

REFRATÁRIO ALUMINOSO EXPANSÍVEL PARA USO EM ZONA DE TRANSIÇÃO DE FORNO DE CIMENTO

W. S. Resende⁽¹⁾, C. A. Silva⁽¹⁾, U. S. Prado⁽¹⁾, G. C. R. Garcia⁽²⁾, E. M. B. Santos⁽²⁾,
S. Ribeiro⁽²⁾

⁽¹⁾ Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários – IBAR

Avenida IBAR, 2, CEP 08559-470 – Poá - SP

ulissesprado@uol.com.br, wsresende@ibar.com.br

⁽²⁾ Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)

Estrada Santa Lucrécia, Bairro Mondezir, CEP 12600-970, CP 116, Lorena SP

sebastiao@demar.eel.usp.br

RESUMO

A zona de transição dos fornos de cimento, geralmente trabalha em temperaturas próximas a 1300°C e além do ambiente corrosivo, determinado principalmente pela presença de metais alcalinos, surgem tensões mecânicas devido ao movimento rotacional e às flutuações de temperaturas do forno. Entre outras causas, a instabilidade e queda do revestimento refratário, podem ocorrer e estão associadas ao processo global do comportamento dos materiais refratários. Neste trabalho, será mostrada a evolução das propriedades termomecânicas de um refratário aluminoso, cujos valores de energia de fratura (γ_{wof}), parâmetro R''' e resistência mecânica, determinados a temperatura ambiente, são superiores quando comparados a um material normalmente usado nesta região do forno. Além disso, visando uma maior estabilidade estrutural do revestimento, o material apresenta uma expansão secundária em intervalos de temperatura de 1200°C a 1400°C.

Palavras-chave: Tijolo refratário, Zona de transição, Forno de cimento, Propriedades termomecânicas.

INTRODUÇÃO

Refratários são materiais cerâmicos de microestrutura complexa e heterogênea que são utilizados em revestimentos internos de equipamentos utilizados em piroprocessos, ou seja, para trabalhar em temperaturas elevadas e sob condições de choque térmico. Como principais processos podem ser citados os pirometalúrgicos, do vidro e do cimento e cal⁽¹⁻⁴⁾. Os refratários são formulados de acordo com as condições de trabalho e para isso deve-se ter muita atenção quanto a escolha e a qualidade das matérias primas envolvidas, pois cada uma delas desempenham uma função no refratário final⁽¹⁾.

Os fornos usados para a produção de clínquer, que é a matéria prima majoritária do cimento portland, são tubulares e rotativos com diâmetros entre 3,5 e 7 metros e comprimento que pode chegar a 100 metros. A temperatura ao longo do forno varia entre 900 e 1450°C e todo esse conjunto gira a baixa velocidade (~4 rpm) sobre rolos de apoio⁽⁵⁻⁷⁾. O revestimento dos fornos rotativos é composto por tijolos refratários com formatos padronizados e a classe do material usado é função das solicitações específicas de cada região do forno. Em geral, são usados tijolos a base de MgO nas regiões mais quentes e tijolos aluminosos e sílico-aluminosos nas regiões de temperaturas intermediárias e mais baixas, respectivamente.

Didaticamente os fornos rotativos de cimento são divididos em quatro zonas características: Calcinação, Transição, Clinquerização e Resfriamento, como pode ser observado na Figura 1. O revestimento refratário de cada região tem solicitações características, que dependem da temperatura interna e das transformações físico químicas do meio.

A zona de transição é uma das regiões onde o refratário é mais solicitado^(8,9). Mais recentemente, com a consolidação da queima de resíduos nos fornos de cimento (coprocessamento), esta região passou a apresentar um maior aumento de condensação de sulfatos e cloretos alcalinos. Tal fato intensificou o ataque químico e tornou a região ainda mais crítica. Na transição, o revestimento está sujeito a mudanças bruscas de temperatura, devido à formação de uma colagem instável, que se forma e cai inúmeras vezes durante o processo. Nesta região do forno o refratário está sob maior solicitação mecânica, que normalmente abrevia a campanha do revestimento.

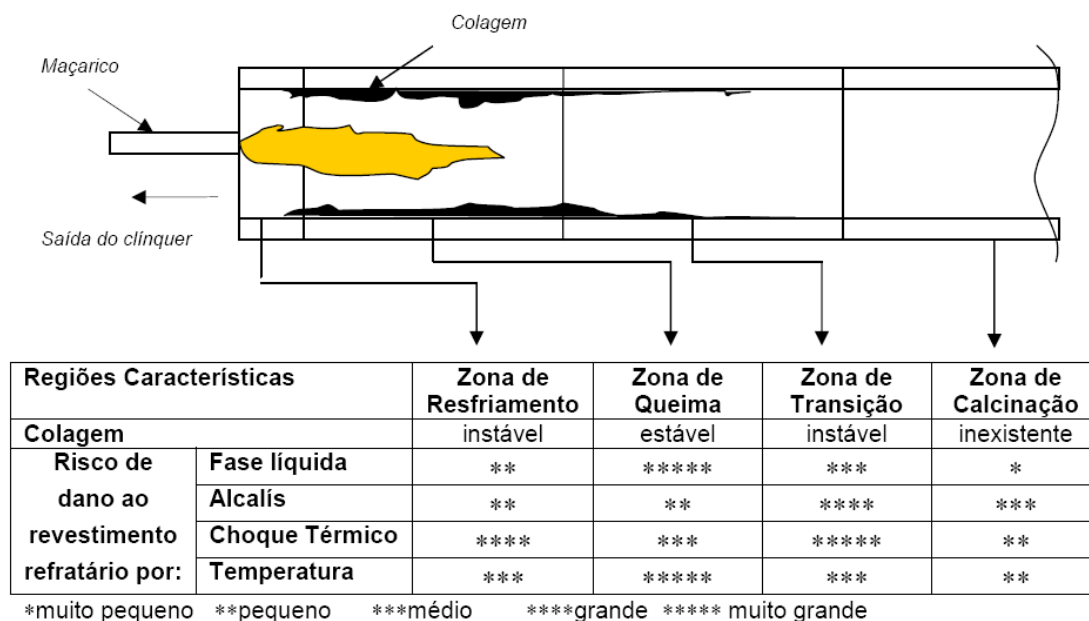


Figura 1 - Zonas características de um forno de cimento mostrando os mecanismos predominantes de ataque em cada região⁽⁹⁾.

A Zona de Transição está sobre a segunda base do forno onde estão os rolos de apoio, que por si só já provocam tensões adicionais no revestimento, como pode ser observado na Figura 2. Outro fator determinante na intensidade das tensões que o revestimento é submetido é a ovalização da carcaça definida por (Figura 2):

$$w = 2(a - b) \quad \text{Equação (A)}$$

em que a e b estão definidos na Figura 2.

A maior ovalização tolerável varia entre 0,3 e 0,5%, dependendo do diâmetro do Forno^(10,11). Segundo Weibel⁽¹¹⁾ a tensão sob a qual o revestimento é submetido é função da ovalização e outros parâmetros conforme descrito pela equação abaixo:

$$\sigma_D = \frac{3}{4} \left(\frac{2w_s}{d} \right) \left(\frac{h}{R_0} \right) E_D, \quad \text{Equação (B)}$$

em que σ_D (N/mm²) é a tensão compressiva, w_s (mm) é a ovalização, R_0 (mm) é o raio do forno, h (mm) é a espessura do revestimento e E_D (N/mm²) é o módulo de elasticidade do refratário.

Na análise do desgaste do forno, não se pode ser simplista, analisando cada mecanismo de desgaste separadamente, sendo que um tijolo modificado estruturalmente por superaquecimento ou ataque químico, com alto nível de tensões provocadas pelo choque térmico, fica muito mais susceptível as tensões a ele impostas. Por esse motivo, o desenvolvimento das propriedades termomecânicas do refratário usado na zona de transição é fundamental para obtenção de boas campanhas.

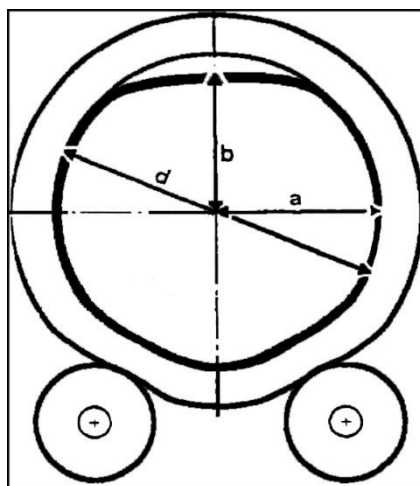


Figura 2 - Ovalização e deformação dinâmica da carcaça.

Os refratários usados na região podem ser básicos, como magnésia-espinela ou aluminosos (70 a 80% Al_2O_3). Os primeiros apresentam boa resistência ao ataque químico e as temperaturas de processo, porém sua elevada condutividade térmica é um fator restritivo ao seu uso, pois eleva a temperatura da carcaça e coloca sob risco os componentes mecânicos do conjunto aliança/rolos, da segunda base de apoio do forno rotativo. Os tijolos aluminosos, embora sejam menos resistentes ao superaquecimento, são menos condutores, protegendo assim as partes metálicas adjacentes. Isso justifica seu uso generalizado nessa região dos fornos de cimento.

Para aplicação do refratário aluminoso na zona de transição, além da inércia química frente ao meio, deve-se buscar um refratário com maior resistência mecânica e principalmente maior módulo elástico. Outro parâmetro que deve ser considerado é a dilatação térmica permanente, que deve ser positiva para evitar o escorregamento de tijolos. Nos fornos com grandes diâmetros ou muito ovalizados, durante o resfriamento o anel tende a “expulsar” tijolos conforme se observa na Figura 3.

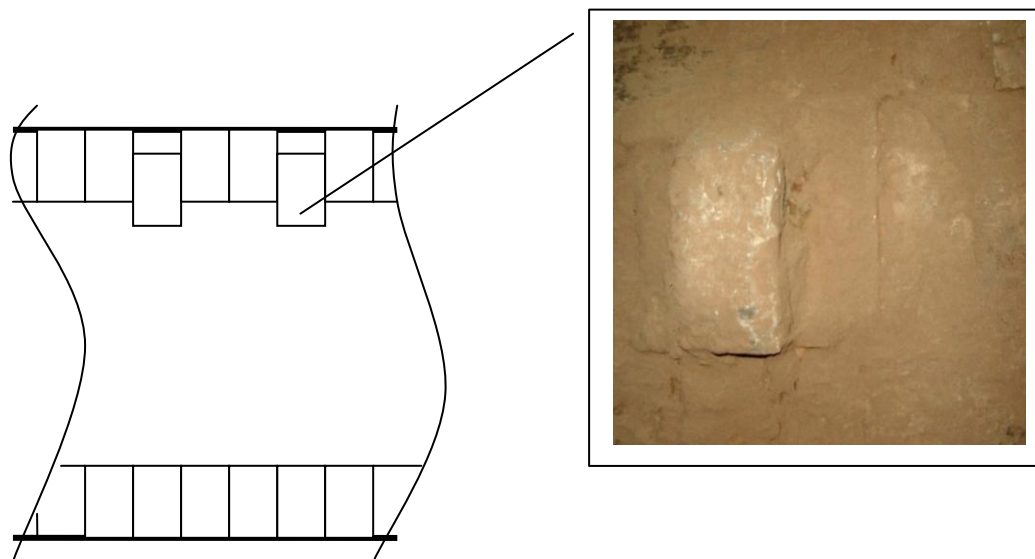


Figura 3 - Exemplo real de “escorregamento” de tijolos no forno de cimento

Como pôde ser observado na Figura 1, todas as zonas do forno são submetidas a condições de choque térmico e sendo que na zona de transição é ainda mais crítico. Para prever o comportamento quanto à resistência ao dano por choque térmico e estabilidade de trincas sob tensão térmica de refratários, Hasselman propôs o parâmetro R''' , que é matematicamente descrito pela seguinte equação⁽¹²⁻¹⁴⁾:

$$R''' = \frac{\gamma_{wof} E}{\sigma_f^2 (1 - \nu)} \quad \text{Equação (C)}$$

Como se observa na equação (C) a energia de fratura é uma grandeza importante e para determiná-la é necessário que haja propagação estável da trinca principal na amostra durante o teste de avaliação. A energia de fratura mede a resistência à propagação de trinca a baixas velocidades, opostamente ao que ocorre com a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos^(15,16).

Para determinar a energia de fratura, atualmente, o método mais indicado é o da cunha, patenteado por Tschegg em 1986⁽¹⁷⁾ e recentemente instalado no GEMM/DEMa/UFSCar e no DEMAR/EEL/USP^(18,19). Esse método permite a propagação estável da trinca principal, pois devido à utilização de uma cunha, a energia potencial armazenada na amostra e na máquina de ensaios é reduzida

drasticamente. Detalhes desse método pode ser encontrado na literatura^(4,15,16,19, 20,21).

Tendo como base as premissas citadas, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um novo refratário da classe de 70% de alumina que apresente uma expansão irreversível em temperaturas próxima de 1350°C, além de apresentar propriedades termomecânicas adequadas para o seu emprego na zona de transição.

MATERIAIS E MÉTODOS

Diversas formulações, a partir de combinações de matérias primas naturais e sintéticas foram avaliadas e sinterizadas em temperaturas que variaram de 1000°C a 1400°C. As características expansivas durante o processo de requeima foram controladas através da adição de aditivos específicos. Os corpos de prova no formato paralelo de (229x114x76) mm foram prensados uniaxialmente em prensas manuais de 250 toneladas.

A Tabela I mostra as composições químicas típicas dos tijolos convencional e novo, cuja formulação apresentou melhores resultados.

Tabela I – Composição química típica dos dois tijolos estudados.

Composto	% Nominal	
	Tijolo convencional	Tijolo novo
SiO ₂	30,0	25,0
Al ₂ O ₃	66,0	68,0
Fe ₂ O ₃	1,2	1,7
Na ₂ O + K ₂ O	0,7	0,8
P ₂ O ₅	0,0	1,3

Após o processo de queima foram realizados testes físico-químicos para determinar a massa específica aparente (MEA), a porosidade aparente (PA), resistência à flexão (σ_f), resistência à compressão (σ_c), Resistência a abrasão (R_a), Variação Linear Dimensional %, $\Delta L\%$, Dilatação térmica entre 20 e 1200°C, $\alpha_{20-1200^\circ\text{C}}$, Módulo de Elasticidade da amostra sinterizada, E_0 , e submetida ao

choque térmico (E_{30}), após 30 ciclos, e ataque de álcalis. Estes testes foram baseados nas normas ABNT e realizados na IBAR.

Para a determinação de energia de fratura, comparativamente a um produto convencional da classe de 70% de alumina, foram usados corpos de prova de (100x100x75) mm, utilizando o método da cunha para propagação estável de trinca. Esta parte do trabalho foi realizada no DEMAR/EEL/USP.

O parâmetro de resistência ao dano por choque térmico (R''') foi calculado utilizando a Equação (C), utilizando os resultados de resistência à flexão obtida pela flexão em três pontos de barras prismáticas e módulo de elasticidade (E) determinado pela técnica de ultra-som, sendo essas propriedades determinadas na IBAR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela II, são apresentados os resultados dos testes executados para a composição experimental e para um produto convencional da classe de 70% de alumina. Nesta tabela, pode-se observar que o refratário novo apresenta maior resistência mecânica, menor porosidade aparente e expansão térmica irreversível que o produto convencional.

A Figura 4 mostra duas curvas típicas carga-deslocamento obtidas nos testes de propagação estável de trinca, utilizando o método da cunha, escolhidas entre todas usadas no trabalho de avaliação dos dois tijolos. É importante observar que ambas apresentam características de uma propagação estável de trinca, pois essa é uma obrigatoriedade para determinar a energia de fratura. Também deve ressaltar que o tijolo da formulação nova apresentou-se mais resistente à iniciação da trinca que o convencional, isso está claro quando avaliado pela carga máxima das duas amostras. Considerando que os deslocamentos foram muito próximos, a área sob as curvas são significativamente diferentes, sendo a do tijolo novo bem maior, traduzindo em maior energia de fratura, cujos valores médios estão listados na Tabela II, indicando o tijolo novo como mais resistente não só à iniciação da trinca como também na propagação da mesma.

Tabela II – Características físico-químicas do produto convencional e novo tijolo de alta alumina.

Propriedade	% Nominal	
	Tijolo convencional	Tijolo novo
$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	2,63	2,70
PA (%)	13,6	12,0
σ_f (MPa)	8.7	11.5
σ_c (MPa)	58	83
R_a (cm^3)	11,5	7,3
ΔL (%) 1350°C	0,12	1,29
$\alpha_{20-1200^\circ\text{C}}$ (1°C)	$6,2 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$
E_o (GPa)	23,6	36.6
E_{30} (GPa)	4,0	2,1
γ_{wof} ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)	71,2	105,7
R''' (m)	0,017	0,023
Ataque de Álcalis (1000°C) 5h – Na_2CO_3)	Bom	Bom

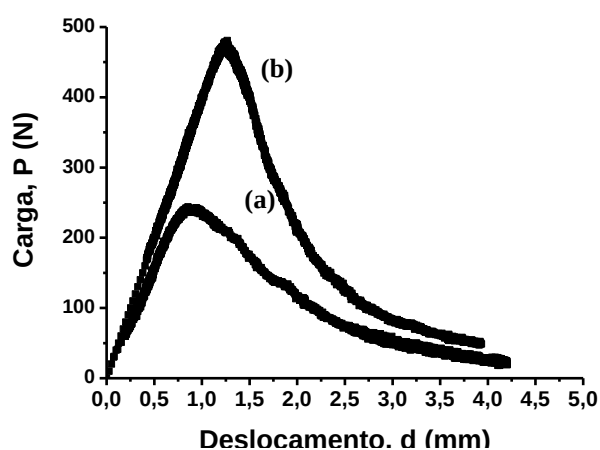


Figura 4 – Curvas típicas carga-deslocamento para os dois tijolos estudados: (a) tijolo da formulação convencional e (b) tijolo de formulação nova.

Na figura 5 são comparados os resultados da variação linear dimensional dos corpos de prova após queima, para os dois produtos avaliados. Nota-se que o novo produto apresenta valores bem superiores de expansão irreversível. Espera-se que tal fato irá contribuir positivamente na redução do escorregamento das peças refratárias durante a operação do forno rotativo. Obviamente, os cálculos de junta de expansão térmica do revestimento refratário, terão que considerar esta característica do novo produto.

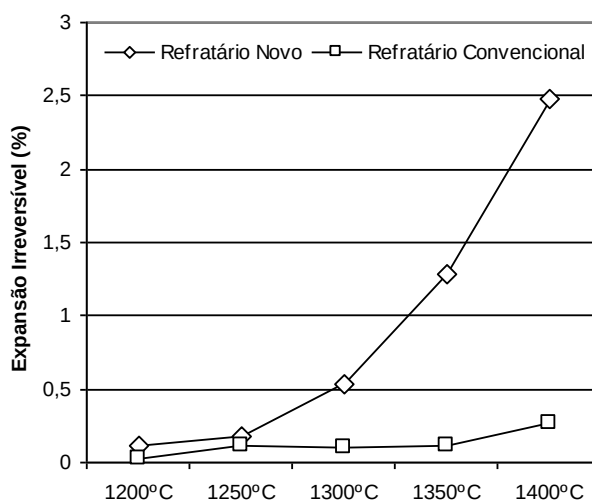


Figura 5 – Resultados de variação linear dimensional em função da temperatura de requeima, para os diferentes refratários aluminosos.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o novo tijolo refratário apresenta propriedades que podem suprir algumas deficiências do produto convencional usado na zona de transição de fornos de cimento. Suas propriedades termomecânicas são superiores principalmente em relação a resistência a propagação de trincas, que é muito positivo nessa região onde os esforços mecânicos sobre o refratário são determinantes na performance do revestimento. Além disso, o novo produto apresentou maior expansão irreversível na requeima, que deverá resolver o problema de deslizamento das peças refratárias em fornos com maiores diâmetros devido ao melhor travamento dos anéis.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processo 2007/55964-3), ao CNPq pela bolsa de produtividade em Pesquisa (Processo 302387/2007-2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEE, W.E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K.G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C., Castable refractory concretes. **InterMater**, v.46, p.145-167, 2001.
2. KOKSAL, N. S., Prediction of mechanical properties in magnesia base refractory materials using ANN. **Computational Materials Science**, v.47, p. 86-92, 2009.
3. KAKROUDI, M. G.; HUGER, M.; GAULT, C.; CHOTARD, T., Anisotropic behaviour of andalusite particles used as aggregates on refractory castables. **Journal of the European Ceramics Society**, v.29, p. 571-579, 2009.
4. RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A., The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, **Ceramics International**, 36 (2010) 263-274.
5. LABAHN, O.; KOHLHAAS, B., **Prontuario del Cemento**, Barcelona: Ed Tecnicos Asociados, 1985
6. PAZAND, K.; PANAHI, M. S.; POURABDOLI, M., Simulating the mechanical behavior of a rotary cement kiln using artificial neural networks. **Materials and Design**, v.30, p. 3468-3473, 2009.
7. MUJUMDAR, K. S.; RANADE, V. V., Simulation of rotary cement kilns using a one-dimensional model. **Chemical Engineering Research and Design**, v.84, p.165-177, 2006.
8. NAZIRI, M.; NAEFE, H.; KÜNNECKE, M., "The Magnesia Burning Zone Subjected to Changed Stress Conditions", **Interceram** (1984)24-28
9. SATO, M.; SUGIYAMA, H., "Refractories for Cement Rotary Kiln", **Shinagawa Tech. Report**, 39(1996)
10. GERYK, M., "Theoretical Mechanical Stress in the Brick-Lining of the Rotary Kiln", **Interceram** (1984)54-56
11. WEIBEL, G., "Laying Refractory, More Particular Basic Bricks, with Mortar, solid or Perforated Steel Plates, or Dry Joints", **Anal. Refra Symposium**, Aachen, 1982, 88-103

12. HASSELMAN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. ***Journal of the European Ceramics Society***, v.46, 535-540, 1963.
13. HASSELMAN, D. P.H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation I brittle ceramics. ***Journal of the European Ceramics Society***, 52, 600 -604, 1969.
14. HASSELMAN, D.P.H., Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. ***Materials Research Center***, v.49 (12), p.1033-1037, 1970.
15. HARMUTH, H., Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen, ***Theoretical and Applied Fracture mechanics***, v.23, p. 103-108,1995.
16. NAKAYAMA, J.; ABE, H.; BRADT, R. C., Crack stability in the work-of-fracture test: Refractory application, ***Journal of the American Ceramic Society***, v.64, p. 671-675, 1981.
17. TSCHEGG, E.: Republik Österreich, **Patent** number 390328B, registered 1986.
18. RIBEIRO, S.; EXPOSITO, C. C D.; RODRIGUES, J. A. Projeto, adaptação, instalação e testes preliminares para um sistema de medida de energia de fratura de materiais cerâmicos pelo método da cunha. ***Cerâmica***, v.54, p.418-426, 2008.
19. RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A., Influência da forma e do processo de obtenção do entalhe na carga máxima e na energia de fratura de argamassas utilizando o método da cunha para propagação estável da trinca, ***Cerâmica***, v. 54, p.181-189, 2009.
20. RIBEIRO, S.; SANTOS, E. M. B.; GARCIA, G. C. R., RODRIGUES, J. A., Elastic work and fracture energy of concretes made with crushed stones and pebbles aggregates, ***Materials Science Forum***, v. 636-637, p. 1215-1221, 2010.
21. HARMUTH, H.; RIEDER. K.; KROBATH, M.; TSCHEGG, E. Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials. ***Materials Science & Engineering A***, v. 214, p. 53-61, 1996.

EXPANSIVE HIGH ALUMINA REFRACTORY FOR USE IN TRANSITION ZONE OF THE CEMENT KILN

ABSTRACT

The transition zone temperature of the rotary cement kiln is about 1300°C and in addition of the corrosive environment due to alkaline metals, the rotational nature of the furnace introduces mechanical stress in the refractory lining. The instability and destruction (fall) of the lining are related to the global behavior of the refractory materials. In this work will be shown the optimization of the thermomechanical properties for a burned high alumina brick; the work of fracture and R''' parameter are higher when compared to a conventional brick. In addition the new material shows an irreversible linear change at high temperature (1200-1300°C). This behavior could improve the stability of the refractory lining.

Key words: Refractory brick, Transition zone, Rotary cement kiln, thermomechanical properties