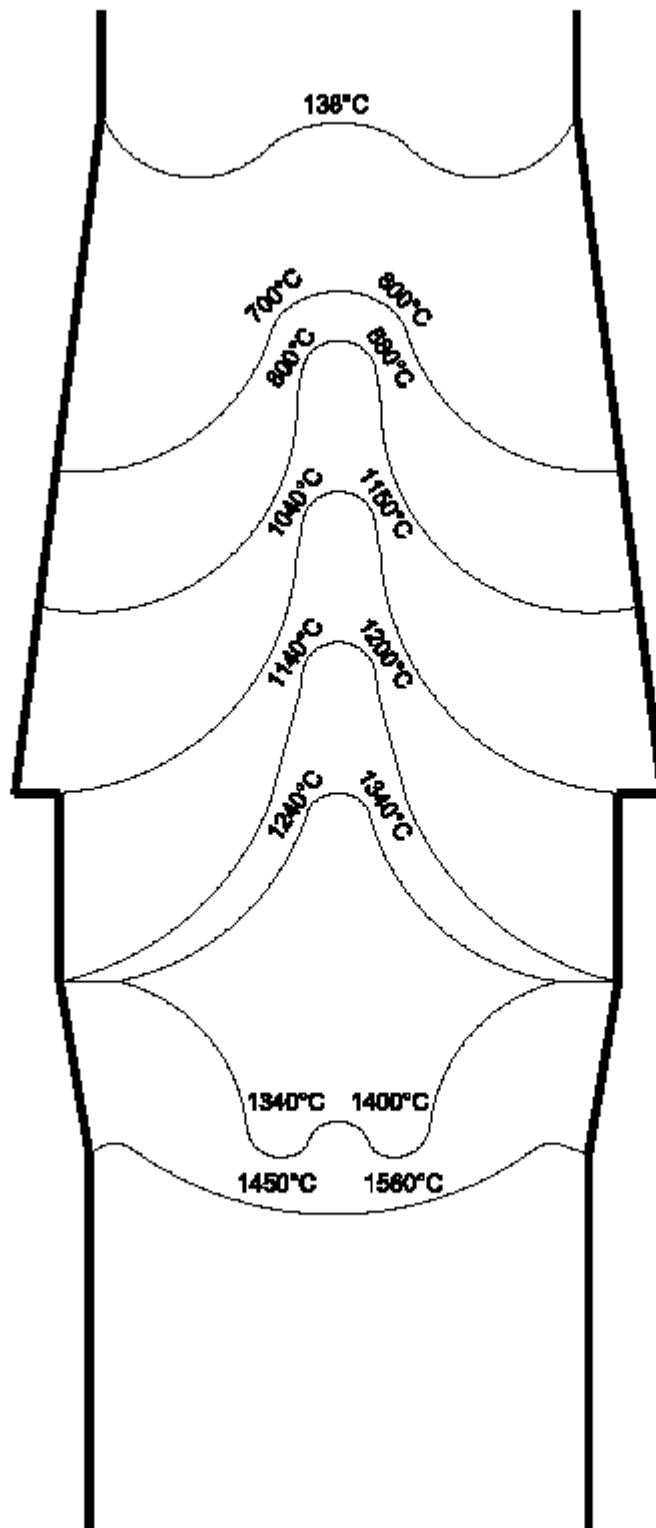


Figura 2 – Distribuição de temperaturas em um A.F. de ø 11,20 m de cadinho.

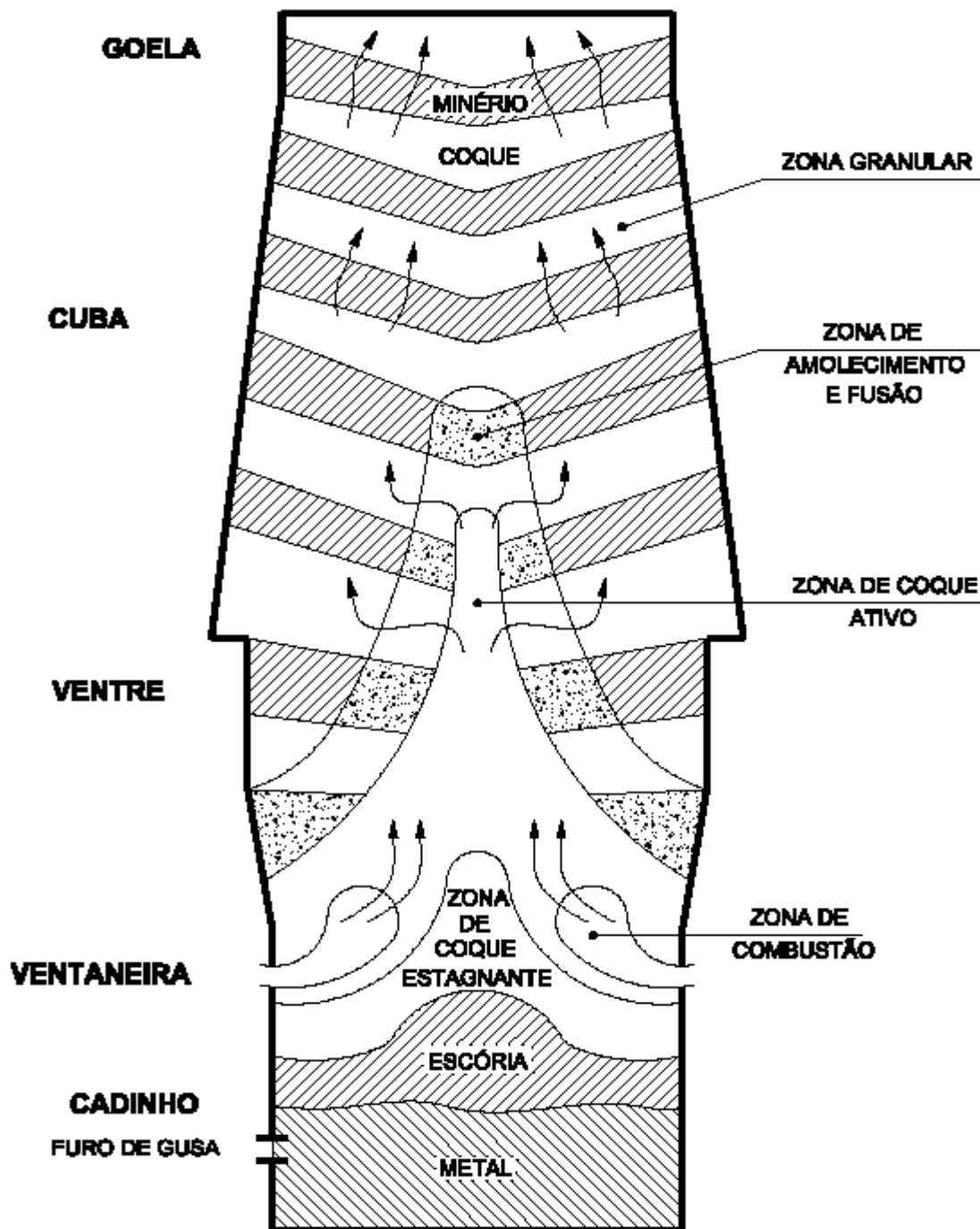
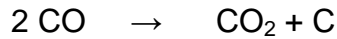


Figura 3 – Divisões do alto-forno em operação.

4 CORROSÃO PELAS FASES GASOSAS

4.1 Ataque de CO

O monóxido de carbono CO, presente no alto-forno acima das ventaneiras, na presença de Fe, que atua como catalisador, sofre a seguinte reação:

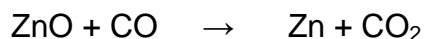


Esta reação se dá, no entanto, somente entre 450°C e 900°C. Os tijolos refratários localizados na cuba e que tenham no seu seio partículas de ferro metálicas ou mesmo dos seus óxidos, que estão reduzidos a Fe, sofrem deposição de C, em torno das partículas deste metal, levando à desintegração do tijolo. Para evitar esta ocorrência, denominada “desintegração pelo CO”, os tijolos sílico-aluminosos, geralmente de classe de 47% de alumina, devem ser fabricados tendo-se o cuidado de usar separadores magnéticos após a moagem do chamote. A temperatura de queima deve ser de 1.550 °C, no mínimo, pois a esta temperatura o ferro metálico, já então oxidado, reage com a sílica das argilas utilizadas, gerando compostos que já não são reduzidos pelo CO.

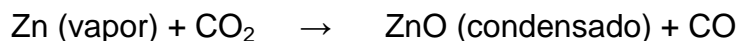
5 RECIRCULAÇÃO DO ZINCO

Tanto o minério como o sinter introduzem zinco na forma de óxido (ZnO) de ferrita (ZnO.Fe₂O₃) e de silicato (2 ZnO.SiO₂).

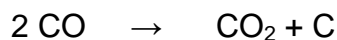
Durante a descida no leito de fusão, o zinco combinado é reduzido a Zn metálico:



O ZnO se vaporiza-se a 906°C, subindo com o gás na cuba. Ao alcançar as regiões superiores, mais frias, ele se condensa sobre a carga a 420°C e também sobre o revestimento refratário.

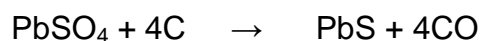


Este CO, formado na presença do ferro do refratário, pode provocar a desintegração pelo CO:



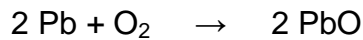
6 RECIRCULAÇÃO DO CHUMBO

O chumbo é introduzido no alto-forno pelos minérios e fundentes utilizados. Está na forma de sulfeto (PbS) e de sulfato (Pb SO₄). O sulfato de chumbo é reduzido a sulfeto a 650°C:

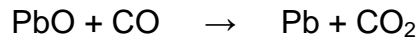


O sulfeto de chumbo, tanto da carga como do sulfato reduzido, é reduzido a chumbo metálico pelo ferro, a temperaturas compreendidas entre 1.000°C e

1.200°C. O chumbo liquefeito penetra então nos poros dos refratários e nas juntas dos tijolos, ajudando na formação de cascão. Também impregna a carga do alto-forno e, ao passar em frente à ventaneira, se oxida e vaporiza, subindo então com a corrente gasosa:

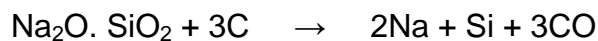
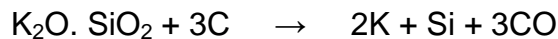


O PbO, ao entrar na região redutora, é reduzido, dando chumbo metálico novamente:

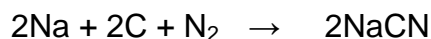
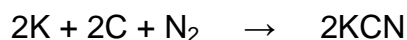


7 RECIRCULAÇÃO DOS ÁLCALIS

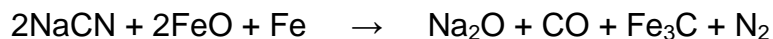
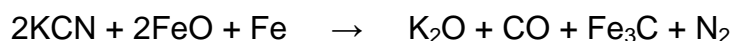
Os álcalis são introduzidos no alto-forno por intermédio do coque e do carvão vegetal na forma de silicatos complexos. Ao descerem no alto-forno encontram temperaturas crescentes e, ao atingirem 1.500°C estes silicatos se decompõem:



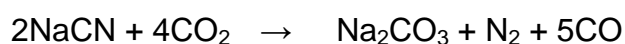
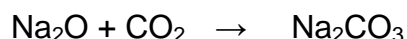
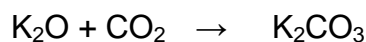
Os dois metais se evaporam e sobem juntos com a corrente gasosa, formando cianetos:



Os cianetos formados se condensam entre 1.300°C – 1.400°C sobre a carga e depois são oxidados:



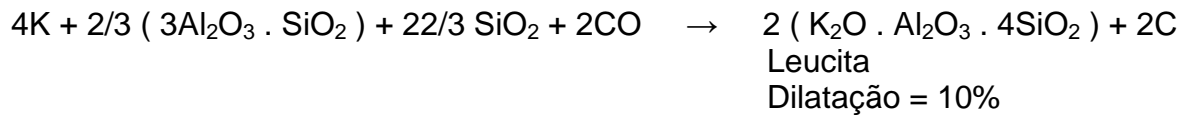
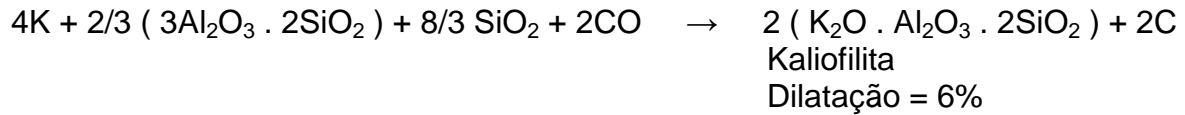
Nas regiões de baixas temperaturas, os vapores de álcalis livres, os cianetos e os óxidos alcalinos condensados podem reagir com o CO₂ formando carbonatos:



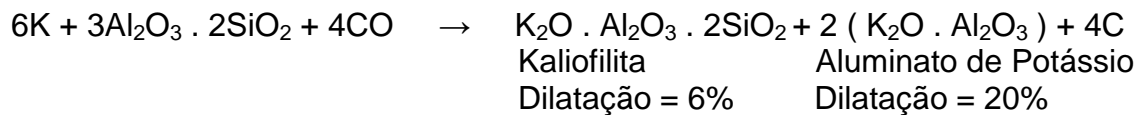
O carbonato de sódio funde-se a 850°C e o de potássio a 910°C. Estes compostos alcalinos, descendo para zonas mais quentes, são reduzidos e volatizados, reincorporando-se à corrente gasosa, subindo para as 3 zonas mais

frias e condensando-se. Completa-se então o ciclo dos álcalis no alto-forno. Os vapores de potássio, penetrando nos refratários, reagem com eles, dando produtos de maior volume.

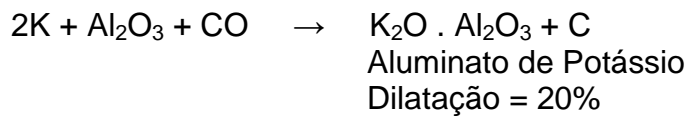
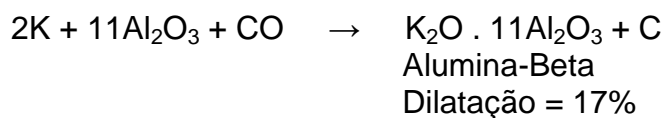
8 REFRAATÓRIOS SÍLICO-ALUMINOSOS



9 REFRAATÓRIOS DE MULITA



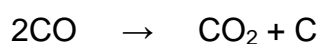
10 REFRAATÓRIOS DE ALUMINA



11 AÇÃO SOBRE OS REFRAATÓRIOS

A ação combinada por estes fatores químicos, resultando na deposição de carbono e formação de vários alumino-silicatos alcalinos, provocam tensões no refratário, levando à formação de fissuras e ao seu inchamento, causando a desintegração do refratário. Os álcalis podem estar aderidos à face quente do refratário, na forma de carbonatos, e misturados com coque, minério ou sinter. A espessura deste material aderido pode atingir grandes proporções, formando o que se denomina cascão. Este cascão pode perturbar a marcha do forno. No interior do refratário, também os álcalis se depositam, com teores decrescentes, da face quente para a fria, concentrando-se na faixa de temperaturas de 1.000°C a 1.200°C. A deposição de carbono ocorre em 2 zonas do refratário:

- Na $T > 700^\circ C$, acompanhando a formação de alumino-silicatos alcalinos.
- Na $T < 500^\circ C$, proveniente de decomposição do monóxido de carbono.



12 REFRAATÓRIOS DE ALTO-FORNO

12.1 Goela

Nesta zona, sujeita a forte abrasão provocada pela queda da carga do alto-forno, protege-se o revestimento refratário com uma couraça metálica ou com tijolos de ferro fundido. Atrás desta couraça, tanto se pode utilizar concreto sílico-aluminoso de alta resistência mecânica ou tijolo sílico-aluminoso. Devido às condições ambientais redutoras, estes produtos refratários devem ter teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2\%$.

12.2 Cuba

Nesta zona, utiliza-se refratário sílico-aluminoso queimado acima de 1.500°C com teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2\%$, devido ao ambiente fortemente redutor. Em alguns altos-fornos, a cuba inferior pode já começar a sofrer o ataque de escória, levando à destruição prematura. Neste caso, é recomendável a utilização de um refratário aluminoso mulítico de 70%, não obstante o seu custo.

12.3 Ventre

Também aqui, é recomendável o refratário sílico-aluminoso da classe de 47% de Al_2O_3 , de alto teor de chamote, de baixo teor de ferro ($\leq 2\%$) e queimado acima de 1500°C é o recomendável. No caso de ataque de escória, também como para a cuba é recomendável o refratário aluminoso mulítico.

12.4 Rampa

Nos altos-fornos a carvão vegetal, é utilizado nesta zona o refratário aluminoso de 52%, de alto teor de chamote e baixa porosidade (12-14%), alta resistência mecânica ($\text{RC} \geq 50 \text{ MPa}$). É geralmente uma zona que apresenta um desgaste acentuado, apesar da refrigeração intensa, fazendo com que em poucos meses de campanha o refratário tenha sido completamente destruído. Neste caso, o alto-forno continua operando à mercê da formação de um cascão de escória solidificada pela refrigeração.

Neste tipo de alto-forno já se tem usado refratários mulíticos, com bom desempenho.

12.5 Cadinho

Nos altos-fornos a carvão vegetal o revestimento tradicional é aluminoso, de 52% de Al_2O_3 , de baixa porosidade e de alta resistência mecânica. Atualmente, está sendo substituído pelos materiais de alumina-carbono-carbeto de silício de baixa permeabilidade.

12.6 Ventaneiras

As ventaneiras do alto-forno a carvão vegetal são de refratário aluminoso, da mesma classe dos utilizados no cadinho. No alto-forno deste tipo, porém de pequenas dimensões, são utilizados concretos aluminosos de baixo cimento da classe de 90%.

12.7 Furo de Gusa e Furo de Escória

Os furos de gusa e de escória nos altos-fornos a carvão vegetal são feitos com refratário aluminoso de 90% ou de alumina-carbono-carbeto de silício. Para os altos-fornos de pequenas dimensões empregam-se concretos aluminosos de baixo teor de cimento da classe de 90%.

12.8 Soleira

As soleiras do alto-forno a carvão vegetal são feitas de blocos de refratário aluminoso de 52% de Al_2O_3 , de baixa porosidade e alta resistência mecânica. Estes blocos de $343 \times 229 \times 114 \text{ mm}^3$ ou $458 \times 229 \times 114 \text{ mm}^3$ de estreitas variações dimensionais, são assentadas de pé, para evitar o risco de flutuações. A subsoleira é de tijolos aluminosos de 52% de Al_2O_3 . A primeira fiada de trabalho da soleira pode ser feita com tijolos de alumina-carbono-carbeto de silício.

12.9 Argamassa de Assentamento

A argamassa de assentamento dos refratários deve ser da mesma classe dos tijolos refratários. No entanto, na zona sujeita à ação dos álcalis a argamassa a ser utilizada deve ser de liga fosfática. As argamassas à base de silicato de sódio não desenvolvem pega devido ao seu encharcamento pelos álcalis. Abaixo do ventre as argamassas à base de silicato podem ser utilizadas.

12.10 Material de Enchimento

Entre a carcaça e o refratário é necessário utilizar uma massa de socar. Recomenda-se o emprego para esta finalidade de massa de socar carbonácea, devido ao seu alto coeficiente de condutibilidade térmica. Na zona de reserva térmica (cuba intermediária e superior) se recomenda concreto sílico-aluminoso.

13 PADRONIZAÇÃO DOS MATERIAIS REFRAATÓRIOS PARA ALTOS-FORNOS

A ABNT padronizou os refratários nacionais para revestimento de alto-forno pela sua norma NBR 10585. Esta norma define não só as medidas das peças refratárias como também as variações dimensionais admissíveis. Em virtude de um dos mecanismos de desgaste ser o ataque químico das escórias, a espessura das juntas de assentamento deve ser a menor possível. As variações dimensionais definidas pela norma, aliadas a um assentamento cuidadoso, permitem que se atinja este objetivo. Na soleira não há ataque de escória, mas pode haver penetração de gusa pelas juntas o que, devido a sua densidade bem superior à do refratário, poderá provocar o arrancamento do bloco por flutuação. Se um bloco flutua, toda a camada será perdida. Também aqui as tolerâncias dimensionais adquirem importância para o bom desempenho do revestimento refratário.

Tabela 3 – Refratários para altos-fornos

Propriedades	Unidades	Cuba Superior	Cuba média e inferior	Ventre e Rampa	Ventaneiras	Furo de corrida e escória	"Ceramic cup"	Cadinho Parede e Sola	Sub-Sola	BACK-UP		
										Cuba superior e intermediária	Restante	
Produtos Refratários		Silico-Aluminoso	Aluminoso	Aluminoso	Concreto Aluminoso	Aluminoso	Silico-Aluminoso	Alumina-Carbono-SiC	Silico-Aluminoso	Concreto Silico-Aluminoso	Concreto Aluminoso	Massa Carbonácea
Físicas												
- Massa específica aparente	g/cm ³	2,30	2,32	2,35	3,00	3,15	2,30	3,10	2,30	2,10	2,60	1,65
- Porosidade aparente	%	14,00	14,50	12,90	---	15,00	14,00	6,00	14,00	---	---	---
- Resistência a compressão à temperatura ambiente	MPa	70	70	80	Após: 110°C: 60 1450°C: 60	95	70	80	70	Após: 110°C: 25 1450°C: 35	Após: 110°C: 30 1450°C: 40	---
Térmicas												
- Variação linear dimensional após 1450°C X 5 horas	%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	---	0,00	-0,60	-0,50	---
- Dilatação térmica linear à:												
1.000 °C	%	0,50	0,58	0,60	---	0,73	0,50	0,50	0,50	---	---	---
1.200 °C	%	0,62	0,70	0,72	---	0,86	0,62	0,58	0,62	---	---	---
1.400 °C	%	0,73	0,82	0,85	---	1,02	0,73	0,67	0,73	---	---	---
- Cone pirométrico equivalente	C.O	33	34	34	---	---	---	---	---	---	---	---
- Creep-Test 50h X 0,2 MPa	%	1.280 °C -0,70	1.350 °C -0,80	1.350 °C -0,70	---	1.400 °C -0,20	1.280 °C -0,70	---	1.280 °C -0,70	---	---	---
- Permeabilidade	CD	---	11,57	11,57	---	---	---	0,03	---	---	---	---
Químicas												
Al ₂ O ₃	%	47,0	52,0	55,0	90,0	93,0	47,0	79,5	47,0	43,0	85,5	---
SiO ₂	%	48,5	43,6	41,0	6,0	6,0	48,5	5,5	48,5	48,7	5,3	---
Fe ₂ O ₃	%	1,8	1,7	1,8	0,7	0,3	1,8	0,5	1,8	1,1	1,1	---
Na ₂ O + K ₂ O	%	1,0	0,9	0,7	0,8	0,4	1,0	---	1,0	---	---	---
CaO	%	---	---	---	1,5	---	---	---	---	6,0	6,0	---
SiC	%	---	---	---	---	---	---	7,5	---	---	---	---
C	%	---	---	---	---	---	---	7	---	---	---	84,2

BIBLIOGRAFIA

- 1 DUARTE, A.K., FERNADES, J.E. Projeto Refratário para Altos-Fornos a Carvão Vegetal e a Coque: Curso de Fabricação de Ferro Gusa em Alto-Forno, 22 a 26 de Maio de 2006 – Belo Horizonte – M.G. – Brasil.
- 2 Nippon Steel Corporation. Nippon Steel Stave Cooler; Catálogo. 1997.
- 3 OGATA, I., SANUI, M. The Latest Trend and Future Aspect in Japanese Ironmaking Technology In: 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking, p.27-32, Dusseldorf, 16-20 June, 2003.
- 4 OMATSU, Y., ANAN, K., SHIGA, A., NITTA, M. Advances in Blast Furnace Equipment Technology mainly for Extending Furnace Life In: 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking, p.376-379, Dusseldorf, 16-20 June, 2003.
- 5 PETERS, M., RUETHER, P., SCHMOLE, P., LEUERMANN, C. Blast Furnace Relining Strategies for Campaign Lives of more than 20 Years: achen 2002, p.40-46, 2002.
- 6 RUETHER, P. Improvement of the Refractory Technology for Optimized Costs in the Blast Furnace Casthouse Operation: Unitecr 2003 Congress, Osaka, Japan.
- 7 RUETHER, P. Present State of the Refractory Materials in the Blast Furnace Plants In: Congresso da Alafar, Salvador, Brasil, Nov.2002.
- 8 TOGNI S/A. Apostila do Seminário Interno de Vendas. 1990.