



# INFLUÊNCIA DOS TEORES DE FeO e MnO DA ESCÓRIA NO DESGASTE DE REFRAATÓRIOS DE CANAIS DE CORRIDA DE ALTOS-FORNOS<sup>1</sup>

Alamar Kasan Duarte<sup>2</sup>  
Alexander Rabello Ollmann<sup>3</sup>  
Geraldo José dos Reis<sup>4</sup>  
Humberto Chiaretti Bassalo<sup>5</sup>  
Modestino Alves de Moura Brito<sup>6</sup>  
Vitor Guarnier Domiciano<sup>7</sup>

## Resumo

Testes de corrosão com uma escória típica de Altos-Fornos a coque mostraram que escórias mais oxidadas, contendo maiores teores de FeO e MnO, provocaram maior desgaste de concretos refratários usados em canais de corrida, independente de suas composições. Estudos “post-mortem” de uma amostra de concreto usado na linha de gusa de um revestimento refratário de canal principal comprovaram o ataque do SiC presente no refratário, com a formação de SiO<sub>2</sub> e deposição de C.

**Palavras-chaves:** Alto-forno; Casa de corrida; Refratário.

## THE INFLUENCE OF FeO and MnO IN THE SLAG ON REFRACTORY CORROSION IN BLAST FURNACE MAIN TROUGHS

## Abstract

Corrosion tests with a typical slag of a Blast Furnace based on coke showed that the more oxidized slag, containing higher contents of FeO and MnO, promotes more wear on refractory Castables used in main troughs, regardless of their compositions. "Post-mortem" studies of a refractory castable sample used in the metal line of a main trough confirmed the SiC corrosion mechanism, resulting on SiO<sub>2</sub> formation and C deposition.

**Key-words:** Blast-furnace; Casthouse; Refractory.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, MG.

<sup>2</sup> Membro da ABM, PhD em Engenharia Metalúrgica e MSc. em Engenharia Cerâmica. Consultor - Yamagata Consultoria.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista. Especialista da Área de Redução da Magnesita Refratários SA.

<sup>4</sup> Assistente de Pesquisa, Magnesita Refratários S.A., Contagem, MG.

<sup>5</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista e MSc. em Engenharia Cerâmica. Consultor - Yamagata Consultoria.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalurgista e MSc. em Engenharia Cerâmica, Superintendente de Pesquisa e Desenvolvimento, Magnesita Refratários S.A., Contagem, MG.

<sup>7</sup> Membro da ABM, Engenheiro de Materiais e MSc. em Ciência e Engenharia de Materiais. Pesquisador, Magnesita Refratários S.A., Contagem, MG.

## 1 INTRODUÇÃO

Os maiores desafios da área operacional dos Altos-Fornos em relação à casa de corrida estão ligados à disponibilidade dos canais para o esgotamento do forno, à sua segurança operacional, ao consumo e custo específicos de refratários.<sup>(1)</sup> Em situações normais, existem duas regiões de desgaste distintas no revestimento de trabalho dos canais principais tipo piscina: (a) o desgaste na linha de gusa, interface entre o banho de gusa e o banho de escória, e (b) o desgaste da linha de escória, que ocorre na região de contato entre a escória, refratário e o ar (Figura 1).

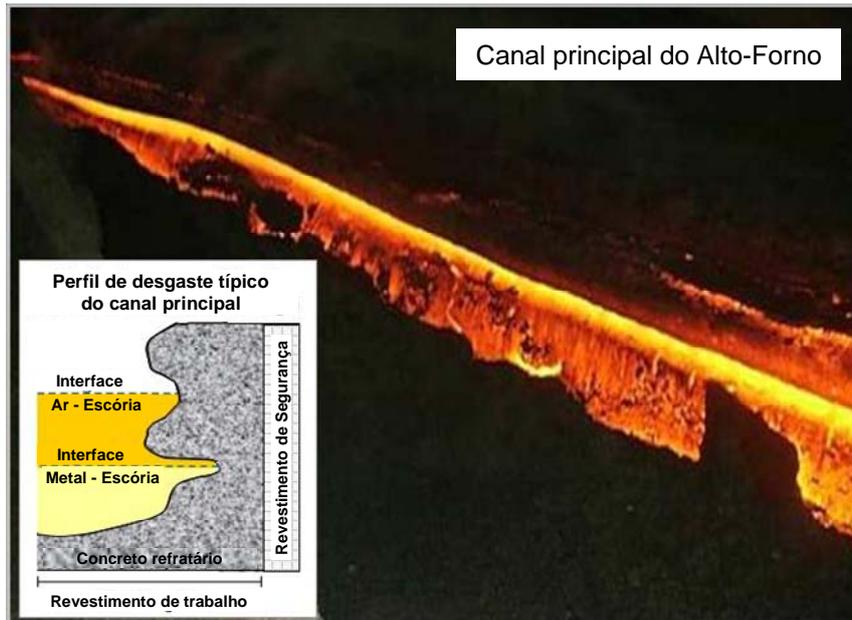
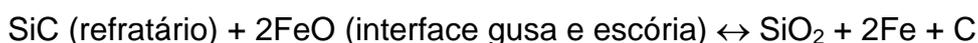
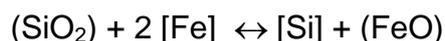


Figura 1. Desgaste típico do revestimento refratário do canal principal.<sup>(2)</sup>

Um dos grandes problemas no revestimento refratário de canais principais de Altos-Fornos é o chamado ataque da linha de gusa, que ocorre na interface entre o banho de gusa e o banho de escória. Em canais tipo piscina, esta linha de desgaste não é visualizada durante a campanha do canal, gerando insegurança quando o seu desgaste é maior do que o da linha de escória. Enquanto o desgaste da linha de escória pode ser inspecionado no intervalo entre corridas, para se visualizar a linha de gusa, operações de drenagem são necessárias durante a campanha, provocando solicitações de choque térmico e oxidação ao refratário.

O mecanismo de desgaste do refratário desta região já foi exaustivamente estudado e tem sido relacionado ao ataque do SiC do concreto refratário pelo FeO do banho (Figura 2), conforme reações abaixo:<sup>(3)</sup>



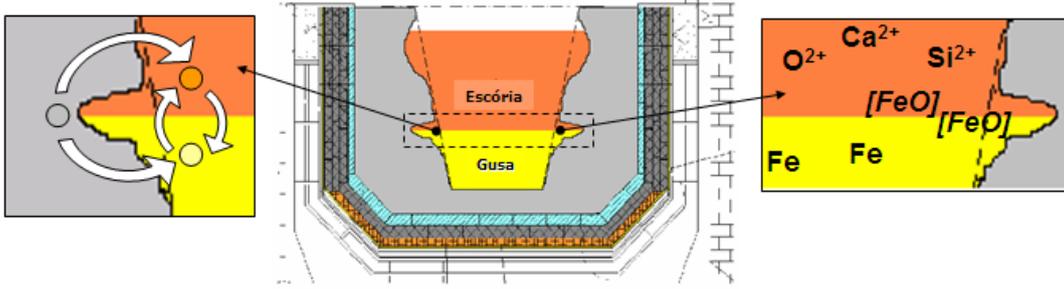


Figura 2. Mecanismo de desgaste na interface gusa e escória no canal principal.

Associado ao processo de corrosão existente na linha de gusa ocorre o chamado “efeito Marangoni”,<sup>(4)</sup> um fenômeno ligado ao gradiente da concentração de elementos na interface gusa e escória, e a diferença de viscosidade destes dois líquidos imiscíveis, que se movimentam com velocidades diferentes em relação à parede refratária (Figuras 3 e 4).<sup>(5)</sup> É conhecida a influência que baixos teores de MgO na escória tem sobre o efeito Marangoni na linha de gusa, promovendo um aumento na diferença de viscosidade entre a escória e o gusa.<sup>(2)</sup>

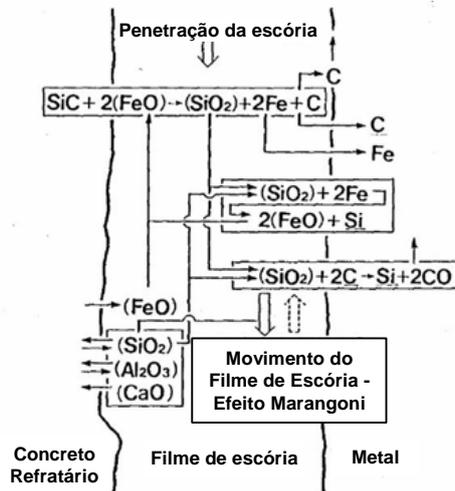


Figura 3. Mecanismo de desgaste na interface gusa e escória no canal principal.<sup>(5)</sup>

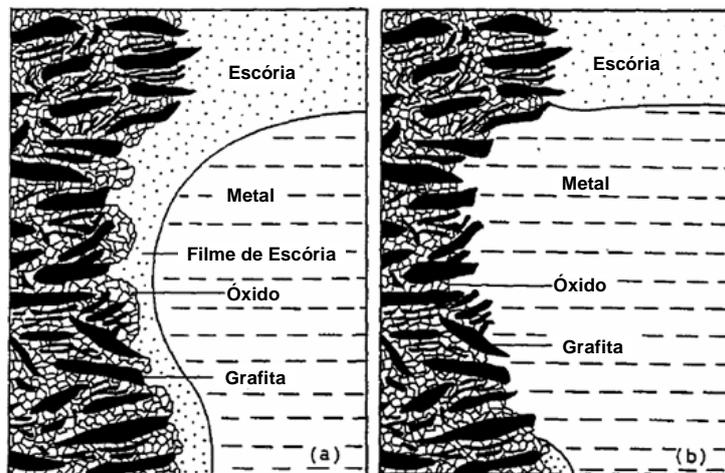


Figura 4. Representação esquemática do movimento do filme de escória devido ao efeito Marangoni.<sup>(5)</sup>

A sílica formada no refratário pela oxidação do SiC reage com o FeO da escória, formando um líquido com ponto eutético a baixa temperatura (Figura 5). O nível de FeO nas escórias de Altos-Fornos a coque está em torno de 0,40% para uma operação estável do forno. Entretanto, dependendo do nível de saturação do gusa em carbono e do nível de oxidação da escória, estes valores podem variar (Figura 6), afetando diretamente o esgotamento do forno, o desempenho da massa de tamponamento e o desempenho do refratário do canal de corrida. Um banho mais oxidado pode ainda aumentar a dissolução do carbono dos blocos de carbono, podendo comprometer a campanha do cadinho dos Altos-Fornos.

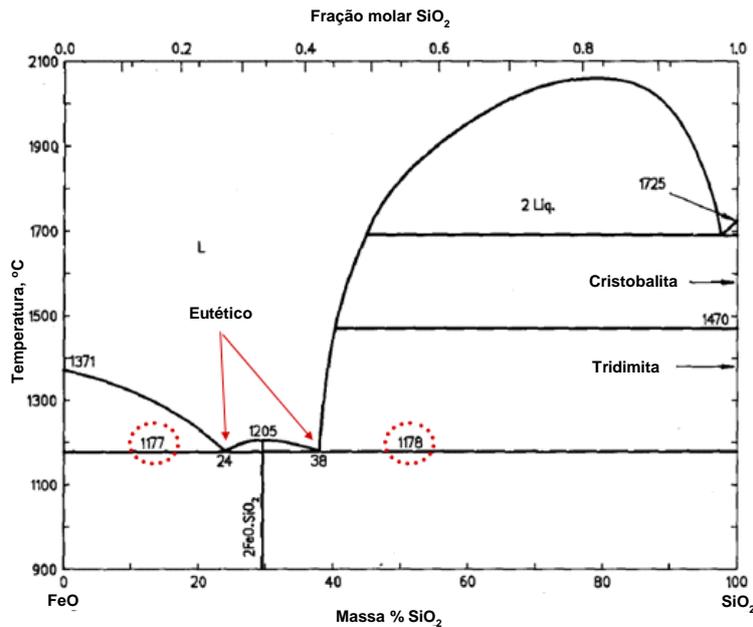
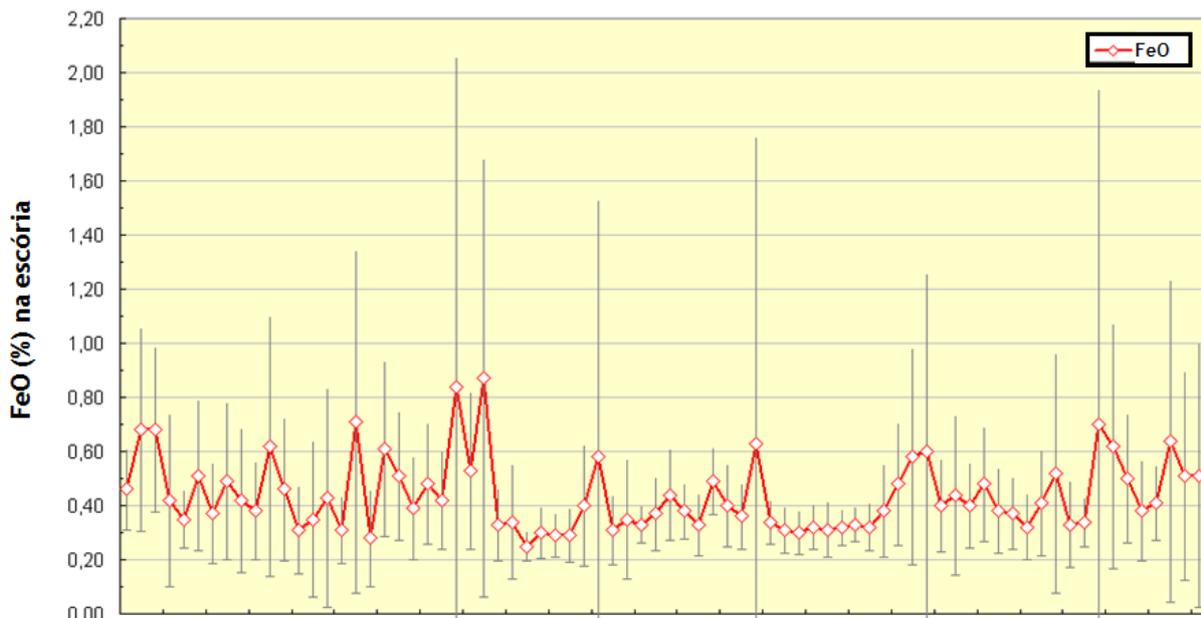


Figura 5. Diagrama de equilíbrio FeO – SiO<sub>2</sub>.<sup>(6)</sup>



Período de três meses de operação

Figura 6. Teor médio diário de FeO na escória de um Alto-Forno a coque típico.

O diagrama de Ellingham (Figura 7) mostra que um banho mais oxidado também provocará a elevação do teor de MnO na escória. Como a energia livre de formação do MnO é mais negativa do que a do FeO é de se esperar uma maior variação dos níveis de MnO na escória (Figura 8) para pequenas instabilidades operacionais do forno. A relação MnO na escória para Mn no gusa é um parâmetro frequentemente usado para acompanhar estas oscilações (Figura 9).

O objetivo deste trabalho é o de avaliar se o MnO tem um comportamento semelhante ao FeO sobre o ataque ao refratário do canal de corrida, em particular sobre o desgaste da linha de gusa.

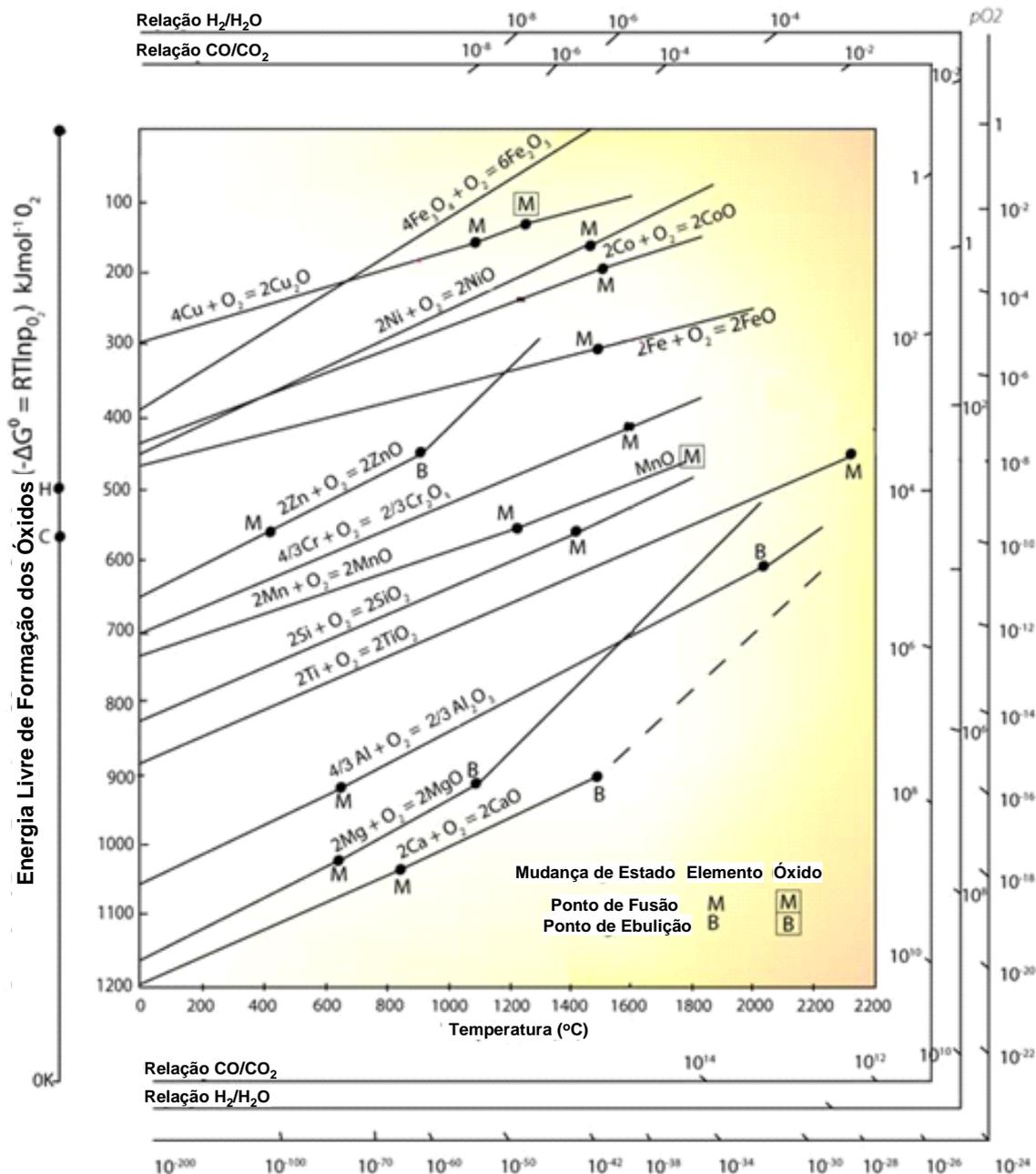


Figura 7. Diagrama de Ellingham.<sup>(7)</sup>

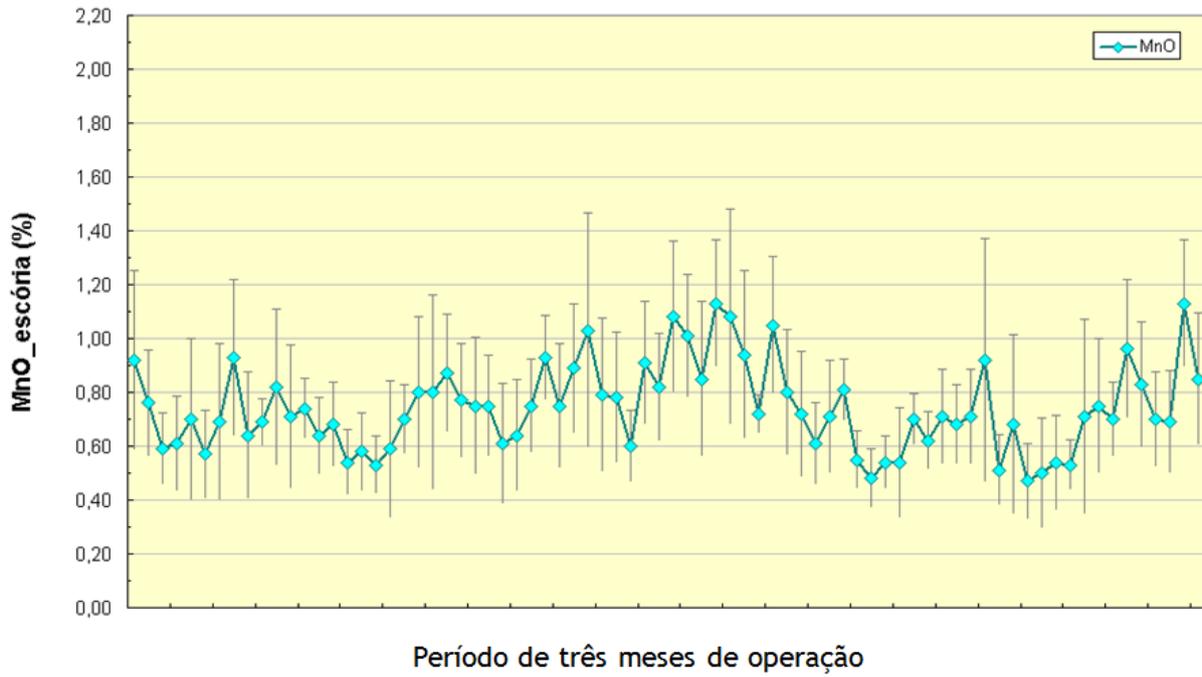


Figura 8. Teor médio diário de MnO na escória de um Alto-Forno a coque típico.

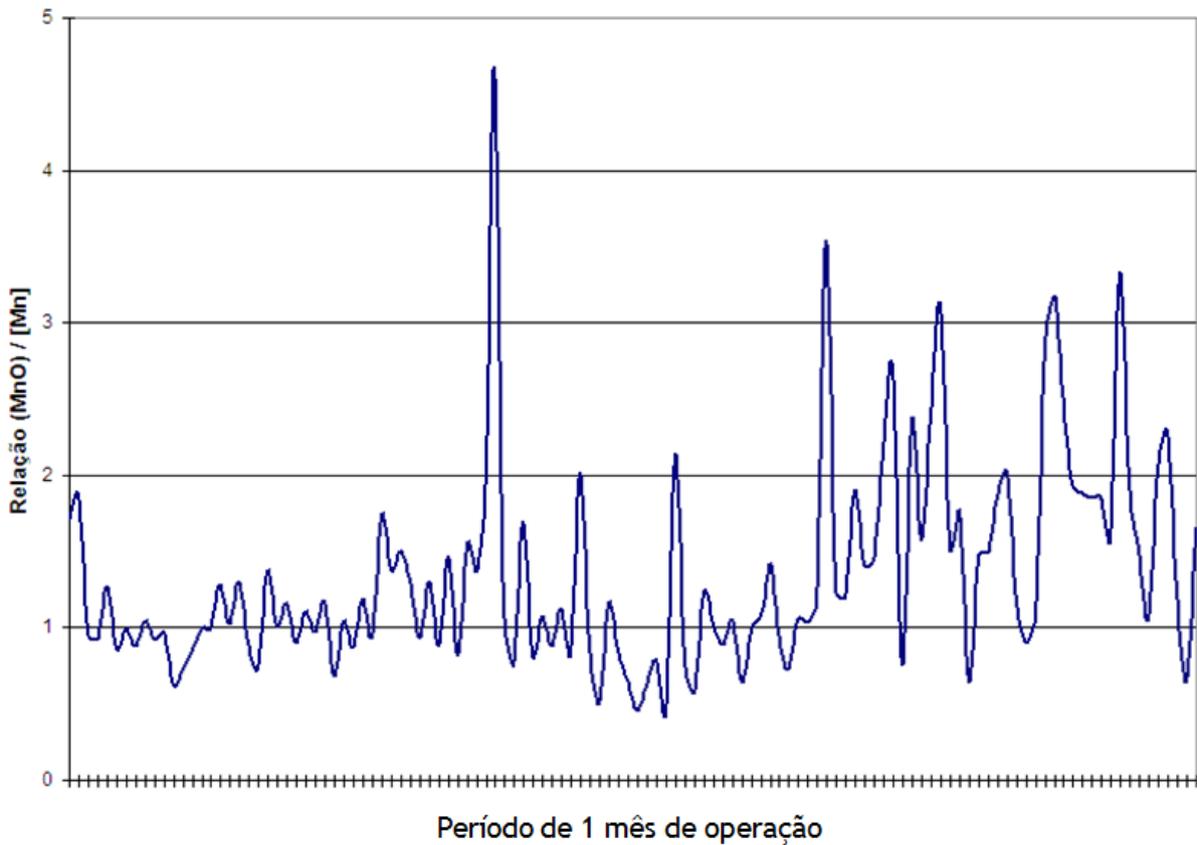


Figura 9. Relação MnO na escória para Mn no Gusa por corrida de um Alto-Forno a coque típico.

## 2 METODOLOGIA

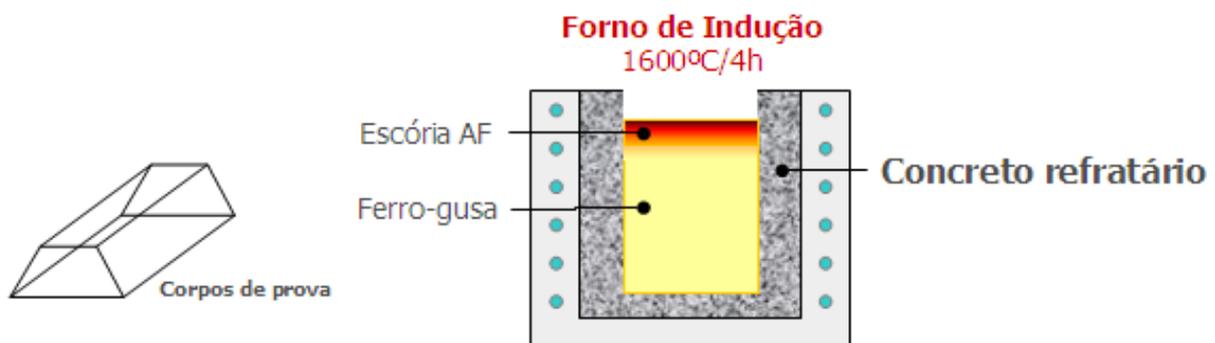
Para se comprovar o mecanismo de desgaste atuando na linha de gusa na zona crítica de um canal principal de um Alto-Forno a coque, foi coletada uma amostra (Figura 10) para estudo “post-mortem” após o encerramento da campanha. Este canal apresentou um desgaste mais acentuado na linha de gusa em relação à linha de escória. O concreto refratário usado foi de ultra-baixo teor de cimento, à base de  $Al_2O_3$ -SiC-C (Composição A; 14%SiC).



**Figura 10.** Região da linha de gusa onde foi retirada a amostra para estudo.

Em paralelo, foram feitos testes de escorificação em forno de indução (Figura 11), com uma escória típica deste Alto-Forno (Tabela 1), para duas composições diferentes de concreto à base de  $Al_2O_3$ -SiC-C:

- Composição A: concreto de ultra-baixo teor de cimento; 14% SiC.
- Composição B: concreto de ultra-baixo teor de cimento; 23% SiC.



**Figura 11.** Teste de escorificação em forno de indução (1600°C x 4h).

**Tabela 1.** Análise química da escória de Alto-Forno

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
43,72	35,09	11,26	6,31	0,40	0,72	0,029	1,27	0,19	0,50	0,42

De maneira a se analisar a influência do teor de FeO na escória sobre o desgaste das duas composições, foi adicionado hematita à escória original (0,40% de FeO) para se obter os valores de 1,30% e 4,90% de FeO. Seguindo o mesmo raciocínio, para se analisar a influência do teor de MnO na escória, foi adicionado carbonato de manganês à escória original (0,72% MnO) para se obter os valores de 1,34% e 3,80% de MnO.

### 3 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

A amostra coletada na linha de gusa da zona crítica foi preparada para caracterização. Foram realizados testes de análise química e estudos mineralógicos, com o uso de difração de raios-X (DRX) e microscopia ótica. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos.

Os resultados obtidos revelaram um aumento dos teores de C e SiO<sub>2</sub> e uma queda no teor de SiC na face quente do concreto refratário durante a campanha do canal. A teoria da oxidação do SiC do refratário na linha de gusa durante a operação do canal fica evidenciada. A microscopia ótica ilustra o processo de corrosão do SiC pela escória, uma diminuição da presença do SiC na face quente do refratário e uma grafitização do carbono nesta região (Figura 12).

**Tabela 2.** Análise química e mineralógica do refratário antes e após uso

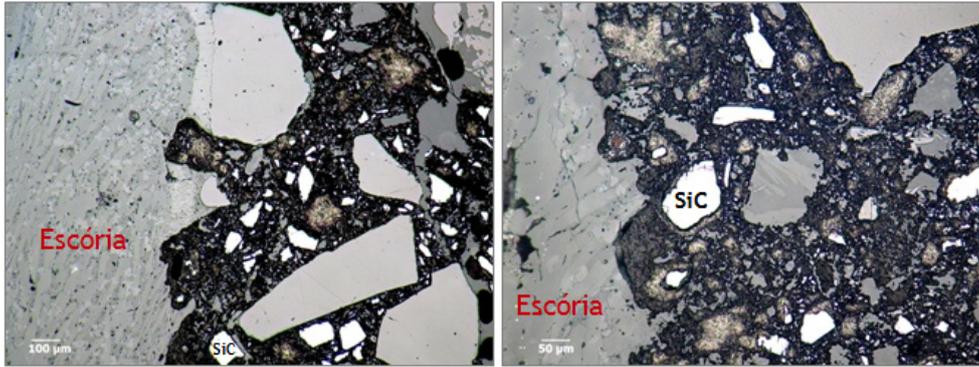
ANÁLISE QUÍMICA (%)												
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	C	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Antes do uso	78,90	13,74	3,02	2,91	0,86	0,19	0,08	0,31	0,77	0,25	0,09	
Após uso	77,09	10,64	3,99	5,33	0,72	0,11	0,11	0,27	0,80	0,22	0,26	
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X												
Antes do uso	Córindon, SiC, Grafita (traços)											
Após uso	Córindon, SiC, Mulita, Grafita, Gelenita											

Os testes de corrosão, aumentando os teores de FeO na escória de 0,40% para 1,30% e 4,90% mostraram um aumento na velocidade de desgaste, independente do concreto refratário (Figura 13). A composição A contendo 14% de SiC em sua composição apresentou um menor desgaste do que a composição B contendo 23% de SiC.

Uma observação interessante foi a de que o aumento do teor de FeO na escória, não somente levou a uma maior velocidade no desgaste das amostras ( $V_3 > V_2 > V_1$ ), mas também apresentou uma menor altura da região de desgaste ( $H_1 > H_2 > H_3$ ), como mostrado pelos testes com a composição A (Figura 14).

Os testes de corrosão, aumentando os teores de MnO na escória de 0,72% para 1,34% e 3,80% mostraram também um aumento na velocidade de desgaste, independente do concreto refratário (Figura 15). A composição A contendo 14% de SiC em sua composição apresentou um menor desgaste do que a composição B contendo 23% de SiC.

Face quente



Interior da amostra

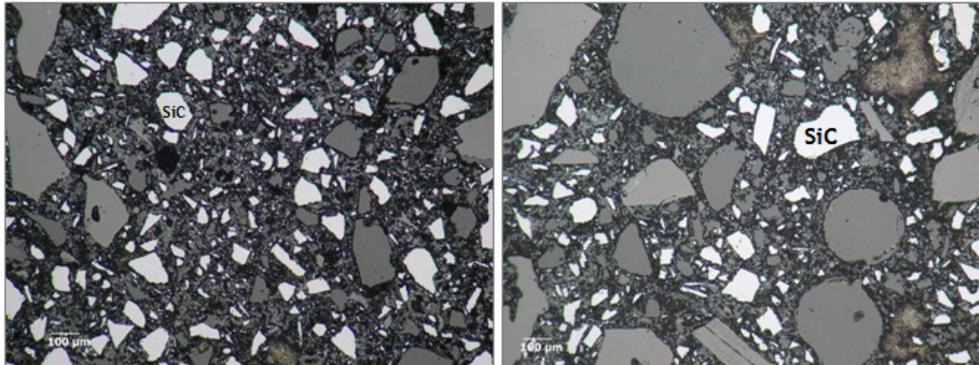


Figura 12. Microscopia ótica – face quente e interior da amostra (Composição A).

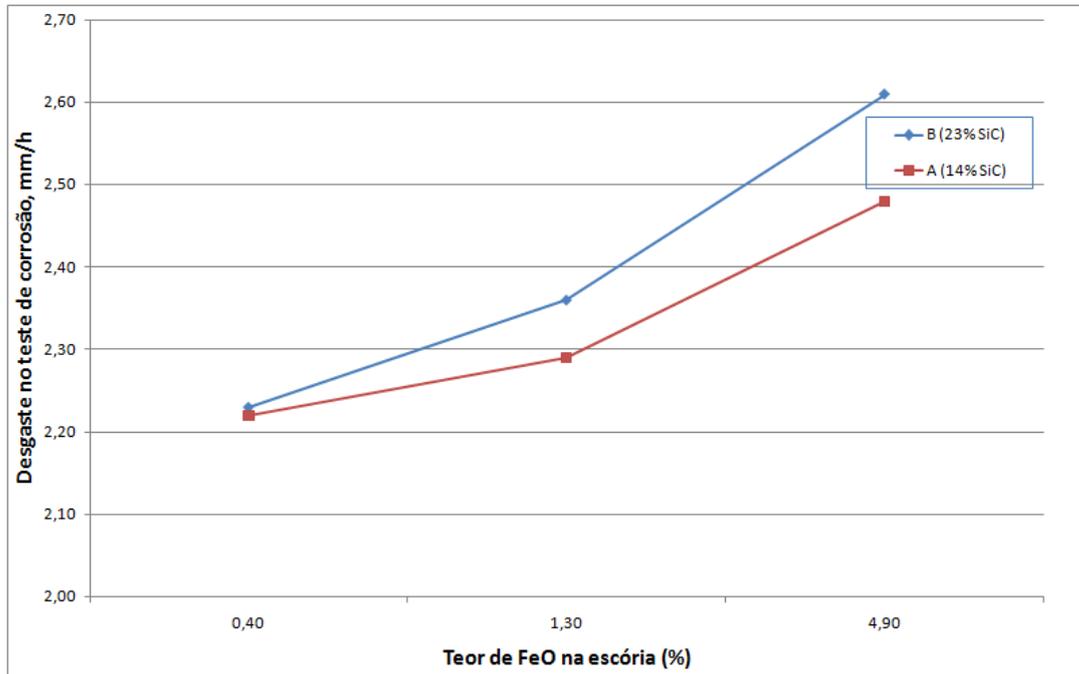


Figura 13. Influência do teor de FeO na escória no desgaste em teste de corrosão - Composições A(14% SiC) e B (23% SiC).

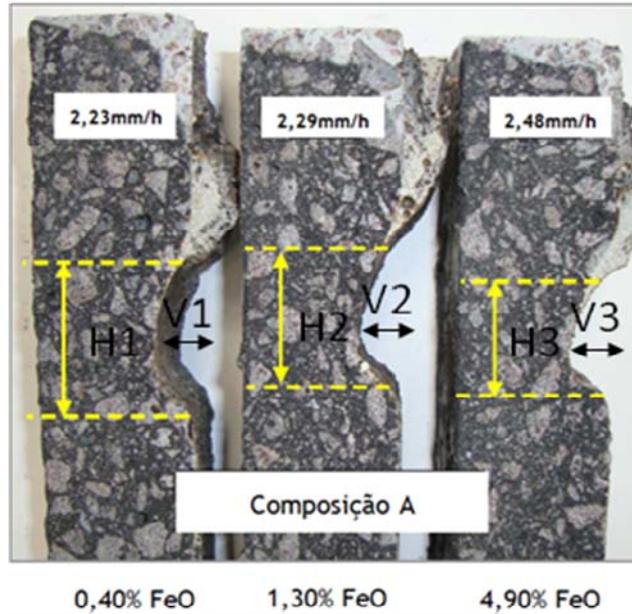


Figura 14. Amostras do Concreto A após o teste de escorificação com o FeO.

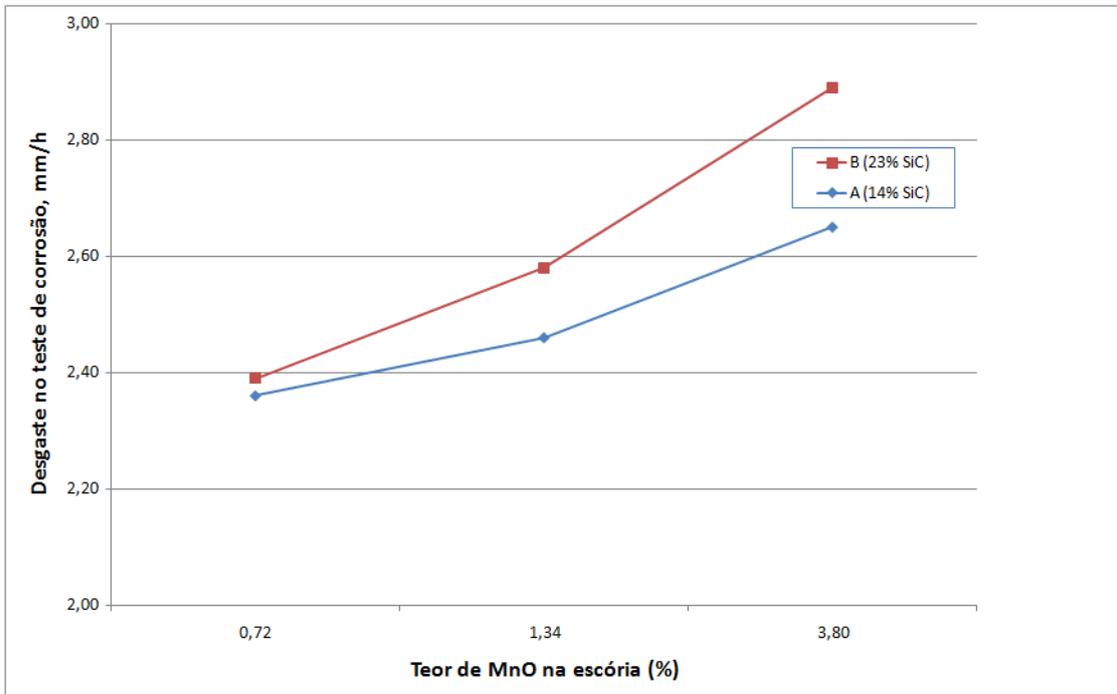


Figura 15. Influência do teor de MnO na escória no desgaste em teste de corrosão – Composições A e B.

Foi observado que o aumento do teor de MnO na escória, não somente levou a uma maior velocidade no desgaste das amostras ( $V_3 > V_2 > V_1$ ), mas também apresentou uma menor altura na linha de desgaste ( $H_1 > H_2 > H_3$ ), como mostrado pelos testes com a composição A (Figura 16).

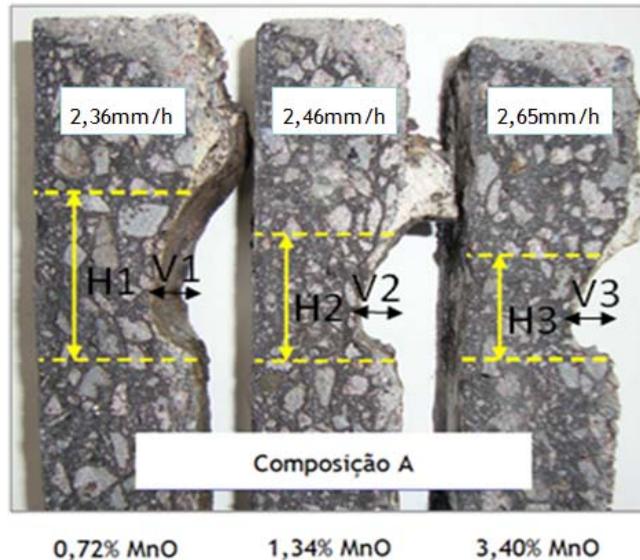


Figura 16. Amostras do Concreto A após o teste de escorificação com o MnO.

## 5 CONCLUSÕES

- Estudos *post-mortem* de uma amostra de concreto refratário retirada da linha de gusa da zona crítica de um canal principal de um Alto-Forno a coque mostraram uma redução no teor de SiC e um aumento nos teores de SiO<sub>2</sub> e C durante o uso. A análise microestrutural evidenciou este processo de corrosão do SiC pela escória.
- Testes de corrosão a 1600°C por 4h com uma escória de Alto-Forno a coque mostraram que o aumento nos teores de FeO e MnO da escória provocaram um aumento no desgaste dos concretos refratários, independente de suas composições. Quanto mais oxidada a escória, maior foi o ataque ao SiC presente no refratário.
- Os testes de corrosão mostraram ainda a influência do teor de SiC do refratário sobre a resistência a este tipo de ataque. A composição A com 14% SiC apresentou melhores resultados que a composição B com 23% de SiC.

## REFERÊNCIAS

- 1 DUARTE, A.K.; FARIA, J.A.; NOVAES, J.A.P.; LEITE, M.B.B.; MUNHÃO, M.A.; SILVA, P.R.R.; CRUZ JÚNIOR, R. – Aumento na disponibilidade dos canais de corrida do Alto-Forno 2 da CST – 5ª. Conferência de Redução do IAS – 7 a 10 de Novembro de 2005 – San Nicolas, Argentina.
- 2 DOMICIANO, V.G., BRITO, M.A., ÁVILA, T.A., LUZ, A.P., PANDOLFELLI, V. C. – Does the MgO content of the Blast Furnace slag affect the performance of main troughs? – Unitec 2009, Salvador, Brazil, paper 141.
- 3 NIU, J., TERAYAMA, S., KIMINAMI, T. MUROI, N. Effect of Graphite Grains on Properties of Castables for a Blast Furnace Trough. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, v. 22, n. 3, p. 319-222, 2002.
- 4 SUN, S., ZHANG, L., JAHANSHAH, S. From Viscosity and Surface Tension to Marangoni Flow in Melts. Metallurgical and Materials Transactions, v. 34B, p. 517-523, October, 2003.
- 5 MUKAI, K. – Local corrosion of composite refractories – Taikabutsu, v. 42, n. 11, p. 617-619, 1990.
- 6 BOWEN, N.L., SCHAIRER, J.F., Amer. Journal. Sci., v. 24, p.200, 1932.
- 7 ELLINGHAM, H.T.T., J. Soc. Chem. Ind., London, v. 63, p.125, 1944.