# SELEÇÃO DE MATERIAIS REFRATÁRIOS PARA CALCINADORES DE LEITO FLUIDIZADO

L. R. G. Gonçalves<sup>1</sup>, P. R. T. Tiba<sup>1</sup>, B. H. Teider<sup>2</sup>, C. Brandt<sup>3</sup>, J. B. Gallo<sup>2</sup>, V. C. Pandolfelli<sup>1</sup>

lidiaufscar@yahoo.com.br

<sup>1</sup>Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais – GEMM
Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905
<sup>2</sup>Departamento de Aplicações, Desenvolvimentos & VPE, Alcoa Alumínio S.A.
Rod. Poços - Andradas, Km 10, Poços de Caldas, MG, Brasil
<sup>3</sup>Engenharia de Manutenção da Refinaria, Alcoa Alumínio S.A.
Rod. Poços - Andradas, Km 10, Poços de Caldas, MG, Brasil

#### Resumo

As paradas para manutenção do calcinador representam grandes perdas financeiras para a indústria do alumínio, já que refletem na interrupção da produção por um longo período de tempo. Uma alternativa para minimizar esses efeitos é o uso de materiais refratários de alto desempenho, aumentando assim o intervalo entre as paradas. Dentro deste contexto, são realizados periodicamente processos de qualificação de materiais refratários. O objetivo do presente trabalho é apresentar e discutir os resultados obtidos em um desses processos. Com relação ao desempenho do material denso projetável, este se destacou por apresentar excelente resistência ao choque térmico e à erosão. Em relação ao material denso de fluência livre, mesmo apresentando desempenho intermediário, este refratário contém SiC em sua composição, o que pode levar a sua oxidação devido as condições de operação nos calcinadores de leito fluidizado. Adicionalmente os materiais isolantes analisados apresentaram desempenho insatisfatório, devido a valores elevados de condutividade térmica. Palavras-chave: alumínio, refratário e calcinador. INTRODUÇÃO

O processo de calcinação em refinarias de alumina consiste do aquecimento de um particulado onde a gisita (Al<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>) é transformada em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>(1)</sup>. Em um calcinador de leito fluidizado, durante esse processo a temperatura máxima de operação varia entre 1100°C, no caso da produção de alumina SGA (utilizada no processo produtivo do alumínio), e 1300°C, durante a produção de aluminas especiais. Devido a essas condições de operação, grande parte do equipamento é revestida com material refratário, totalizando aproximadamente 300 toneladas de revestimento em cada unidade. Em regiões cuja temperatura é superior a 500°C o revestimento é constituído de uma camada de material isolante (em contato com a estrutura metálica) seguida de uma camada de material denso e antierosivo. Em regiões nas quais a temperatura não atinge 500°C, é aplicado somente o material antierosivo<sup>(2)</sup>.

Atualmente, os calcinadores da empresa em questão são revestidos com materiais refratários não-formados (concretos), devido principalmente ao seu menor tempo de aplicação<sup>(3)</sup>, o que resulta em maior disponibilidade do calcinador para a produção de aluminas, e melhores retornos financeiros à enpresa<sup>(4)</sup>. Entretanto, a escolha pelo método de aplicação (projeção ou vertimento seguido de vibração) do concreto depende do projeto do calcinador, sendo a aplicação por projeção às regiões cujas dimensões internas são superiores a 800 mm<sup>(2)</sup>.

Devido às condições de operação do processo de calcinação, o revestimento refratário de calcinadores de leito fluidizado é frequentemente solicitado térmica e termo-mecânicamente. Destacam-se como solicitações mais críticas: 1) o desgaste por erosão, decorrente do impacto das partículas que se movimentam à velocidades próximas a 40 m/s e, 2) as solicitações térmicas devido ao gradiente de temperatura durante as paradas não programadas do equipamento e entre as diferentes campanhas de produção de alumina que são realizadas em diferentes temperatura<sup>(5)</sup>.

Portanto, o desempenho do revestimento refratário é de fundamental importância para a viabilidade do processo, uma vez que afeta diretamente na disponibilidade operacional da unidade produtiva. Desgastes severos no revestimento podem demandar paradas não programadas e, consequentemente, aumento nos custos de manutenção, bem como dificuldade para atingir o planejamento mensal de produção<sup>(4)</sup>. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é apresentar os testes necessários e os resultados do processo de qualificação de materiais refratários para essa aplicação, que é realizado periodicamente visando auxiliar na escolha dos materiais mais adequados para serem utilizados em calcinadores de leito fluidizado.

#### MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa do processo de qualificação consistiu na avaliação de fichas técnicas dos materiais sugeridos por empresas fornecedoras de materiais refratários. Os materiais que apresentaram potencial de uso foram selecionados para a etapa seguinte, na qual foram submetidos a ensaios laboratoriais<sup>(6)</sup>, realizados em corpos de prova fornecidos pelas próprias empresas. Esses testes foram realizados no GEMM/UFSCar e seguem normas internacionais (DIN e ASTM). Durante todo o processo, os valores de referência foram baseados nos materiais usados anteriormente.

A seguir segue uma breve descrição de como foi realizado cada ensaio e, na sequência, os resultados obtidos. No entanto, serão apresentados somente aqueles considerados como os mais relevantes.

Para a determinação de porosidade e densidade aparente, cinco amostras (114x51x51mm<sup>3</sup>) de cada composição, após a obtenção do peso seco, foram mergulhadas em água e deixadas sob condições de desgaseificação (aproximadamente -700 mmHg) por 1,5 hora, de acordo com a norma ASTM C830 (1995). Na sequência, pelo método de Arquimedes, obtiveram-se os pesos imersos e úmidos e tais propriedades foram calculadas. Para esse ensaio foi usada uma balança Ohaus Precision Plus 4000.

A resistência a erosão foi determinada usando-se um equipamento "Solotest", no qual, por ação de uma pressão de ar de 53,2 KPa, partículas de SiC são projetadas na face da amostra, com um ângulo de impacto de 90°, por meio de um bico ejetor que dista 200 mm da amostra. Para cada condição de teste, foram preparadas e testadas quatro amostras de 114x114x30 mm<sup>3</sup>, de acordo com a norma ASTM C704 (1995).

Para determinar a resistência ao choque térmico, cada amostra (150x25x25mm<sup>3</sup>) foi submetida a 10 ciclos térmicos que consiste em 15 min a 1000°C seguidos de 15 min a temperatura ambiente. O forno utilizado foi o modelo 3000 fabricado pela EDG. A resistência à propagação de trincas foi estimada medindo-se o módulo elástico antes do início e após 3, 6 e 10 ciclos térmicos. Para essa medida foi utilizado o analisador ultrasônico Scan Elastic, modelo TRZ-02, fabricado pela ATCP. Também foram calculadas as perdas percentuais de módulo elástico no decorrer dos ciclos térmicos. Maiores detalhes sobre este ensaio, podem ser encontrados em outro artigo publicado por parte dos autores deste trabalho<sup>(7)</sup>.

Para a medição do módulo de ruptura a quente foi realizada flexão 3 pontos a 1000 e 1250°C, de acordo com a norma ASTM C583 (1995). Cinco amostras (150x25x25mm<sup>3</sup>) de cada composição foram ensaiadas na mesma temperatura de queima. A taxa de carregamento foi de 0,750 KN/min e foi utilizado um equipamento modelo MOR 422, fabricado pela Netzsch.

O módulo de ruptura a frio também foi determinado pelo método de flexão 3 pontos, com uma carga de carregamento de 4,42 KN/min, usando a máquina MTS 810. Foram ensaiadas 5 amostras (228x51x51mm<sup>3</sup>) de cada composição, seguindo a norma ASTM C133 (1995).

A condutividade térmica foi medida a 400, 600, 800 e 1000°C. Essa propriedade foi obtida por meio do método do fio quente paralelo, que consiste em sobrepor 3 tijolos (228x114x64 mm<sup>3</sup>) de cada composição, entre os quais são colocados termopares. Para isto, foi usado o equipamento da Netzsch, modelo TCT 426 e a norma ISSO 8891-2, como referência de procedimento.

Os materiais foram selecionados, de acordo com a funcionalidade e método de aplicação, em 4 classes distintas, sendo elas: A (denso projetável), B (denso de fluência livre), C (isolante vertido, com densidade 1,0 g/cm<sup>3</sup>) e D (isolante vertido ou projetável, com densidade 1,3 g/cm<sup>3</sup>)<sup>(6)</sup>. Foram testados 6 materiais sugeridos por 4 empresas (I, II, III e IV), dentre os quais 2 são materiais densos (A-I e B-II) e 4 são materiais isolantes (C-III, C-IV, D-III e D-IV).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### CLASSE A: Concretos densos projetáveis.

#### <u>Módulo de ruptura a frio (MoR) e módulo de ruptura a quente (HMoR)</u>

Para todas as temperaturas analisadas o material A-I apresentou resistência mecânica a frio significativamente superior a do material de referência (Fig. 1a).

Com relação à resistência mecânica em temperaturas elevadas, a 1000°C, a composição A-I apresentou praticamente o mesmo desempenho que o material de referência e, a 1250°C apresentou resistência relativamente menor (Fig. 1b). Porém considerando o desvio padrão associado ao ensaio, pode-se perceber que o resultado como um todo foi muito próximo ao valor de referência. Essa redução da resistência a 1250°C provavelmente está associada à formação de fase líquida em uma faixa de temperatura superior a 1000°C. Como pode ser observado, comparando as Figuras 1a e 1b, a formação de fases com baixo ponto de fusão prejudicou a resistência mecânica em altas temperaturas, mas favoreceu a resistência a temperatura ambiente.



Figura 1: Resultados de MoR (a) e HMoR (b).

#### <u>Resistência a erosão</u>

Quando comparado com o material de referência, o material A-I apresentou menor desgaste por erosão (Fig. 2). Essa resistência superior pode contribuir significativamente para um aumento da vida útil do revestimento, já que, em calcinadores de leito fluidizado a erosão se trata de um dos mais críticos mecanismos de desgaste do revestimento refratário.



Figura 2: Resultados de resistência a erosão.

## Resistência ao choque térmico

Apesar do material A-I apresentar maior queda percentual de módulo elástico que o material de referência (Fig. 3a), indicando menor resistência à propagação de trincas, o seu módulo elástico residual foi superior ao do material de referência (Fig. 3b), o que indica maior integridade mecânica mesmo após os ciclos térmicos. Logo, apresenta melhor desempenho que o material de referência. Esse resultado é muito relevante, já que, como comentado acima, juntamente com a resistência a erosão esta também se trata de uma solicitação crítica para tal aplicação.



Figura 3: Resultados de resistência ao choque térmico – (a) queda percentual e (b) valor absoluto do módulo elástico.

## CLASSE B: Concretos densos vertidos.

## Módulo de ruptura a frio (MoR) e módulo de ruptura a quente (HMoR)

Como pode ser observado na Figura 4a, os corpos de prova secos a 110ºC apresentaram resistência mecânica a frio praticamente igual a do material de

referência, porém aqueles queimados a altas temperaturas (1000°C e 1250°C) apresentaram resistência inferior, provavelmente devido a oxidação do SiC (21%, de acordo com a ficha técnica), já que se trata de um ambiente com presença de agentes oxidantes<sup>(8)</sup>, tal como o vapor d'água super-aquecido.

A Figura 4b mostra que a 1000°C, o material B-II apresentou um valor de resistência mecânica a quente cujo desvio padrão satisfaz as condições solicitadas no edital, mas em média, o desempenho do material foi inferior. Já a 1250°C apresentou desempenho relativamente inferior. Assim como discutido para o material A-I, esse comportamento provavelmente é resultante da formação de fase líquida em uma temperatura inferior a 1250°C. Esse comportamento é preocupante, já que algumas regiões do equipamento operam nessa faixa de temperatura.



Figura 4: Resultados de MoR (a) e HMoR (b).

## <u>Resistência a erosão</u>

Com relação a resistência a erosão, o resultado obtido foi distinto do esperado, pois como o material apresenta SiC (20%p de acordo com a ficha técnica) em sua composição acreditava-se que o mesmo apresentaria boa resistência a erosão. No entanto, a Figura 5 mostra que não foi esse o comportamento observado. Para corpos de prova queimados a 1000°C e a 1250°C, o desgaste por erosão do material B-II é relativamente próximo ao do material de referência. Entretanto, as amostras que foram queimadas a 800°C apresentaram resistência a erosão muito inferior ao material de referência. Tal resultado deve ser considerado cuidadosamente, visto que algumas regiões do equipamento operam a temperaturas inferiores a 900°C.



Figura 5: Resultados de resistência a erosão.

## <u>Resistência ao choque térmico</u>

O material B-II, quando comparado com o material de referência, apresentou melhores resultados tanto para a queda percentual (Fig. 6a) como para o módulo elástico residual (Fig. 6b). Isso provavelmente ocorre devido a presença de SiC, fase com elevada condutividade térmica<sup>(8)</sup> que contribui para um reduzido gradiente de temperatura, inibindo a propagação de trincas.



Figura 6: Resultado de resistência ao choque térmico – (a) queda percentual e (b) valores absolutos do módulo de elasticidade.

## CLASSE C: Concretos isolantes vertidos, com densidade de 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

Densidade volumétrica e porosidade aparente

A densidade do material C-III é muito próxima daquela do material de referência, já a do C-IV é acentuadamente superior (Fig. 7a) e, conseqüentemente, o C-IV apresenta menor porosidade que o C-III (Fig. 7b). Esse comportamento inspira cuidados, pois poderá influenciar na condutividade térmica, já que essa propriedade está diretamente relacionada com a densidade do material.



Figura 7: Resultados de DA (a) e PA (b).

## <u>Condutividade térmica</u>

Ambos materiais analisados apresentaram condutividade térmica superiores a de referência. Pode-se observar na Figura 8 que, como esperado, o C-IV apresentou condutividade ainda maior que o C-III. Provavelmente esse comportamento está relacionado com a alta densidade apresentada pelo CIV. No entanto, este resultado poderia implicar em condições inadequadas de trabalho (aquecimento da chaparia), bem como em um possível aumento de consumo de energia.



Figura 8: Resultados de condutividade térmica.

# CLASSE D: Concretos isolantes vertidos ou projetáveis, com densidade de 1.3 g/cm<sup>3</sup>.

## Densidade volumétrica e porosidade aparente

Como pode ser observado na Figura 9a, o material DIII apresentou valores de densidade similares ao do material de referência, mas o D-IV apresentou ser muito mais denso que o material de referência. Adicionalmente, a porosidade aparente foi muito inferior a do outro material analisado (Fig. 9b), o que pode refletir

positivamente na resistência mecânica, porém apresentará efeito oposto em relação a condutividade térmica.



Figura 9: Resultados de DA (a) e PA (b).

#### <u>Condutividade Térmica</u>

Assim como na classe C, a Figura 10 mostra que ambos isolantes apresentaram condutividade térmica significativamente superior a do material de referência. Essa diferença foi ainda mais significativa no caso do D-IV, o que já era esperado por esse material ter apresentado densidade muito elevada. Como comentado anteriormente, essa característica inviabiliza a utilização desse material (D-IV) para a aplicação em questão.



Figura 10: Resultados de condutividade térmica.

## CONCLUSÕES

Embora as fichas técnicas dos materiais analisados tenham apresentado propriedades que satisfazem as condições desejadas do processo de qualificação, após a realização dos ensaios, apenas o material A-I apresentou desempenho satisfatório. Portanto, acredita-se que o processo de qualificação é de fundamental

importância, visto que, além das fichas técnicas em sua maioria não apresentarem todos os dados necessários para a seleção dos materiais, percebeu-se que em muitos casos, os valores encontrados nos testes realizados durante o processo de qualificação diferem dos fornecidos pelas fichas técnicas dos respectivos materiais. Adicionalmente, o processo de qualificação traz vantagens comerciais na negociação devido ao desenvolvimento de novos potenciais fornecedores.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte técnico fornecido pela Alcoa Alumínio S. A. e a contribuição dada por Felipe Semeghin, Genilson J. Carmo, Mariana Bráulio, Vânia R. Salvine e Douglas Milanez.

#### BIBLIOGRAFIA

**1.** Apostila de estudo/treinamento: Processos: Mineração/Processo Bayer/Químicos. Alcoa/Poços de Caldas-MG.

2. BRANDT, C.; PANDOLFELLI, V. C. Uma abordagem sistêmica no desenvolvimento de revestimentos refratários projetáveis para unidade de calcinação de alumina em leito fluidizado. 2008, 65p. (Qualificação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais, UFSCar, São Carlos-SP.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, H.; PARR,
C. Castable refractory concretes, International Materials Reviews v. 46, n.3, p.145, 2001.

**4.** LOPES, D. A.; PANDOLFELLI, V. C. Revestimento refratário para unidades de calcinação de alumina em leito fluidizado: uma abordagem sistêmica. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais/UFSCar, 136f, 2005.

 VALENZUELA, F. A. O.; BRANDT, C.; LOPES, D. A. A.; BONADIA, P.; GALLO,
J. B.; PANDOLFELLI, V. C. Caracterização de concretos refratários projetáveis para o revestimento de calcinadores de alumina, III Congresso Internacional do Alumínio, 2007, São Paulo, Brasil.

**6.** Edital de convocação para qualificação de concretos refratários para calcinador de Leito fluidizado – Alcoa Alumínio S.A/Poços de Caldas – MG, 2008.

7. GONÇALVES, L. R. G.; CINTRA, G. B.; TEIDER, B. H.; GALLO, J. B.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação da ferramenta SWOT para avaliação das técnicas de dano do choque térmico em materiais refratários, 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá, Brasil.

8. IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, H.A. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing, Cerâmica vol.46 n.297 São Paulo Jan./Feb./Mar. 2000

**9.** TEIDER, B. H.; BRANDT, C.; GONÇALVES, L. R. G.; TIBA, P. R. T.; PANDOLFELLI, V. C. Materials Qualification Process – Refractory Castables for Fluid Flash Calciners. Alcoa Alumínio/Poços de Caldas-MG, Outubro, 2008.

## REFRACTORIES MATERIALS SELECTION FOR FLUID FLASH CALCINERS ABSTRACT

Calciner's overhauls represent significant costs for the aluminum industry, since the non-productive period could be long. In order to minimize the consequent losses, high investments have been made for the development and application of high performance materials, increasing the time period between the maintenance jobs. In order to improve the materials used in the calciners, the aluminum industry has been carrying out several materials qualification processes. The present work aims to show and discuss the results of one of the refractory qualification processes. The pumpable dense material, it presented excellent performance against thermal shock and erosion resistance. Conversely, the self-flow dense material, although presenting good results, contained SiC, which can oxidize due to operation conditions of fluid flash calciner. Additionally, the analyzed insulating material showed unsatisfactory performance, due to the high value of thermal conductivity.

Key-words: aluminum, refractory and calciner.