

Utilização do composto $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ nas proteções cerâmicas de empresa siderúrgica em substituição ao composto $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Using compound $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ in the protections of ceramics of steel company to replace the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ compound

^{1,6} Anderson Carvalho Nogueira

^{5,7} Leonardo Moreira de Lima

^{1,3} Paula Cipriano da Silva

^{1,4} Fernando Vernilli Junior

^{1,2} Claudinei dos Santos

^{1,2} Roberto de Oliveira Magnago

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave

Sílica

Proteção Cerâmica

Ferro Gusa

Alto-forno

Resumo

Este artigo descreve a utilização da proteção cerâmica do composto $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ na região frontal das máquinas que injetam massa refratária para interromper corridas de ferro gusa e escória em estado líquido nos altos fornos. O novo modelo de proteção (protótipo) apresentou uma economia de aproximadamente R\$ 32 mil reais comparado com o composto anteriormente utilizado $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Apresentou também menor toxicidade, já que possui em sua morfologia menor quantidade de fibras. Estas fibras quando inaladas provocam danos aos tecidos internos dos pulmões sendo prejudicial à saúde. Houve manutenção dos índices de produção, pois em todas as amostras da nova proteção cerâmica testada, a parte frontal foi preservada possibilitando a injeção de massa refratária na quantidade e pressão necessárias para reconstituição do comprimento do furo que retira o ferro e escória do interior do alto forno, possibilitando um volume interno maior para se produzir mais. Os modelos de proteção usados nos testes foram da empresa Morganite. A verificação da morfologia e posterior caracterização do material foram executadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X.

Abstract

This article describes the use of protective ceramic composed of $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO} + \text{CaO}(29-39)$ in the frontal region of the machines that inject mass refractory to stop racing pig iron and slag liquid in blast furnaces. The new protection model (prototype) showed a annual saving of approximately R\$ 32,000.00 compared to the compound previously used $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Also had a lower toxicity, as it has in its morphology least amount of fiber. These fibers when inhaled cause damage to internal tissues of the lungs is harmful to health. There maintenance rates of production, since in all samples tested the new ceramic protection, the front part was preserved allowing the refractory mass injection quantity and pressure required for reconstitution of the length of the bore which removes iron and slag inside the high oven, allowing for a larger internal volume to produce more. The protection models were produced by Morganite-Brazil. The morphology and crystallographic characterization were characterized by Scanning Electron Microscopy and X-ray diffraction, respectively.

Key-words

Silica

Ceramic Protection

Pig Iron

Blast Furnace

1 Centro Universitário de Volta Redonda - UNIFOA, Volta Redonda, RJ, Brasil.

2 Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Resende, RJ, Brasil.

3 Universidade Federal Fluminense - UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

4 Universidade de São Paulo - USP/EEL, Lorena, São Paulo, SP, Brasil.

5 Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica, RJ, Brasil.

6 ThyssenKrupp Siderúrgica do Atlântico - CSA, Itaguaí, RJ, Brasil.

7 Morganite do Brasil - Morganite, Itaguaí, RJ, Brasil.

1. Introdução

Um dos processos siderúrgicos necessários para obtenção de ligas de aço é o processo de fabricação de ferro gusa em altos-fornos.^[1] Durante o processo de vazamento desse ferro gusa, o material no estado líquido percorre toda a extensão do canal de corrida, onde a temperatura atinge a casa dos 1500 °C. Ao iniciar a corrida de gusa no reator, é criado na parede do cadinho, um furo chamado “furo de gusa”, por onde o metal líquido é transmitido para o canal de corrida e este, por sua vez, até o carro-torpedo^[2]. Ao término do vazamento de cada corrida, se faz necessário a obturação deste furo de corrida, a partir da aplicação de massas refratárias específicas, usualmente a base de alcatrão, resina e ligantes diversos^[3].

A massa de tamponamento é introduzida no furo de gusa pela máquina de injeção de massa, vulgarmente chamada de “canhão de lama”. Para aplicação dessa massa o equipamento entra em contato direto com o ferro e escória líquidos a temperaturas elevadas. Faz-se necessário proteger essa parte frontal consti-

tuída de aço com a proteção cerâmica para que não haja a fusão da mesma. A proteção cerâmica utilizada atualmente é a base uma fibra composta de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ onde o maior constituinte é a alumina (Al_2O_3)^[4]. O uso deste tipo de produto possui alguns limitadores relacionados ao custo do produto e a sua toxicidade^[5,6]. A proposta deste trabalho foi a caracterização de um modelo de proteção cerâmica alternativo ao composto $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ baseado em fibras baseado no sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$, verificando o desempenho desta proteção cerâmica em sua aplicação final.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os materiais estudados neste trabalho foram proteções cerâmicas comerciais a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$, ambos fabricados pela empresa Morganite do Brasil, Itaguaí-RJ. A especificação química básica dos produtos é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificação dos produtos utilizados neste trabalho (dados do fornecedor).^[7]

Faixa Composicional (% peso)	Proteção Cerâmica: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Proteção Cerâmica: $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$
Al_2O_3	≅ 48	0,8
SiO_2	≅ 52	62-68
CaO	Balanço	26-32
MgO	0	3-7
Outros/Impurezas	<1	<1

2.2. Métodos

Caracterização das matérias-primas

As proteções cerâmicas a base de sílica (SiO_2) e a base de alumina (Al_2O_3) foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram cortadas e fragmentadas, sendo submetidas a análise de fases cristalinas. As fases presentes foram identificadas utilizando difratômetro SHIMADZU XRD-6100, aplicando-se radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com varredura entre 10° e 80°, com passo de 0,05° e veloci-

dade de 3s/ponto de contagem. Os picos das fases cristalinas foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS^[8]. As micrografias foram obtidas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pequenos fragmentos das proteções cerâmicas foram avaliados em Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI TM3000, em diferentes ampliações. Para efeito comparativo, ambos os materiais foram analisados nas mesmas ampliações de 50x, 100x, 200x, 500x, 1000x, 4000x e 7000x.

2.2.1. Testes em Campo da Substituição das Proteções Cerâmicas

As proteções cerâmicas de $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ foram aplicadas na parte frontal da máquina de injeção de massa, dos altos fornos n°1 e n°2, da empresa CSA - Companhia Siderúrgica do Atlântico - Thyssen Krupp. Foram utilizadas 05 proteções cerâmicas de $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$, as quais foram aplicadas durante uma corrida completa de vazamento de gusa. As amostras tiveram como parâmetro analisado, o isolamento e a existência ou não de fusão da parte frontal da máquina de injeção de massa com a sua aplicação. A análise de viabilidade econômica da substituição dos materiais

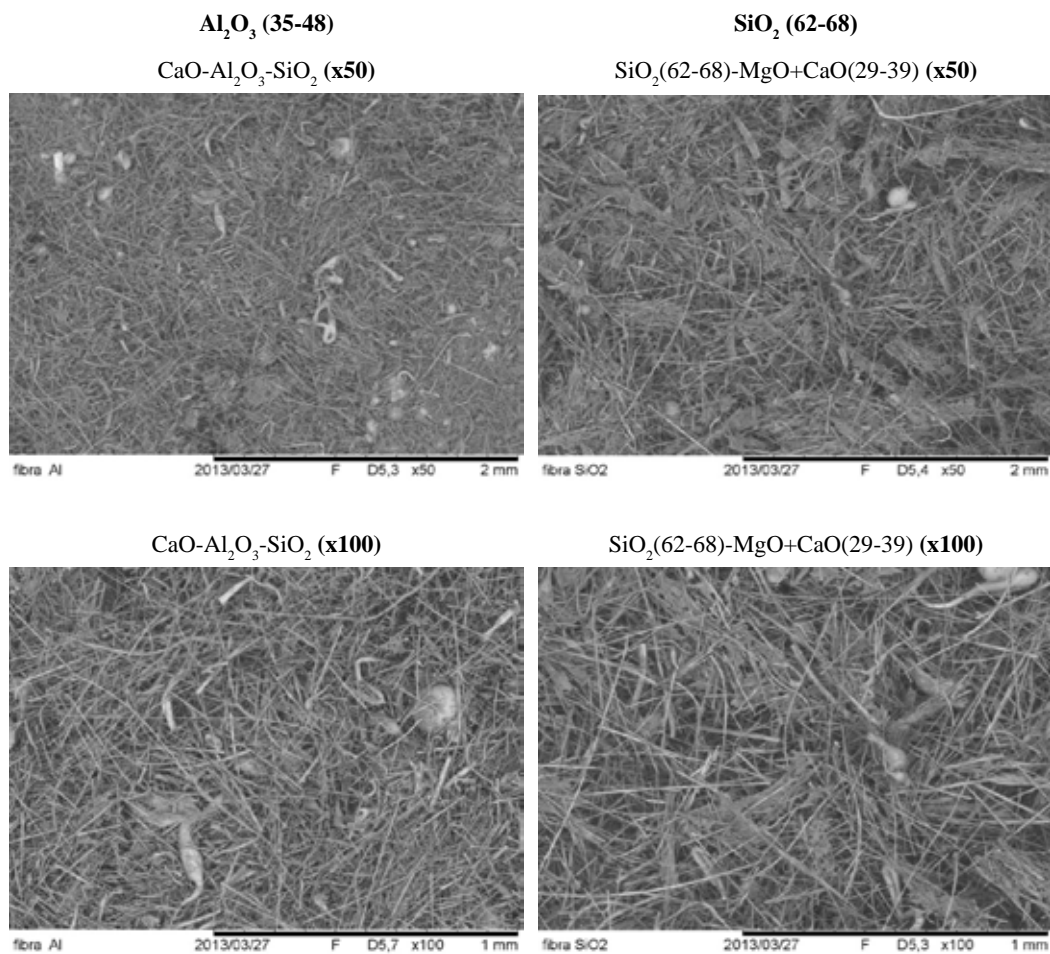
foi realizada propondo os custos de aquisição das proteções cerâmicas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$, baseadas nos preços ofertados pelo fabricante para o protótipo (peça única) e para o fornecimento contínuo de material.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização dos materiais

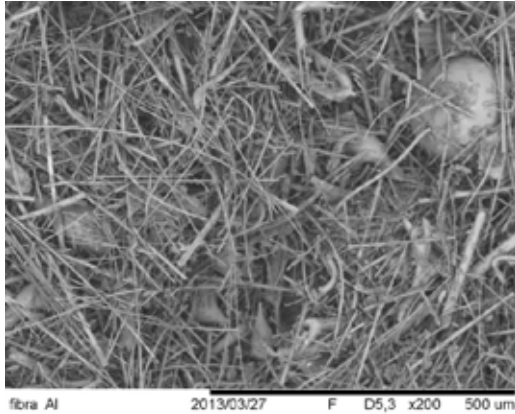
Na Figura 1 são mostradas as imagens relativas aos dois tipos de proteção cerâmica $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ e $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, em comparação em seus respectivos aumentos realizados.

Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos compostos $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$



Al_2O_3 (35-48)

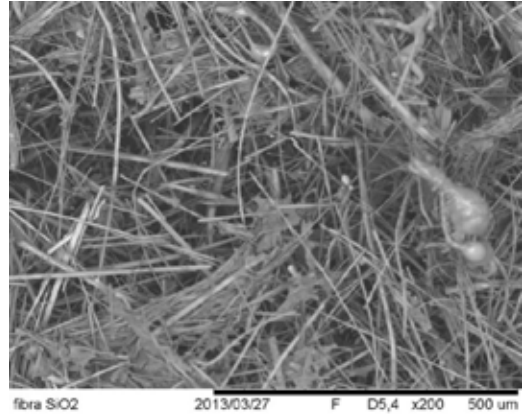
CaO- Al_2O_3 - SiO_2 (x200)



fibra Al 2013/03/27 F D5,3 x200 500 um

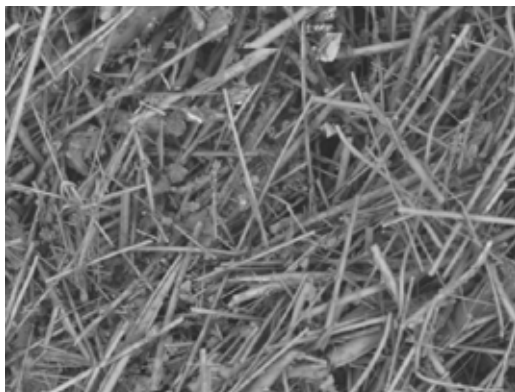
SiO_2 (62-68)

SiO_2 (62-68)-MgO+CaO(29-39) (x200)



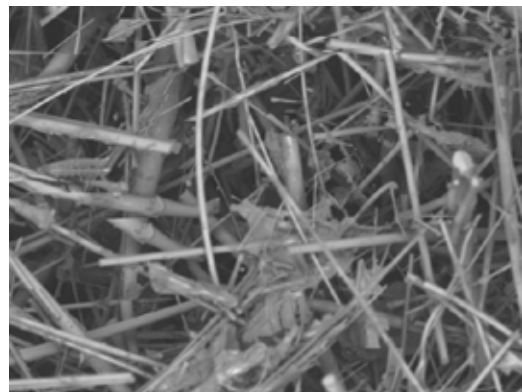
fibra SiO2 2013/03/27 F D5,4 x200 500 um

CaO- Al_2O_3 - SiO_2 (x500)



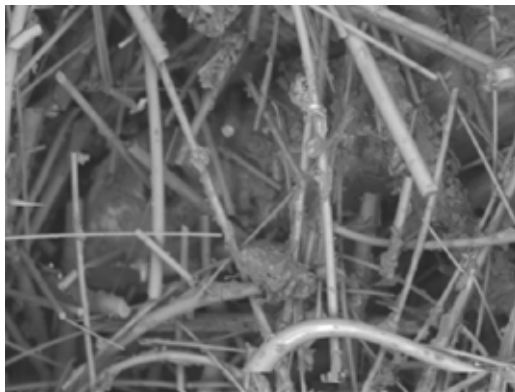
fibra Al 2013/03/27 F D5,4 x500 200 um

SiO_2 (62-68)-MgO+CaO(29-39) (x500)



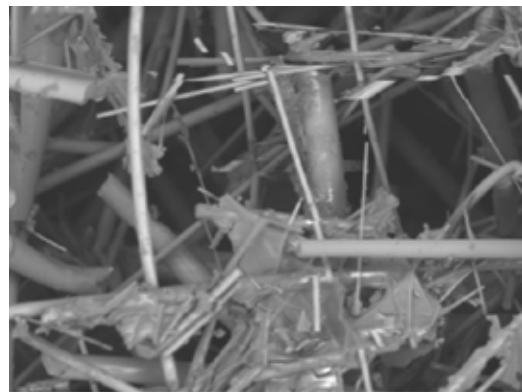
fibra SiO2 2013/03/27 F D5,4 x500 200 um

CaO- Al_2O_3 - SiO_2 (x1000)



fibra Al 2013/03/27 F D5,3 x1,0k 100 um

SiO_2 (62-68)-MgO+CaO(29-39) (x1000)



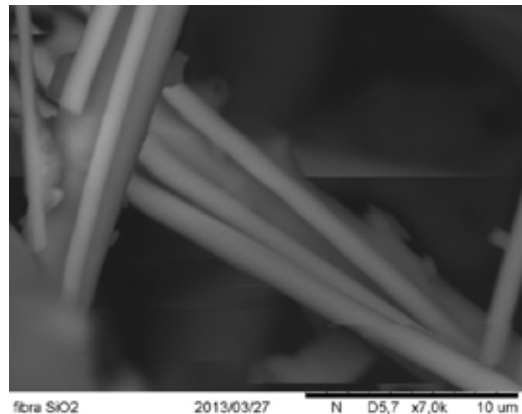
fibra SiO2 2013/03/27 F D5,4 x1,0k 100 um

CaO- Al_2O_3 - SiO_2 (x4000)



fibra Al 2013/03/27 F D5,6 x4,0k 20 um

SiO_2 (62-68)-MgO+CaO(29-39) (x7000)



fibra SiO2 2013/03/27 F D5,7 x7,0k 10 um

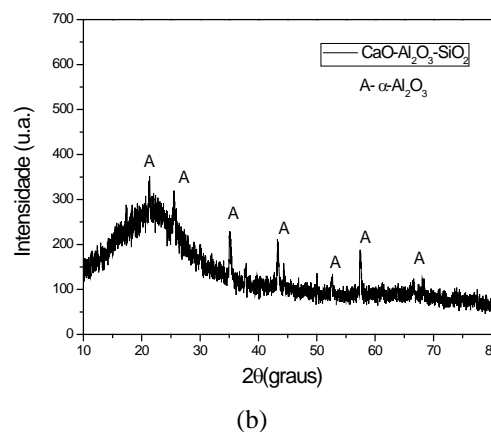
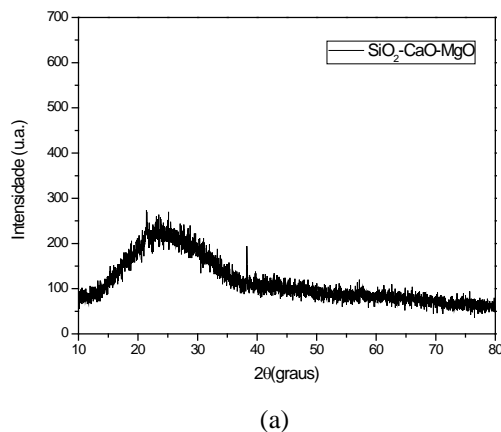
Analisando a Figura 1 nos aumentos de 50x, 100x, 200x, foi verificado que o composto $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ possui uma quantidade maior de fibras comparado ao composto $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$. Tal fato pode ser visualizado melhor no aumento de 500 vezes, onde é nítido o quantitativo maior de fibras na primeira imagem. Nos aumentos do composto $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (x500), $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ (x500) a morfologia das fibras se apresentou com arestas capazes de promover lesões aos pulmões caso se inaladas, esse fato pode ser constatado com maior clareza visualizando o aumento do composto $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (x4000).

As imagens nos permitem supor que o novo composto possui uma toxicidade menor relacionado a danos ou lesões provocados aos tecidos dos pulmões por inalação. Estas imagens mostram uma diminuição de fibras por unidade de área e por isso supõe-se que a nova proteção é menos nociva. Conforme indicação da organização mundial do trabalho (ILO), a toxicidade deve levar em conta pelo menos três aspectos: dimensão da fibra, durabilidade

da fibra e a dose em órgãos alvos. Aqui só utiliza o parâmetro dimensional para inferir que o produto desenvolvido apresentaria menor toxicidade, ou seja, nocividade. Deve-se notar que, pelas micrografias apresentadas, ambas as fibras apresentam elevada razão de aspecto nitidamente inferiores a 5 micra. Apesar da nova fibra desenvolvida possuir diâmetros na ordem de $\cong 5$ micra, apresentando potencial para irritação à pele, esta aparenta possuir menor toxicidade que a fibra anteriormente utilizada. Até o aumento de (x200) foram visualizados núcleos de fibras mal elaborados em ambos os compostos, em aumentos superiores não foi realizado visualização destes núcleos.

A Figura 2 apresentam os resultados de Difração de Raios X das amostras do composto rico em SiO_2 e Al_2O_3 , respectivamente. Através da DRX foi verificado um espectro típico de material amorfo na amostra da proteção cerâmica de $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$. Na proteção cerâmica anteriormente utilizada $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi encontrado consideráveis quantidades de picos da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, envoltos por uma matriz amorfa.

Figura 2 - Difratoograma: (a) $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ e (b) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.



3.2. Resultados dos Testes em Campo

A Tabela 2 apresenta um resumo dos testes realizados com as proteções cerâmicas. Nos testes em campo realizados com amostras da proteção do composto $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ não houve danos ocasionados por contato com ferro gusa líquido a 1500°C na parte frontal da máquina de injeção de massa nos furos de retirada de ferro gusa e escória líquidos, conforme mostrado na

Tabela 1 no item queima da parte frontal e no item modo de fechamento.

Essa tabela foi gerada com os dados de testes de campo realizados, nela estão os horários em que foram realizadas as corridas, quantidade de massa injetada no furo, horário do vazamento e fechamento das corridas, composição do ferro gusa líquido, o número de identificação da corrida e o alto-forno onde foi realizado o teste.

Tabela 2 - Teste de campo amostras proteção de SiO₂.

FECHAMENTO DO FURO DE GUSA COM PROTEÇÃO SiO ₂ - AMOSTRA 1						
Data	Corrida	Vazamento	Fechamento	Duração	Furo	Peso
29/12/2011	2691	1h51min	13h41min	110min	1/AF2	1.279 kg
Modo fechamento	Soprou	Queima da frente	Temperatura	Silício	B2	Ferramenta
BOM	Sim	Não	1522°C	0.99	1.16	1/55-1/38
FECHAMENTO DO FURO DE GUSA COM PROTEÇÃO SiO ₂ - AMOSTRA 2						
Data	Corrida	Vazamento	Fechamento	Duração	Furo	Peso
29/12/2011	3561	1h14min	13h58min	164min	2/AF1	1.087kg
Modo fechamento	Soprou	Queima da frente	Temperatura	Silício	B2	Ferramenta
BOM	Sim	Não	1507°C	0.5	1.05	Uma broca 55
FECHAMENTO DO FURO DE GUSA COM PROTEÇÃO SiO ₂ - AMOSTRA 3						
Data	Corrida	Vazamento	Fechamento	Duração	Furo	Peso
29/12/2011	3562	14h35min	15h46min	71min	1/AF1	1.365kg
Modo fechamento	Soprou	Queima da frente	Temperatura	Silício	B2	Ferramenta
BOM	Sim	Não	1507 °C	0.57	1.09	Uma broca 55
FECHAMENTO DO FURO DE GUSA COM PROTEÇÃO SiO ₂ - AMOSTRA 4						
Data	Corrida	Vazamento	Fechamento	Duração	Furo	Peso
29/12/2011	2692	13h54min	16h19min	145	2/AF2	1290
Modo fechamento	Soprou	Queima da frente	Temperatura	Silício	B2	Ferramenta
BOM	Sim	Não	1513	0.57	1.09	1 Broca 55
FECHAMENTO DO FURO DE GUSA COM PROTEÇÃO SiO ₂ - AMOSTRA 5						
Data	Corrida	Vazamento	Fechamento	Duração	Furo	Peso
29/12/2011	3563	16h16min	19h11min	175min	1/AF1	1.169Kg
Modo fechamento	Soprou	Queima da frente	Temperatura	Silício	B2	Ferramenta
BOM	Sim	Não	1528	0.5	1.07	1 Broca 55

O êxito na injeção de massa e consequente reconstituição do comprimento do furo que retira o ferro gusa e escória líquidos do interior do alto forno, proporcionado pela eficiência na proteção frontal da máquina de injeção de massa, manteve a estabilidade do processo produtivo em elevada produtividade pela manutenção de um volume útil interno maior para a produção. A Tabela 3 apresenta os resultados de análise preliminar de viabilidade econômica visando a substituição das proteções de Al₂O₃ pelas ricas em SiO₂.

O custo com a aquisição das proteções cerâmicas com status de protótipo obteve uma redução de 18% em cada peça fabricada. É possível verificar que tal fato proporcionou a queda de um gasto anual em proteções cerâmicas que anteriormente era de R\$ 209.700,00 e passou a ser de R\$ 177.700,00, gerando uma economia de cerca de R\$ 32.000,00. Já o custo com a aquisição das proteções cerâmicas em fornecimento contínuo terá uma redução de 25% sobre o preço do protótipo, tomando o preço unitário ainda menor. Obter-se-á uma redução total em custos anuais em torno de 37%.

Tabela 3 – Diferença de custo entre as proteções.

Proteção cerâmica Al ₂ O ₃	Preço unitário	Quantidade usada dia	Custo diário	Custo mensal	Custo anual
	R\$ 52,23	11	R\$ 574,53	R\$ 17.235,90	R\$ 209.703,45
Proteção cerâmica SiO ₂	Preço unitário (PROTÓTIPO)	Quantidade usada dia	Custo diário	Custo mensal	Custo anual
	R\$ 44,27	11	R\$ 486,97	R\$ 14.609,10	R\$ 177.744,05
Proteção cerâmica SiO ₂	Preço unitário (CONTINUO)	Quantidade usada dia	Custo diário	Custo mensal	Custo anual
	R\$ 33,20	11	R\$ 365,20	R\$ 10.956,00	R\$ 133.298,00

4. Conclusão

A proteção cerâmica de composição $\text{SiO}_2(62-68)\text{-MgO+CaO}(29-39)$ apresentou os mesmos resultados operacionais que a proteção cerâmica de composição $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, porém com economia de 37% em relação ao produto em uso nos equipamentos se adquiridos de forma contínua. Além disso, existe um ganho indireto relacionado à redução da exposição ao agente de risco, devido a menor quantidade de fibras por uma mesma unidade de área.

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos a equipe técnica da empresa MORGANITE DO BRASIL, em especial ao Engenheiro Especialista em Altos-Fornos Almir Benedito. Também ao UniFOA e a UERJ pelo técnico e científico.

Referencias

- [1] CASTRO, Luiz Fernando Andrade de; TAVARES, Roberto Parreira. **Tecnologia de fabricação de ferro gusa em altos fornos**. Belo Horizonte - MG. Editora da Escola de Engenharia – UFMG. 1998. 774 páginas.
- [2] ARAÚJO, Luiz Antônio de. **Manual de Siderurgia** – Volume 1 – Produção. Editora Arte & Ciência. 2009. 470 páginas.
- [3] RIZZO, Ernandes Marcos da Silveira. **Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno**. Editora ABM. 2009. 278 páginas.
- [4] RIBEIRO, Aloísio Simões. **Análise sistêmica das massas de tamponamento para altos fornos**. São Carlos - SP. Dissertação de Mestrado – UFSCar. 2010. 222 páginas.
- [5] BROWN, Terry P.; HARRISON, Paul T.C.. **Crystalline silica in heated man-made vitreous fibres: A review**, Regulatory Toxicology and Pharmacology 68 (2014) 152–159.
- [6] UTELL, M.J.; MAXIN, L.D.; **Refractory ceramic fiber (RCF) toxicity and epidemiology: a review**, Inhalation Toxicol., 22 (6) (2010), pp. 500–521.
- [7] MORGAN CERAMICS - MORGANITE BRASIL LTDA. **Fibras de baixa bio-persistência sem risco à saúde**. Itaguaí - RJ. Relatório Técnico. 89 páginas.
- [8] JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Inorganic Materials**. Pensilvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore. 1979.