

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE TIJOLOS DE MgO-C EM
OXICOMBUSTÃO E COMBUSTÃO A AR

Vitor Hugo Zanotelli

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE TIJOLOS DE MgO-C EM
OXICOMBUSTÃO E COMBUSTÃO A AR

Vitor Hugo Zanotelli
Engenheiro Químico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalurgia e dos Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2020

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Dr. Ricardo Thomé da Cruz

Prof. Dr. André Zimmer

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre
Agosto de 2020

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Inez e Hugo Zanotelli, pelo exemplo de superação e encorajamento para sempre seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o Prof. Dr. Saulo Roca Bragança pelo incentivo, orientação e apoio na realização deste trabalho.

A White Martins / Linde plc e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) por disponibilizarem a estrutura do Laboratório de Engenharia Térmica (LET) e pela oportunidade de realização do trabalho.

A RHI-Magnesita pelo fornecimento das amostras refratárias usadas no experimento.

Ao Lucas Ribas pelo apoio na fase de análise das amostras.

Ao PPGE3M e à UFRGS pela oportunidade.

Às secretárias do PPGE3M pela colaboração.

A todos os colegas que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 Objetivo geral	4
1.1.2 Objetivos específicos	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 PRINCIPAIS ROTAS DA PRODUÇÃO DE AÇO	5
2.1.1 Usinas integradas	5
2.1.2 Usinas semi-integradas	6
2.2 REFRATÁRIOS UTILIZADOS EM PANEAS SIDERÚRGICAS.....	7
2.2.1 Refratários dolomíticos	11
2.2.2 Refratários magnesianos	15
2.3 CICLO OPERACIONAL E TÉRMICO DA PANELA EM ACIARIA ELÉTRICA.....	19
2.4 MECANISMOS DE DESGASTE DOS REFRATÁRIOS	23
2.4.1 Solicitações químicas.....	24
2.4.2 Solicitações térmicas e seus mecanismos de desgaste	29
2.4.3 Solicitações mecânicas	31
2.5 COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO.....	33
2.5.1 Oxicombustão vs. combustão a ar	45
2.5.2 Sistema de oxicombustão para aquecimento de panelas de aciaria....	52
2.5.3 Estado da arte – artigos publicados e testes realizados	56
3 MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1 FORNALHA E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE.....	66
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TIJOLOS ESTUDADOS	70
3.3 METODOLOGIA DOS TESTES	70
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS A QUEIMA.....	72
3.4.1 Pesagem.....	72
3.4.2 Medição da espessura de descarbonização	73
3.4.3 Descrição da análise das fases e da microestrutura	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
4.1 ANÁLISE DA QUEIMA NA FORNALHA EM COMBUSTÃO CONVENCIONAL E OXICOMBUSTÃO	75

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL REFRAATÁRIO APÓS A QUEIMA.....	80
4.2.1 Análise da perda de massa dos refratários	80
4.2.2 Análise da espessura de descarbonização.....	82
4.2.3 Análise mineralógica dos refratários após a queima.....	84
4.2.4 Análise da posição e do sistema de combustão em relação às fases formadas nos tijolos	92
4.2.5 Análise microestrutural após o experimento.....	94
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 — TGA/DTA de tijolo refratário de MgO-C em ar.	2
Figura 2.1 — Formatos padronizados de tijolos refratários.	8
Figura 2.2 — Desenho esquemático de uma panela siderúrgica.	9
Figura 2.3 — Representação esquemática do revestimento refratário MC e AMC de uma panela de aciaria.	11
Figura 2.4 — Diagrama binário CaO-MgO.....	12
Figura 2.5 — Molhamento dos refratários com a sem carbono em sua composição química.....	14
Figura 2.6 — Composição química característica de refratários dolomíticos.	14
Figura 2.7 — Desenho esquemático sobre os componentes do refratário de MgO-C.....	15
Figura 2.8 —Tijolo refratário in natura mostrando agregados (1) sinterizados e (2) eletrofundidos.	16
Figura 2.9 — Efeito do tamanho de cristais de periclásio na taxa de corrosão do refratário MgO-C.	16
Figura 2.10 — Formação da zona densa de MgO no tijolo refratário.	17
Figura 2.11 — Diagrama de fase do sistema MgO-óxido de ferro (a) em contato com ferro metálico e (b) em contato com o ar.	18
Figura 2.12 — Efeito da presença de B ₂ O ₃ na resistência à corrosão do refratário de MgO.	19
Figura 2.13 — Ilustração do ciclo operacional de panela em uma Aciaria Elétrica.	20
Figura 2.14 — Curva de aquecimento para panelas novas contendo MgO-C, AMC, Al ₂ SiO ₅	21
Figura 2.15 — Mecanismos de desgaste de refratários para panelas de aço	24
Figura 2.16 — Carbonização dos ligantes e oxidação do carbono em função da temperatura.....	26
Figura 2.17 — Efeito das taxas de aquecimento sobre grau de oxidação dos refratários MgO-C.....	27
Figura 2.18 — Esquema geral do mecanismo de corrosão de refratários óxido-carbono.....	28

Figura 2.19 — Efeitos de aquecimentos e resfriamentos bruscos em materiais refratários.	31
Figura 2.20 — Relação estequiométrica entre combustível e comburente ..	36
Figura 2.21 — Mecanismo de formação da chuva ácida.	37
Figura 2.22 — Mecanismo de formação de <i>smog</i> fotoquímico.	38
Figura 2.23 — Método de enriquecimento do ar atmosférico.	39
Figura 2.24 — Método de lança de O ₂	40
Figura 2.25 — Método de oxicombustão.	40
Figura 2.26 — Método ar-oxicombustão.	41
Figura 2.27 — Emissividade para oxicombustão e combustão com ar em câmara de combustão com temperatura média de 1200 °C.	41
Figura 2.28 — Razão entre a emissividade para oxicombustão e combustão com ar em câmara de combustão com temperatura média de 1200 °C.	42
Figura 2.29 — Temperatura adiabática de chama vs. %O ₂	43
Figura 2.30 — Mecanismo de desperdício do aquecimento do nitrogênio. .	45
Figura 2.31 — Comparação de energia desperdiçada entre combustão com ar e oxicombustão.	46
Figura 2.32 — Comparação de energia disponível para os sistemas de combustão com ar e oxicombustão.	47
Figura 2.33 — Volume de gases gerados na combustão com ar e oxicombustão.	48
Figura 2.34 — Economia de combustível com oxicombustão.	49
Figura 2.35 — Evolução na economia de combustível com OEC.	50
Figura: 2.36 — Emissão de NO _x vs. concentração de N ₂	51
Figura 2.37 — Queimador <i>Optifire J/L</i>	54
Figura 2.38 — Componentes do queimador <i>Optifire JL</i>	54
Figura 2.39 — Vista da face quente do aquecedor de painéis.	55
Figura 2.40 — <i>Skid</i> de válvulas para controle.	56
Figura 2.41 — Conversão de sistema ar-combustível para sistema oxicom- bustível.	56
Figura 2.42 — Impacto da recirculação na temperatura de pico da chama.	57
Figura 2.43 — esquemático da tecnologia DOC.	58
Figura 2.44 — Imagem em corte de um queimador JL.	59

Figura 2.45 — Uniformidade da temperatura para sistemas de aquecimento ar-combustível e DOC.....	60
Figura 2.46 — Instalação dos queimadores JL e ar-combustível convencional.	60
Figura 2.47 — Luminosidade das chamas oxi-combustível e ar-combustível.	61
Figura 2.48 — Taxas de queima e temperaturas alcançadas.....	62
Figura 2.49 — Temperaturas do aquecimento JL e ar-combustível.	63
Figura 2.50 — Adaptação de queimador convencional (a) à tecnologia DOC (b).....	64
Figura 3.1 — Visão externa da fornalha.	66
Figura 3.2 — Sistema de controle de combustão.	67
Figura 3.3 — Queimadores usados no experimento.....	67
Figura 3.4 — Queimadores montados na fornalha.	68
Figura 3.5 — Sonda de coleta dos gases de exaustão e termopar tipo K. ...	68
Figura 3.6 — Vista da zona de queima a partir do fundo da fornalha.	69
Figura 3.7 — Analisadores dos gases de exaustão.....	69
Figura 3.8 — Posicionamento das amostras dentro da fornalha.	71
Figura 3.9 — Pesagem e identificação das amostras conforme posição no forno.	72
Figura 3.10 — Peças prontas para medição.....	73
Figura 3.11. — Identificação das faces medidas conforme sua posição relativa à chama.....	73
Figura 4.1 — Rampa de temperatura para oxicombustão.	75
Figura 4.2 — Rampa de temperatura para combustão convencional.	76
Figura 4.3 — Média de O ₂ residual por faixa de temperatura em oxicombustão.	76
Figura 4.4 — Média de O ₂ residual por faixa de temperatura em combustão convencional.	77
Figura 4.5 — Vazão de O ₂ e GN em oxicombustão.....	78
Figura 4.6 — Vazão de GN em combustão convencional ar-combustível. ...	78
Figura 4.7 — Geração de CO ₂ nos gases de exaustão em oxicombustão. .	79
Figura 4.8 — Geração de CO ₂ nos gases de exaustão em combustão convencional.	80

Figura 4.9 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 1a e 1b em ar-combustível.....	85
Figura 4.10 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 2a e 2b em ar-combustível.....	86
Figura 4.11 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 3a e 3b em ar-combustível.....	87
Figura 4.12 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 4a e 4b em ar-combustível.....	88
Figura 4.13 — Análise em DRX das fases mineralógicas dos tijolos 1a e 1b em oxicombustão.	89
Figura 4.14 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 2a e 2b em oxicombustão.	90
Figura 4.15 — Análise em DRX das fases mineralógicas dos tijolos 3a e 3b em oxicombustão.	91
Figura 4.16 — Análise em DRX das fases mineralógicas para a mostra 4a em oxicombustão.	92
Figura 4.17 — Pontos e áreas de análise via EDS do tijolo MgO-C da linha de escória. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.5.	95
Figura 4.18 — Análise microestrutural de tijolo 3b em combustão convencional. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.6.	96
Figura 4.19 — Análise microestrutural de tijolo 4b em combustão convencional. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.7.	97
Figura 4.20 — Análise microestrutural do tijolo 3b em oxicombustão. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.8.	98
Figura 4.21 — Análise microestrutural de tijolo 4b oxicombustão. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.9.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 — Preocupações tradicionais com o uso da oxicombustão.	52
Tabela 2.2 — Estudo de balanço térmico da chama.	53
Tabela 2.3 — Comparativo de balanço de energia teórico.	53
Tabela 2.4 — Consumo mensal de combustível.....	63
Tabela 2.5 — Desempenho médio mensal com as tecnologias DOC e ar-combustível.	65
Tabela 3.1 — Propriedades de tijolos refratários de MgO-C utilizados.....	70
Tabela 4.1 — Análise comparativa da perda de massa entre refratários submetidos a oxicombustão e combustão a ar.....	81
Tabela 4.2 — Espessura da camada descarbonizada (CD) em refratários submetidos a oxicombustão e combustão a ar.	82
Tabela 4.3 — Espessura da CD entre refratários, independentemente da posição no forno.	83
Tabela 4.4 — Comparação de fases principal (P) e secundária (S) após queima....	93
Tabela 4.5 — Análise EDS do tijolo MgO-C da linha de escória.....	95
Tabela 4.6 — Análise EDS de tijolo 3b combustão convencional.....	96
Tabela 4.7 — Análise EDS de tijolo 4b em combustão convencional.....	97
Tabela 4.8 — Análise EDS de tijolo 3b em oxicombustão.	98
Tabela 4.9 — Análise EDS de tijolo 4b em oxicombustão.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

VD	Vacuum degassing (desgaseificação a vácuo)
VOD	Vacuum oxygen decarburization (descarburização de oxigênio a vácuo)
NBR	Norma Brasileira de Referência
Hc	Entalpia de combustão
OEC	Oxygen enhanced combustion (combustão enriquecida de oxigênio)
Q	Quantidade de calor
DOC	Dilute oxygen combustion (combustão de oxigênio diluído)
CLP	Controlador lógico programável
IHM	Interface homem-máquina
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRX	Difração de raio X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Microsonda
LD/BOF	Fornos a oxigênio
RD	Redução direta
EOF	Energy optimizing furnace (forno de otimização de energia)
RF	Redução-fusão
NOx	Óxido de nitrogênio
FEA	Forno elétrico a arco
Oxicombustão	Combustão assistida com oxigênio puro
Combustão convencional	Combustão assistida com ar

RESUMO

A indústria siderúrgica busca continuamente por melhorias voltadas ao desempenho de materiais refratários, economia de combustível, desenvolvimento de eficiência energética e uso de combustíveis alternativos como forma de reduzir seus custos de produção e melhorar sua competitividade no mercado global. Nesse sentido, a tecnologia de oxidação apresenta vantagens importantes sobre a combustão convencional, especialmente nas reduções do consumo de combustível e emissões gasosas. Entretanto, antes de seu uso na indústria siderúrgica, é essencial saber se a alteração do sistema de queima pode levar a um aumento no desgaste dos refratários óxido-carbono. No presente trabalho, quatro tipos de tijolos de MgO-C foram queimados em duas condições de combustão em forno semi-industrial simulando o aquecimento de uma panela de aço, sendo estas oxi-combustível e ar-combustível. Os sistemas de combustão foram avaliados quanto ao consumo de combustível e emissão de gases poluentes. Já os tijolos queimados foram analisados por perda de massa e espessura da camada descarbonizada, além de fases e microestrutura formadas nesta camada. Os resultados mostram uma expressiva economia de aproximadamente 45% de combustível com o uso da tecnologia de oxidação. Da mesma forma, as emissões de CO₂ diminuíram proporcionalmente ao combustível não queimado. Observaram-se poucas diferenças nas propriedades dos tijolos queimados nos dois sistemas, que podem ser melhor explicadas pelas diferenças intrínsecas das amostras. O tijolo com 12% de carbono e antioxidante Al apresentou a maior resistência à oxidação entre todos os investigados. Os fatores mais importantes para o uso do sistema oxi-combustível são a implementação de um sistema de controle adequado e o uso de equipamentos próprios para o uso de O₂. A seleção correta das propriedades microestruturais refratárias, incluindo a utilização de aditivos antioxidantes, também influencia positivamente na performance dos tijolos.

Palavras-chave: refratários de MgO-C, oxi-combustível, oxidação, combustão, aquecimento de panela de aço.

ABSTRACT

Steel industry continuously seeks improvements in the performance of refractory materials, fuel savings, energy efficiency developments and the use of alternate fuels, as a way of reducing production costs and improving its competitiveness, which is very important in a market characterized by global competition. In this way, the oxycombustion technology has important advantages over conventional combustion, such as the reduction of fuel consumption and gaseous emissions. However, before its use in the steel industry, it is essential to know if the alteration of the firing system can lead to an increase in the wear of the oxide-carbon refractories. In the present work, four types of MgO-C bricks were fired under oxy-fuel and air-fuel conditions in a semi-industrial furnace, simulating the heating of a steel ladle. The combustion systems were evaluated in fuel consumption and gas emissions. The fired bricks were evaluated for weight loss, thickness of the decarbonized layer, and phases and microstructure formed in this layer. The results show an expressive fuel saving when use the oxy-combustion technology, approximately 45% of fuel was economized. At the same way, the CO₂ emissions were decrease proportionally to the unburned fuel. There were few differences in the properties of the bricks fired in the two systems, that can best be explained by the intrinsic differences of the samples. The brick with 12% carbon and Al antioxidant showed the highest oxidation resistance among all investigated. The most important factor for the use of the oxy-fuel system is to implement the appropriate control system and the use of equipment suitable for the use of O₂. The correct selection of refractory microstructural properties, including the use of antioxidant additives, also positively influences the performance of the bricks.

Keywords: MgO-C refractories, oxy-fuel, oxycombustion, combustion, steel ladle heating.

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica mundial vive uma fase de intensa transformação, caracterizada pela competição global, maturidade de mercado, contínua busca por redução de emissões atmosféricas, melhorias no desempenho de materiais refratários, economia de combustível e uso de combustíveis alternativos, como forma de reduzir custos de produção e melhorar sua competitividade.

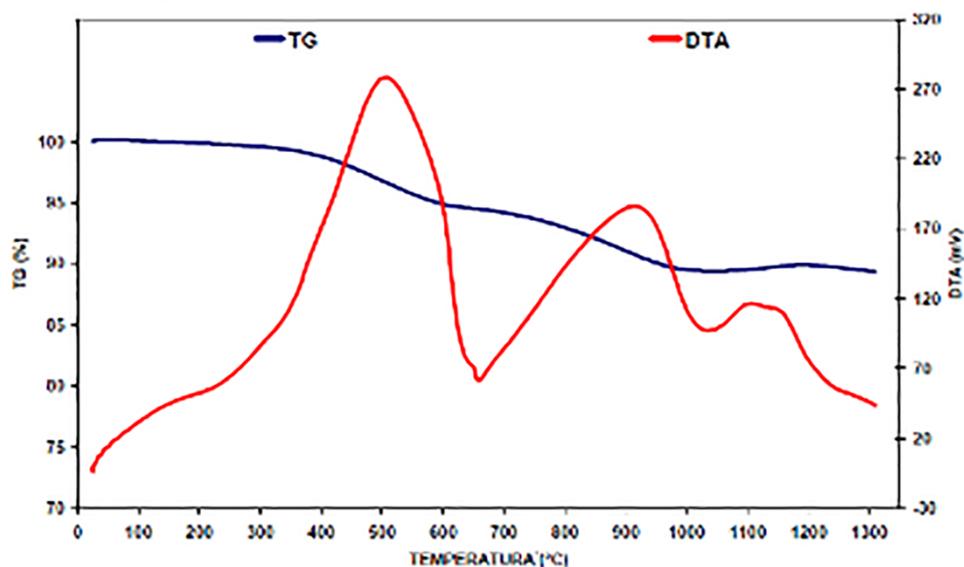
O uso de tecnologias de combustão enriquecida com oxigênio ou assistida por oxigênio puro (oxi-combustível) é muito atraente para obter uma redução no consumo de combustível, melhorar a eficiência energética e reduzir emissões atmosféricas. No entanto, o desgaste de refratários óxido-carbono seguido de danos mecânicos e térmicos também deve ser considerado tanto para oxicomustão como para combustão convencional.

Antes de serem colocados em operação, os refratários devem ser aquecidos em etapa que causa oxidação, perdendo parte do carbono e da resina fenólica. O processo pode levar a uma diminuição da resistência à corrosão e a um desgaste considerável do revestimento refratário. Em um estudo de pré-aquecimento de uma panela industrial nova, cerca de 6 mm da superfície refratária foram oxidados, o que pode representar uma redução de duas corridas na produção de aço (BRAGANÇA, 2004).

A descarbonização é inevitável em materiais refratários de MgO-C, por qualquer processo de aquecimento a combustão (HU, 2018). O processo de oxidação direta do carbono ocorre em temperaturas $<1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$). A perda de carbono resulta em baixa resistência à corrosão, aumento de porosidade, ataque de escória e diminuição da resistência mecânica (MAHATO, 2016).

O comportamento do aquecimento do refratário de MgO-C ligado à resina fenólica e ao antioxidante de alumínio foi estudado por análise termogravimétrica no ar, como mostra a Figura 1.1. A amostra começa a perder massa a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma perda de massa total de 10,2%, a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à queima de carbono e à desvolatilização da resina. Os picos observados estão associados a reações exotérmicas, sendo a primeira ocorrência em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a última, atribuída à oxidação de grafite, acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente, o pequeno pico exotérmico em $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, tipicamente da cristalização de fases, correlaciona-se com um leve ganho de massa devido à reação dos antioxidantes (TROMMER et al., 2007).

Figura 1.1 — TGA/DTA de tijolo refratário de MgO-C em ar.



(Fonte: Trommer et al., 2007)

De acordo com HASHEMI et al. (2006), no processo de oxidação a taxa de perda de massa é alta no início e diminui gradualmente devido à formação da camada descarbonizada. No estudo, os autores mostram que tijolos com maior teor de grafite tinham maior perda de massa, mas uma menor espessura da camada descarbonizada. A taxa de reação foi controlada por difusão de oxigênio através de material sólido e poros na camada descarbonizada (GHOSH, 2000; SADRNEHAAD, 2007). Já a oxidação do revestimento refratário a MgO-C mostrou forte dependência da temperatura, mantendo a temperatura e o tempo (VOLKOVA, 2008; TEMLVANTSEV, 2010).

A oxicombustão é uma tecnologia favorável para economia de combustível e solução de diversos problemas ambientais por resultar na redução de emissões de CO₂ e NO_x, e muitos trabalhos publicados nesta área documentam sua importância (SCHEFFKNECHT, 2011; OLIVEIRA, 2014; REDECKER, 2016). Em vez do ar usado na combustão convencional, a oxicombustão utiliza oxigênio de alta pureza (> 95%). A emissividade da chama, a transferência de calor, a atmosfera de combustão e as emissões de gases são também diferentes em comparação à combustão convencional com ar (SCHEFFKNECHT, 2011). Dependendo das condições de base, as principais vantagens do oxi-combustível em comparação à combustão do ar-combustível são: (1) até 60% de economia de combustível; (2) possibilidade de substituição de combustível por alternativas de menor valor; (3) redução de até 90% de NO_x; (4) cerca de 80% menos volume de gás de combustão; e (5) capital mais baixo para tratamento de gases de combustão (RASHAD, 2013).

A principal preocupação das usinas siderúrgicas e de outras empresas industriais que utilizam refratários de óxido-carbono é o que aconteceria com esses refratários, em termos de descarbonização, ao substituir-se a combustão a ar, convencional, por um sistema de oxicomustão. Embora previamente notificado na literatura (GODARD et al., 1997; MOCH et al., 2008), o problema implica a necessidade de investigação do comportamento dos refratários. Sendo assim, o presente trabalho, avalia a influência da atmosfera de queima, oxicomustão e combustão convencional, no aquecimento dos tijolos de MgO-C até 1200 °C em escala semi-industrial. Além disso, consideram-se o consumo de combustível, as emissões de gases de combustão e o efeito do sistema de combustão em tijolos de diferentes composições químicas, teor de carbono e porosidade. Ainda, o efeito da posição dos tijolos em relação à chama do forno também foi investigado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Esta dissertação teve como objetivo estudar os principais fatores que desgastam quimicamente o revestimento refratário magnesiano, visando à comparação de desempenho quando submetido ao aquecimento por oxicombustão e combustão a ar. Simulou-se uma curva de queima típica de panela de aciaria, considerando-se quatro tipos de tijolos MgO-C com diferentes propriedades.

1.1.2 Objetivos específicos

Buscando contemplar o objetivo geral anteriormente descrito, definem-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência energética, o consumo de combustível e emissão de CO₂ de cada sistema de combustão;
- Identificar as diferenças de cada sistema de combustão e sua relação quanto ao aquecimento dos tijolos;
- Avaliar a perda de massa de cada tijolo e a espessura da camada descarbonizada de cada tijolo, após o aquecimento;
- Identificar as fases mineralógicas da região descarbonizada dos tijolos após a queima;
- Analisar a microestrutura e a morfologia da camada oxidada das amostras após a queima;
- Concluir sobre o melhor sistema de combustão e sua relação com as propriedades dos tijolos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRINCIPAIS ROTAS DA PRODUÇÃO DE AÇO

As principais rotas da produção de aço serão apresentadas resumidamente com o objetivo de inserir o leitor no cenário onde os processos estudados por este trabalho são executados.

De modo geral, a rota de produção de aço pode ser classificada em dois tipos de usinas siderúrgicas de acordo com sua estrutura de produção: usinas integradas e semi-integradas. As usinas integradas utilizam coque ou carvão vegetal e minério de ferro, possuem três etapas básicas (redução, refino e laminação), usam fornos a oxigênio (LD/BOF), participam de todo o processo produtivo e são responsáveis por cerca de 74% da produção mundial de aço (CARVALHO et al., 2016). As usinas semi-integradas, também chamadas de *mini mills*, operam em duas fases (refino e laminação) e usam normalmente sucata, ferro gusa e ferro esponja como matéria-prima. Estes materiais são fundidos em fornos elétricos a arco (ROSSI, 2014).

2.1.1 Usinas integradas

O processo inicia-se em um reator metalúrgico chamado alto-forno. A carga, composta por minério de ferro, coque ou carvão vegetal e fundentes, é abastecida pelo topo do reator e, ao descer, reage com os gases ascendentes que são injetados pela base do equipamento. Ar, gás natural e finos de carvão, que servem de combustíveis auxiliares, são injetados pelas “ventaneiras” na parte inferior do alto forno a fim de gaseificar o coque formando monóxido de carbono (gás redutor) e produz grande quantidade de calor. Os gases que sobem em direção ao topo do alto-forno em contracorrente à carga que está descendo proporcionam a redução e fusão do minério de ferro, produzindo ferro-gusa líquido e escória sobrenadante. Ambos ficam depositados no cadinho, logo abaixo das “ventaneiras”. O ferro-gusa líquido e a escória são retirados por diferentes bicas de vazamento para que o metal seja separado da escória e possa então ser transportado por carros torpedo até a aciaria, onde passará por um processo de refino em convertedores a oxigênio (LD/BOF) e se transforma em aço. Estes convertedores usam como matéria-prima primariamente ferro-gusa líquido, sucata sólida e fundentes. Oxigênio é injetado através de lanças refrigeradas para fundir a carga, ajustar a temperatura e a composição química do

aço. Em seguida o aço produzido pelo convertedor a oxigênio é vertido em painéis siderúrgicas que devem estar aquecidas a altas temperaturas para receber o metal líquido e transporta-lo até o lingotamento contínuo, onde será solidificado em tarugos ou placas. A principal vantagem do processo são os altos índices de produtividade e a possibilidade de fabricação de diversos tipos de aço (ABM, 2013).

2.1.2 Usinas semi-integradas

As usinas semi-integradas possuem um ciclo de produção mais curto que as usinas integradas, pois não realizam os processos de coqueificação, sinterização e produção de ferro gusa via alto-forno, e operam basicamente em duas fases do processo siderúrgico: refino e laminação. A produção de aço em uma aciaria semi-integrada segue as seguintes etapas (BRUCH, 2012):

1. **Refino primário:** fusão, acerto de composição química sob condições oxidantes, adição de elementos de liga (ferroligas) e ajuste da temperatura de vazamento;
2. **Refino secundário:** acerto da composição química sob condições redutoras e ajuste da temperatura de vazamento;
3. **Lingotamento do aço:** solidificação do aço em produto semi-acabado.

O processo inicia-se com o abastecimento do cestão em diferentes camadas, de acordo com a densidade da sucata, ferro gusa sólido e fundentes, para carregamento do forno elétrico #FEA. Após o carregamento do reator metalúrgico (FEA), a abóboda do forno é fechada. O processo de fusão da sucata é iniciado com a formação de um arco elétrico entre a carga metálica e os eletrodos, responsáveis também por manter o banho em temperaturas elevadas. O processo pode ser assistido pela injeção de oxigênio de modo a aumentar o aporte de energia química ao sistema e acelerar a fusão. Esta etapa será concluída com o ajuste da temperatura do banho e o vazamento do metal líquido para a panela siderúrgica previamente aquecida a altas temperaturas.

A mesma panela que recebe o aço líquido será o novo reator no refino secundário, ou forno panela. Nesta etapa são realizadas operações de ajuste térmicos da corrida, composição química, homogeneização do banho através da injeção de gases inertes e operação a vácuo para retirada de gases em solução no banho metálico (ROSSI, 2014). No caso de aços especiais utilizam-se diferentes

equipamentos: forno panela, desgaseificador a vácuo tipo VD e, dependendo da qualidade do aço, também o VOD.

O aço é solidificado por lingotamento contínuo, onde é vertido de forma controlada através em um molde com dimensões próximas à desejada. Dependendo do formato do molde, pode ter a forma de tarugos, blocos, placas ou pré-formas.

2.2 REFRATÁRIOS UTILIZADOS EM PANELAS SIDERÚRGICAS

O processo siderúrgico envolve temperaturas muito altas (> 1580 °C), e uma pré-condição para obtenção do aço foi o desenvolvimento de uma camada cerâmica refratária capaz de resistir a ambientes hostis sob solicitações diversas, tais como altas temperaturas, altas cargas mecânicas, oscilações de temperaturas, abrasão, erosão, corrosão, impacto e outros. Tratam-se de materiais multicomponentes, polifásicos, policristalinos e estáveis volumetricamente que são chamados de revestimentos refratários.

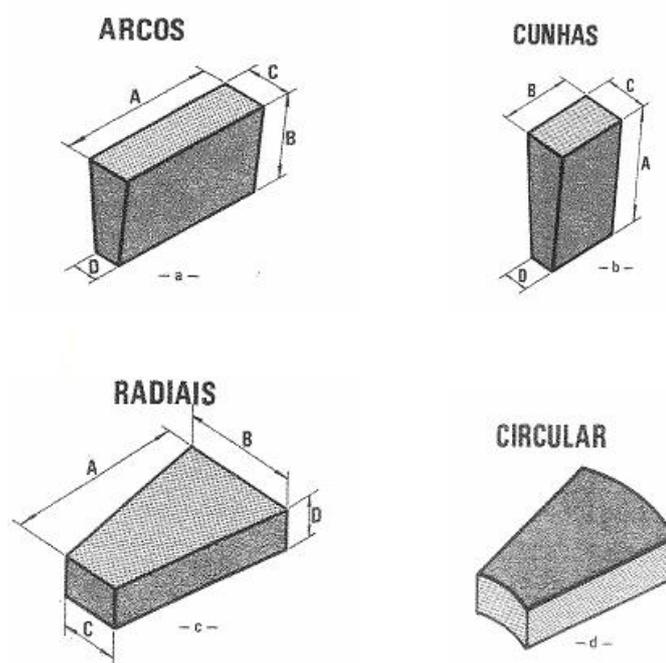
Estes materiais possuem um papel fundamental como habilitador em diversos processos industriais, em especial a produção de aço. Seu principal uso é o revestimento de equipamentos como fornos e panelas siderúrgicas de forma a isolar termicamente o metal líquido de sua estrutura metálica, mantendo assim a energia térmica necessária ao processo e a integridade do próprio equipamento (LILGE, 2012).

A partir dos anos 1980, os revestimentos refratários, mais especificamente de panelas de aciaria, têm sido alvo de constantes estudos com o intuito de aumentar a sua vida útil e, conseqüentemente, melhorar o desempenho da campanha. Antes deste período as panelas não possuíam grande notoriedade, uma vez que eram concebidas apenas para o transporte do metal líquido na aciaria. Porém, com a crescente demanda do mercado consumidor por novos tipos de aços, principalmente de baixo teor de carbono, houve a inserção de novos processos no refino secundário para produção de aços especiais. Com isso, as panelas de aciaria elétrica passaram a ser usadas como reator móvel na metalurgia do aço (FERREIRA, 2000). Inserido nessas novas condições de processo, o revestimento refratário passou a sofrer ataques mais agressivos pela escória e metal líquido e ciclagens térmicas mais intensas, além das solicitações mecânicas inerentes ao processo de produção de aço que trouxeram um novo quadro de exigências físico-químicas ao revestimento.

Sabe-se que os processos de fraturas em refratários, assim como na grande classe dos materiais cerâmicos, são de natureza frágil e que a resistência mecânica é intimamente dependente da integridade estrutural do conjunto refratário (bom ajuste dos tijolos no interior da panela) e das propriedades microestruturas do próprio tijolo. Por tal motivo, fez-se necessário uma distribuição do revestimento para cada região da panela de modo a adequar as propriedades do material utilizado com as solicitações exigidas, uma vez que alguns refratários apresentam melhor desempenho em função do ambiente ao qual estão expostos e devem ser escolhidos de forma a diminuir o processo de degradação do revestimento e, com isso, aumentar o desempenho global do sistema (ALMEIDA, 2016).

Hoje, os refratários usados em panelas siderúrgicas se dividem em duas classes: conformados e não conformados. Refratários não conformados são definidos de acordo com a NBR 8826:2014 como refratários que não possuem forma física nem dimensões definidas. São denominados revestimentos monolíticos e, após a sinterização, formam uma única peça estrutural. Os refratários conformados (Figura 2.1) possuem uma série de formatos padronizados pelos fabricantes, tais como radial, arco, cunha e circular. Estes dividem-se em dois tipos: tijolos de segurança (permanentes) ou tijolos de trabalho, que ficam em contato direto com metal, escória, gases (CRUZ, 2016).

Figura 2.1 — Formatos padronizados de tijolos refratários.

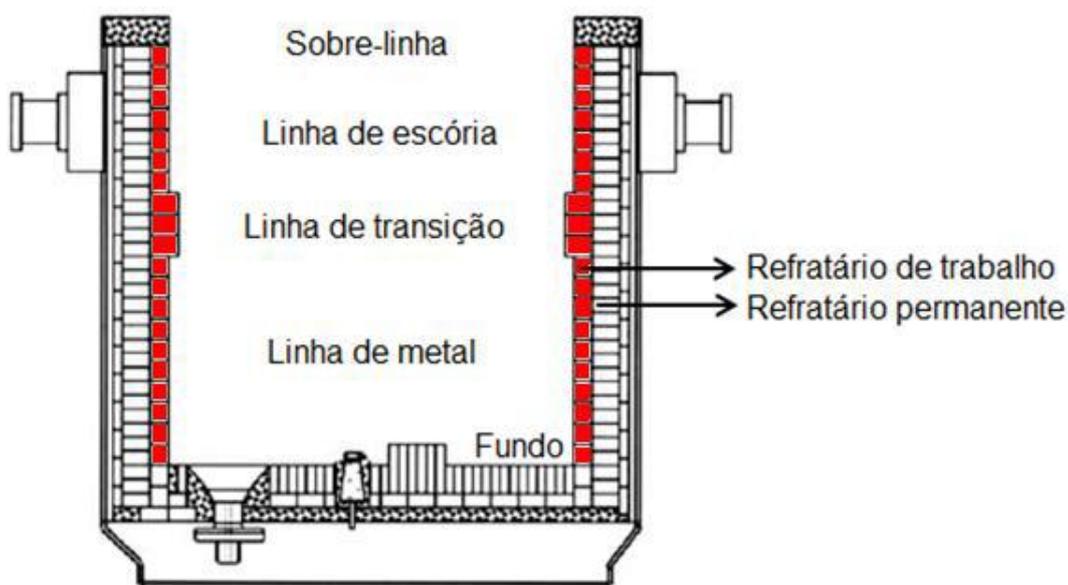


(Fonte: Seminário ABM Refratários para Siderurgia, Magnesita, 2000)

Os tijolos de segurança (permanente) têm a função de promover o isolamento térmico e proteger a carcaça metálica da panela. Em termos gerais, são empregados tijolos queimados de alta alumina nas regiões do fundo e linha de metal e aluminosos associados com básicos na linha de escória. Os refratários de trabalho, por sua vez, têm como função principal proteger o refratário permanente e são aplicados na zona de impacto (fundo da panela), na linha de metal (parede), linha de escória e região acima da linha de escória (borda livre).

Em uma panela faz-se também necessário o uso de sedes de válvulas e *plug*, utilizados o vazamento do metal da panela para o distribuidor do lingotamento contínuo e para a injeção de gases para homogeneização química e térmica, respectivamente. A Figura 2.2 mostra a distribuição dos tijolos refratários em uma panela siderúrgica.

Figura 2.2 — Desenho esquemático de uma panela siderúrgica.



(Fonte: Cruz, 2016)

Para as válvulas e *plugs*, utilizam-se concretos pré-moldados da linha alumina-cromo, alumina-MgO e alumina-espinélio, com baixo teor de cimento. No revestimento de fundo ou zona de impacto recomendam-se tijolos de alumina-C com alto teor de alumina, já que esta área deve resistir à erosão devido ao impacto do aço líquido no fundo da panela no momento do carregamento.

Na zona de linha de metal, predominam refratários básicos onde o carbono contido neles não ultrapasse 8%. Devido ao tempo de contato com o metal líquido, altas temperaturas e erosão, as condições são extremamente desfavoráveis. Em

aciarias acalmadas com silício, os refratários dolomíticos são amplamente utilizados devido ao custo e à vida útil.

O MgO-C é o revestimento mais usado na linha de escória, pois os principais mecanismos de desgaste nessa região são a corrosão química pela ação da escória, erosão em função da agitação, temperaturas elevadas, ação do arco elétrico (refino secundário), e variação da composição química da escória. Por causa disso, o material a ser usado como revestimento precisa possuir características importantes, como boa resistência à oxidação, boa resistência ao choque térmico, baixa porosidade, elevada resistência mecânica a quente, elevada resistência à corrosão e alta refratariedade.

Já os refratários usados da área de sobre-linha estão sujeitos a solicitações como descarbonização, temperaturas elevadas, variação de temperaturas e ataque da escória. O refratário mais utilizado é o mesmo da linha de escória, porém com teores de carbono mais baixos para evitar a oxidação (ANDRADE, 2009).

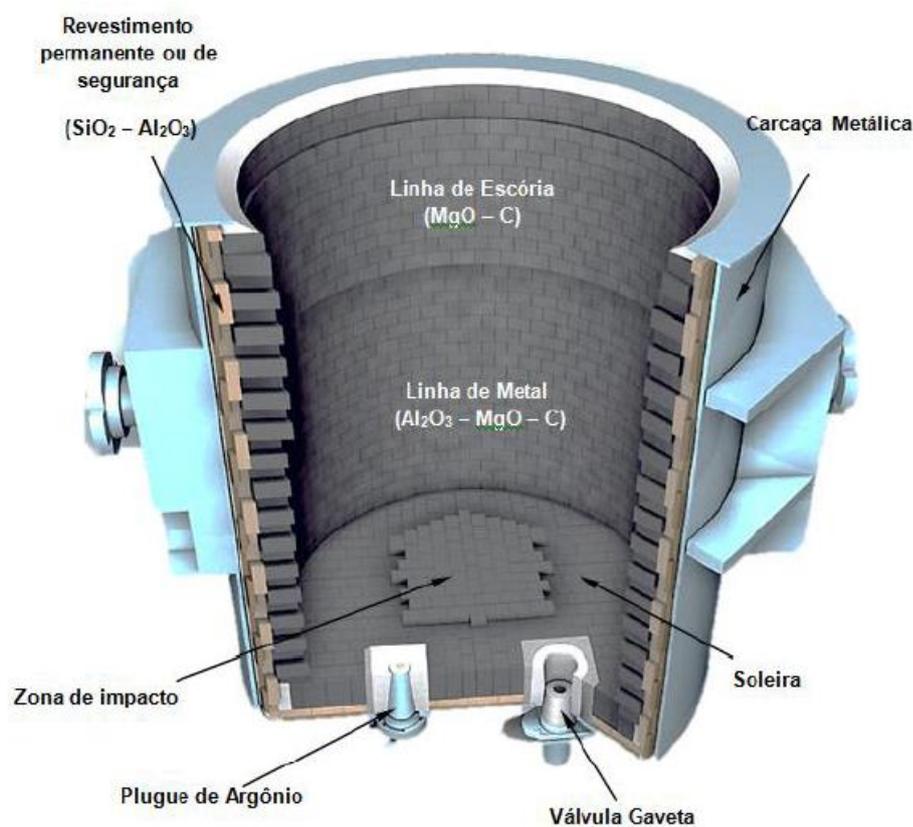
De modo a selecionar corretamente um refratário, é necessário entender os diferentes materiais, suas características e aplicações. Assim, dependendo da região da panela onde serão aplicados e do tipo de aço a ser produzido, os materiais refratários podem variar entre dolomíticos, magnésia-carbono ou aluminosos.

Os refratários dolomíticos são ideais para operações com aços acalmados ao silício com operação contínua da panela (refratários permanecem quentes) e os refratários Magnésia-carbono (MgO-C) são indicados para usinas que produzem aços acalmados ao alumínio independentemente do ciclo da panela ser ininterrupto.

Atualmente, o conjunto refratário com o melhor desempenho para ser aplicado como revestimento de trabalho em panelas de aciaria é composto por magnésia-carbono (MgO-C), aplicado como revestimento na linha de escória, e alumina-magnésia-carbono, aplicado no revestimento de trabalho da linha de metal. Existe ainda uma camada de segurança, entre o revestimento de trabalho e a carcaça metálica, que é composta por refratários aluminosos $Al_2O_3-SiO_2$.

As panelas apresentam um formato cônico com dimensões que variam conforme sua capacidade de aço líquido. Como exemplo é mostrado uma panela de dimensões 3,5 m de altura, 2,5 m de diâmetro superior e 2 m de diâmetro inferior (Figura 2.3).

Figura 2.3 — Representação esquemática do revestimento refratário MC e AMC de uma panela de aciaria.



(Fonte: Almeida, 2016)

Ao final da campanha refratária de uma panela siderúrgica é realizada a retirada total do revestimento e são recolocados novos tijolos para a panela voltar ao processo. Cerca de 90 toneladas de material refratário são necessárias para revestir uma panela de 22 toneladas de capacidade. A quantidade de sucata refratária gerada varia com a espessura do revestimento adotada pela siderúrgica e o perfil de desgaste do seu processo. Somando reparos parciais e totais, cerca 40 toneladas de resíduos refratários acumulados por panela demolida é gerado, em média. Segundo Almeida (2016):

Uma aciaria de usina integrada de grande porte possui em torno de 20 panelas operando no ciclo produtivo e pode chegar a gerar cerca de 6.400 toneladas de sucata refratária de panela de aciaria por ano, valor que representa 58% da sua produção de sucata total por ano.

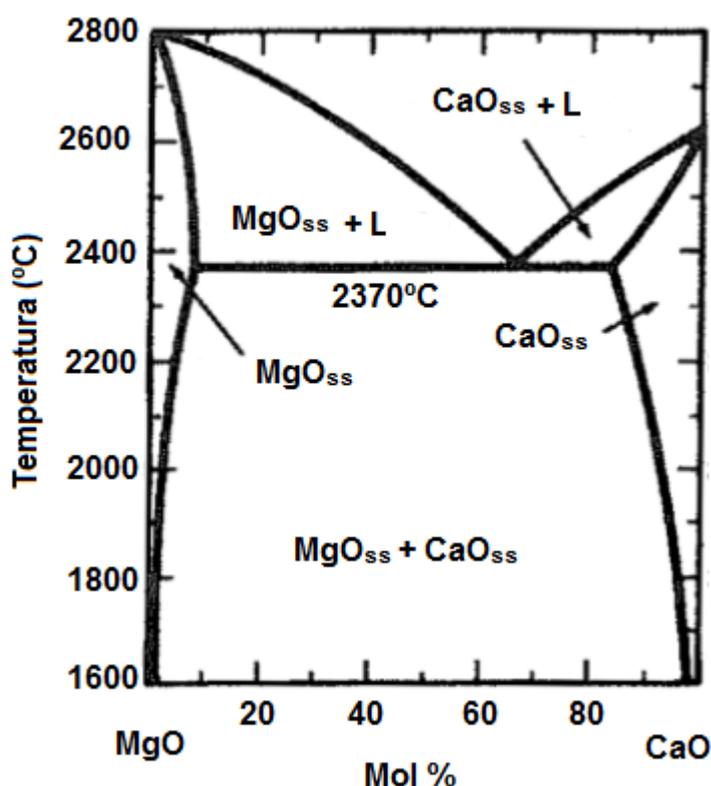
2.2.1 Refratários dolomíticos

Conforme classificação da *Refractories Handbook* (1998), dolomitas são carbonatos duplos de magnésio e cálcio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que se decompõem ao serem

aquecidos, liberando CO_2 e formando óxidos de MgO e CaO quando atingem temperaturas próximas a 700 °C e 900 °C, respectivamente.

Com composição aproximada de 60% CaO e 40% MgO, os tijolos dolomíticos são frequentemente usados como revestimento em aciarias semi-integradas com aços acalmados ao silício, pois apresentam alta refratariedade, grande custo-benefício, alta compatibilidade com as escórias básicas utilizadas e alta resistência ao choque térmico. Sua alta refratariedade se deve pelo fato do óxido duplo (CaO-MgO) apresentar temperatura de fusão acima de 2300 °C, sendo que, em temperaturas mais baixas que esta, ainda é possível se obter uma significativa solução sólida de CaO com MgO ou MgO com CaO, como pode ser visto na Figura 2.4.

Figura 2.4 — Diagrama binário CaO-MgO.



(Fonte: Cruz, 2016)

Os tijolos de dolomita oferecem um bom equilíbrio entre baixo custo e boa refratariedade para usos adequados. Eles também apresentam boas características metalúrgicas e são basicamente utilizados na indústria siderúrgica e cimenteira. Sua aplicação fora delas é relativamente reduzida. São especialmente usados em reparações de soleira de fornos elétricos a arco. Também são usados com frequência em revestimento de trabalho das paredes de painéis de usinas de aços (CRUZ, 2016).

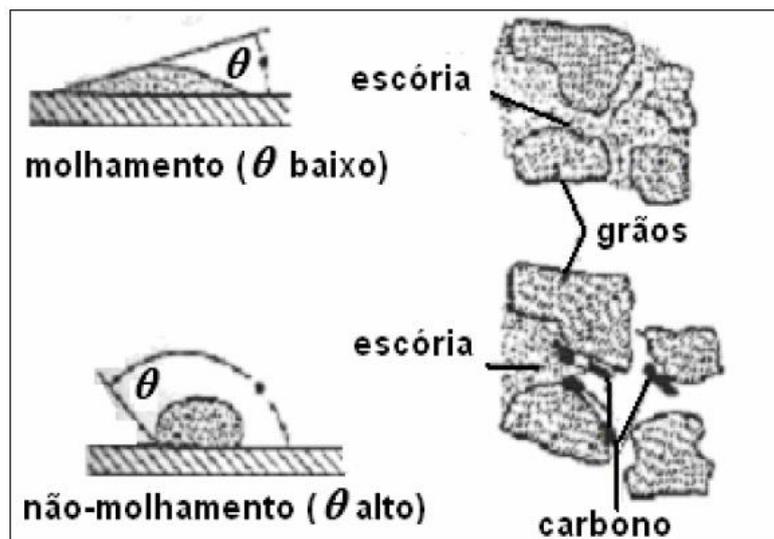
Refratários dolomíticos possuem boa resistência a escórias básicas devido à cal livre presente em sua composição. Em contato com escórias pouco saturadas de cal, uma densa camada de cal recristalizada e silicada de cálcio forma-se na face quente do tijolo, dificultando a penetração da escória e conseqüentemente retardando o desgaste do material refratário. Contudo, escórias pobres em cal e ricas em óxidos R_2O_3 podem ser bastante agressivas devido à formação de aluminatos de cálcio e/ou ferritas com ponto de fusão significativamente baixo, menor que 1600 °C (BRAGANÇA II, 2012).

Quando em estoque ou em longos períodos de forno fora de operação, os revestimentos dolomíticos também apresentam tendência à deterioração em função das reações entre a umidade do ar, impurezas do tijolo e a cal livre contida nele. A expansão volumétrica, devido à reação de hidratação (formação de $Ca(OH)_2$), limita a vida útil, já que ocorre a quebra de grãos e o trincamento da matriz.

Outro fator de degradação de materiais dolomíticos é a penetração profunda da escória. Para isso adiciona-se carbono ao material refratário a fim de diminuir a molhabilidade da mesma (Figura 2.5). O resultado é um bloqueio físico dos poros do material refratário ao reagir o carbono com escórias ferrosas, diminuindo o Fe_2O_3 presente a FeO ou a ferro metálico, os quais não são corrosivos ao MgO e CaO . A impregnação com alcatrão também melhora a resistência a escórias, *spalling* e hidratação.

Materiais dolomíticos sinterizados possuem custo elevado, mas são capazes de competir com refratários de magnésia, pois estão menos sujeitos à hidratação do que os não sinterizados (ANDRADE, 2009).

Figura 2.5 — Molhamento dos refratários com a sem carbono em sua composição química.



(Fonte: Andrade, 2009)

De maneira geral, os materiais dolomíticos podem ser subdivididos pelo processo de fabricação: sinterizados em altas temperaturas ou apenas queimados. Propriedades apresentadas pelos materiais dolomíticos sinterizados a altas temperaturas são elevada resistência à compressão, estabilidade dimensional e alta refratariedade. Propriedades apresentadas pelos materiais dolomíticos queimados são baixa resistência à compressão e maior sensibilidade a óxidos de ferro. A composição química característica dos materiais dolomíticos e mais algumas propriedades são mostradas na Figura 2.6.

Figura 2.6 — Composição química característica de refratários dolomíticos.

Composição química	(%)
CaO	57
MgO	41
SiO ₂	0,7
Al ₂ O ₃	0,5
Fe ₂ O ₃	0,80
Fase líquida presente a 1600°C	2-3
Propriedades físicas	
Densidade	3,25 g/cm ³
Porosidade aberta	4%
Resistência à hidratação (ASTM C-492)	< 5%

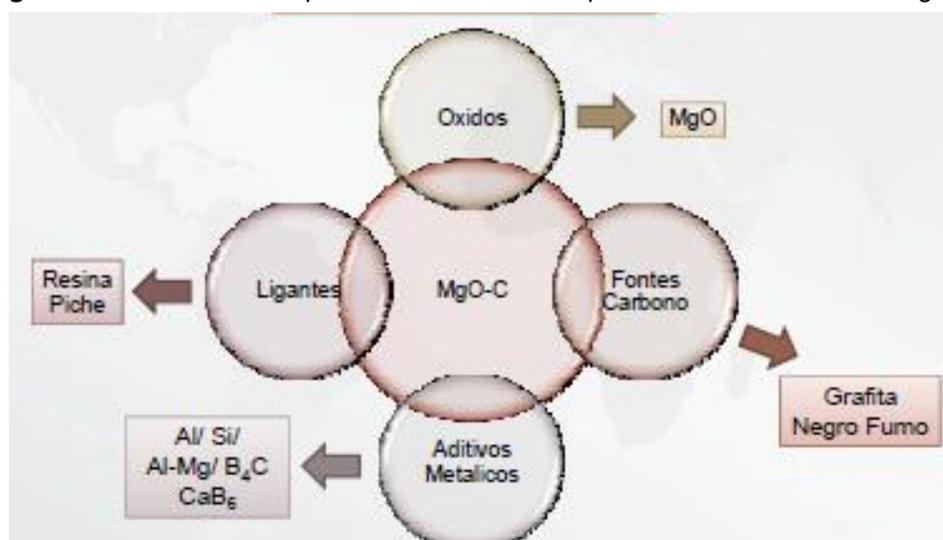
(Fonte: Andrade, 2009)

2.2.2 Refratários magnesianos

O *Refractories Handbook* (1998) define os refratários magnesianos como sendo materiais refratários à base de MgO que possuem ponto de fusão acima de 2800 °C. São fabricados utilizando-se as seguintes matérias-primas: agregados de magnésia (sinterizados ou eletrofundidos), grafita lamelar natural, ligante orgânico (alcatrão, piche ou resina fenólica) e aditivos metálicos.

A qualidade de um tijolo-refratário vai depender de fatores que influenciam em sua concepção, tais como pureza de suas matérias-primas, qualidade de outros materiais adicionados (ligantes, carbono e aditivos antioxidantes), calcinação e processo de conformação. Tais fatos são a base da constituição da microestrutura de tijolos refratários empregados na produção do aço (BRAGANÇA, 2012), como mostra a Figura 2.7.

Figura 2.7 — Desenho esquemático sobre os componentes do refratário de MgO-C.

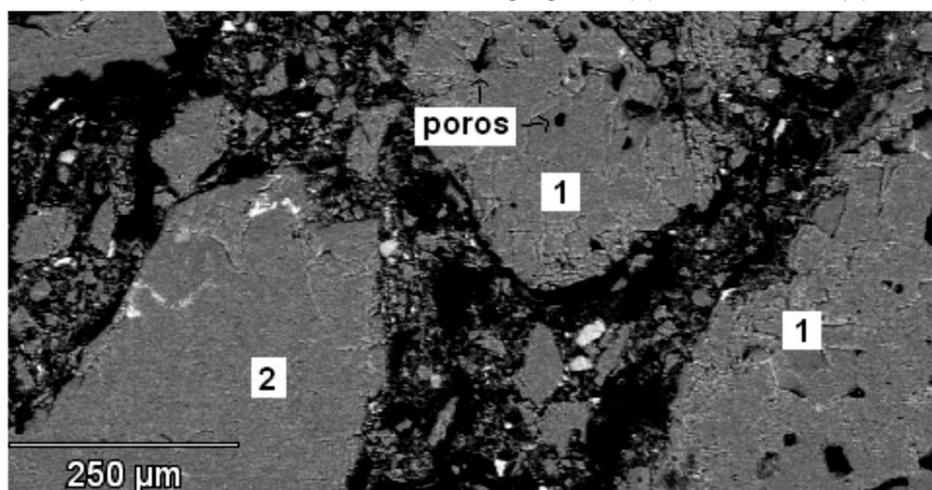


(Fonte: Lilge, 2012)

A principal matéria-prima utilizada na fabricação de refratários básicos (MgO) é obtida a partir da magnesita (MgCO_3) ou da água do mar (via MgCl_2). Esta é oferecida no mercado na forma de grãos sinterizados ou eletrofundidos. Os grãos eletrofundidos têm maior densidade, possuem maiores cristais de periclásio e menor teor de impurezas e são praticamente isentos de porosidade inter- e intragranular, fato que resulta na redução das reações químicas deste material com a escória e, conseqüentemente, aumenta o desempenho do revestimento refratário. Os tamanhos dos cristais periclásio sinterizados variam de 70 a 180 μm , já os cristais eletrofundidos variam de 450 a 900 μm .

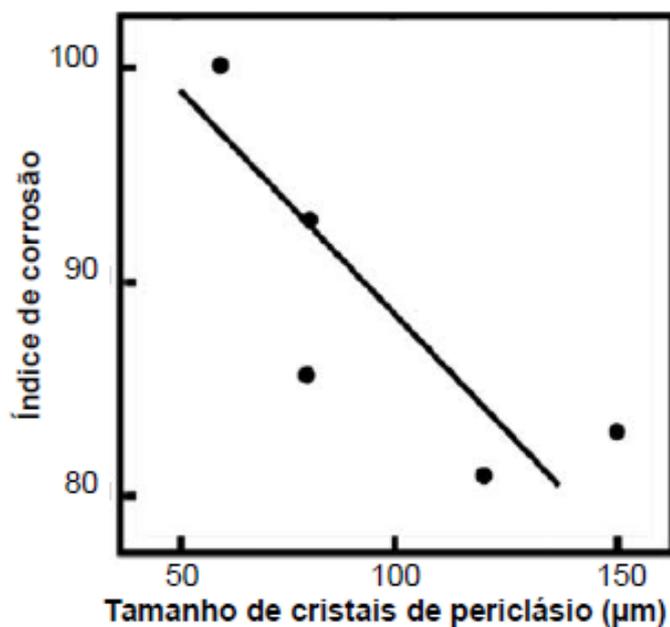
A Figura 2.8 mostra uma imagem obtida em MEV comparando as características de agregados de MgO sinterizados e eletrofundidos, onde se observa a maior porosidade inter- e intragranular dos sinterizados. A Figura 2.9 mostra efeito do tamanho de cristais de periclásio na taxa de corrosão do refratário MgO-C, que é inversamente proporcional ao tamanho dos cristais.

Figura 2.8 —Tijolo refratário in natura mostrando agregados (1) sinterizados e (2) eletrofundidos.



(Fonte: Bragança, 2012)

Figura 2.9 — Efeito do tamanho de cristais de periclásio na taxa de corrosão do refratário MgO-C.

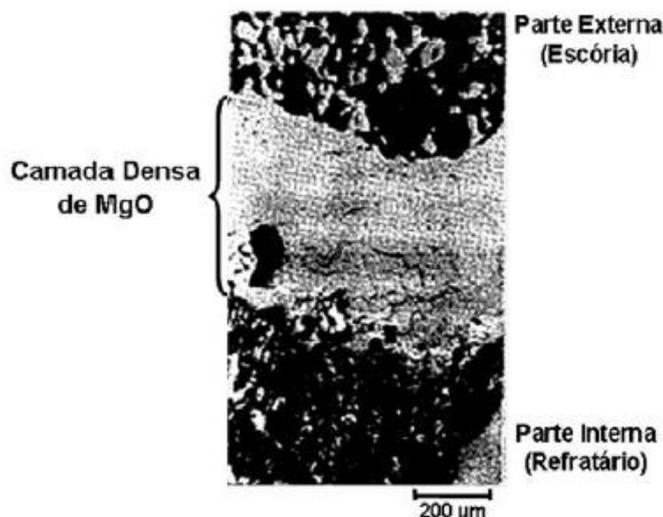


(Fonte: Leite et al., 2014)

O uso de carbono na matriz dos tijolos de MgO aumenta a resistência à penetração de escórias, pois há a diminuição da molhabilidade do tijolo pela escória e promove o aumento da condutividade térmica do tijolo aumentando a resistência ao choque térmico. Além deste benefício, o carbono faz com que aumente o ângulo de

contato entre escória e refratário, pois altera a energia superficial dos grãos de MgO, onde há a penetração de carbono por difusão. Outro efeito da presença de carbono é a formação de uma camada densa de MgO, imediatamente após a face quente do refratário, como pode ser visto na Figura 2.10 (ANDRADE 2009).

Figura 2.10 — Formação da zona densa de MgO no tijolo refratário.

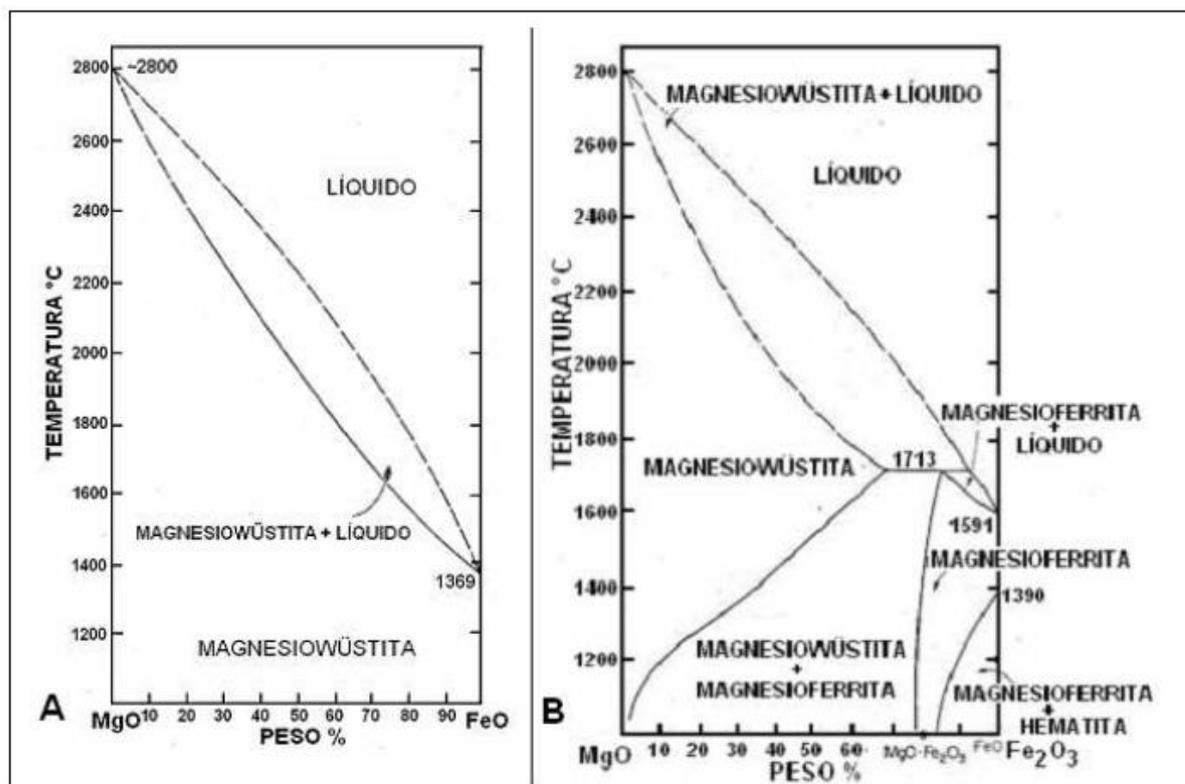


(Fonte: Leite et al., 2014)

Este ponto de redução do MgO ocorre pela combinação de potencial de oxidação e alta temperatura, onde o Mg gasoso é oxidado e condensa a partir da fase vapor. A presença de aditivos metálicos faz com que o desgaste por oxidação seja reduzido e o C seja mantido na matriz do refratário, pois esses elementos serão preferencialmente oxidados.

O MgO pode conter até 68% de Fe_2O_3 antes de formar líquido, possuindo alta capacidade de acomodar óxidos de ferro em soluções sólidas a altas temperaturas (Diagrama B da Figura 2.11, 1713 °C, ao ar) (ANDRADE, 2009).

Figura 2.11 — Diagrama de fase do sistema MgO-óxido de ferro (a) em contato com ferro metálico e (b) em contato com o ar.



(Fonte: Andrade, 2009)

Com relação ao uso de Al como antioxidante, alguns autores explicam que a oxidação deste elemento e a posterior formação de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ causará aumento de volume e fechamento parcial dos poros. Conseqüentemente, haverá uma redução de entrada de gases para o interior do tijolo, ajudando na prevenção da oxidação. Este material é comumente ligado com cálcio aluminato, formando um cálcio hexaluminato e melhorando a expansão no material. Juntamente com o espinélio, ocorre a formação de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullita), que também mostra uma expansão volumétrica.

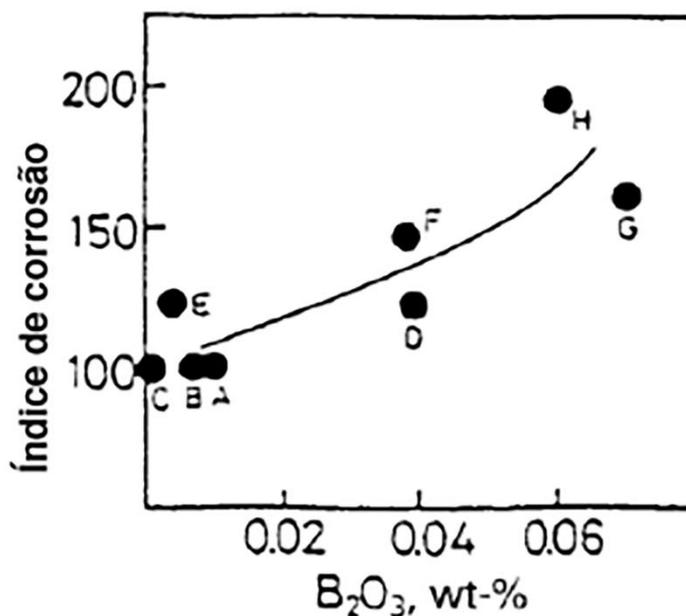
A ligação direta entre grãos (monogrãos ou cristalitos) proveria alta resistência à corrosão. No entanto, as impurezas ou adições intencionais de FexOy , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Cr_2O_3 formam as chamadas segundas fases. Tratam-se silicatos, responsáveis pelas ligações entre grãos e partículas em menores temperaturas.

Atenção especial se dá à razão CaO/SiO_2 que determina a natureza dos minerais que podem se formar. Procura-se manter a razão $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$ para a obtenção de fases mais refratárias como silicatos dicálcico e tricálcico nos agregados. Porém, fatores complexos e difíceis de prever, como a formação de soluções sólidas (silicatos de Ca, Fe, Mg) e o grau de solubilidade do CaO e FexOy nos cristalitos de

MgO, complicam essas generalizações ao alterarem a razão CaO/SiO_2 e levarem à formação de líquidos nos interstícios.

Assim, as impurezas do grão de MgO devem ser menores que 2,5% para os refratários de maior qualidade. Para aplicações em painéis para aço e BOF, devem ser $< 1\%$. A razão CaO/SiO_2 preferencialmente > 3 . O percentual total de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 deve ser tão baixo quanto possível, de até 0,1-0,2%. Preferencialmente, o óxido de boro (B_2O_3) deve permanecer em percentuais $< 0,01\%$, pois é uma das impurezas mais críticas a serem encontradas nos tijolos refratários de MgO, já que, mesmo em pequenas quantidades, quando ligados ao MgO, formam pontos de fusão abaixo de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, como mostra o gráfico da Figura 2.12.

Figura 2.12 — Efeito da presença de B_2O_3 na resistência à corrosão do refratário de MgO.



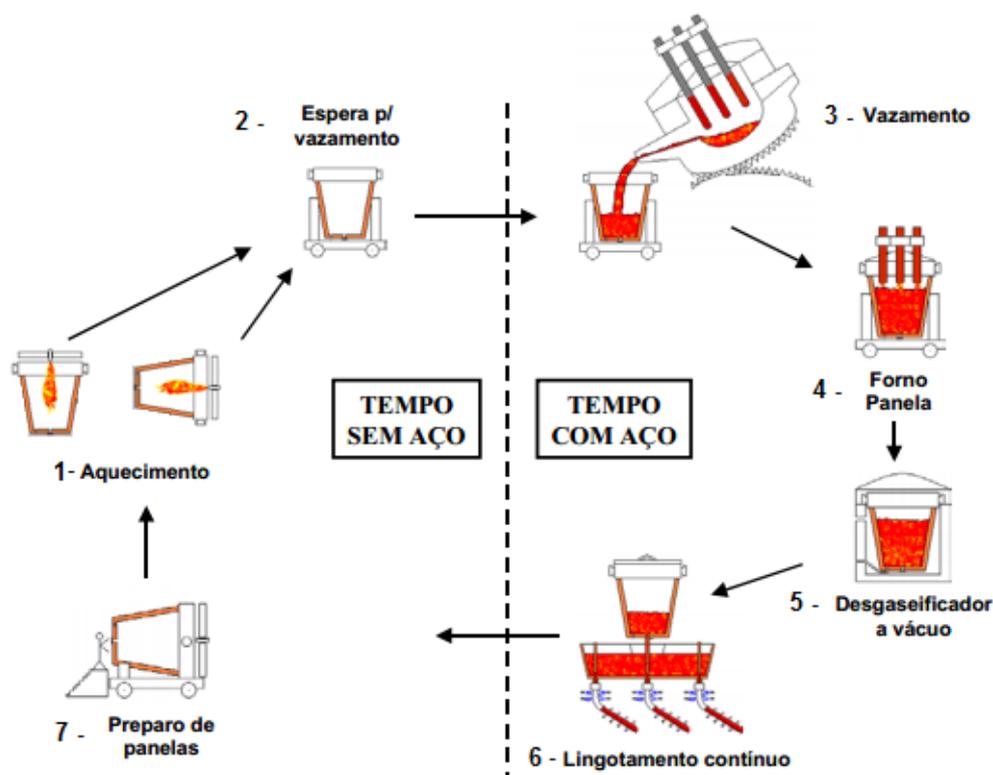
(Fonte: Zhang, 2000)

2.3 CICLO OPERACIONAL E TÉRMICO DA PAINELA EM ACIARIA ELÉTRICA

Durante o processo de fabricação do aço, o ciclo operacional e térmico de uma painela é definido como o período de tempo compreendido entre o vazamento da corrida em um revestimento previamente aquecido e o retorno desse mesmo revestimento para um novo vazamento, incluindo as fases de espera após vazamento, operação no forno painela, operação de lingotamento, limpeza, manutenção e posterior reaquecimento. Este processo pode ser dividido em dois tempos distintos, tempo sem aço e tempo com aço. O tempo com aço inicia-se com o vazamento do forno (FEA/BOF/LD) para a painela, passando pelas etapas de forno painela,

desgaseificador a vácuo e lingotamento contínuo, onde a panela é esvaziada. O tempo sem aço, por sua vez, compreende o intervalo de tempo que a panela ficará aguardando o novo vazamento do forno após o lingotamento contínuo quando passa por etapas como preparo, aquecimento e espera. A Figura 2.13 ilustra o ciclo operacional de panelas em uma Aciaria Elétrica.

Figura 2.13 — Ilustração do ciclo operacional de panela em uma Aciaria Elétrica.



(Fonte: Gerdau Riograndense, 2009)

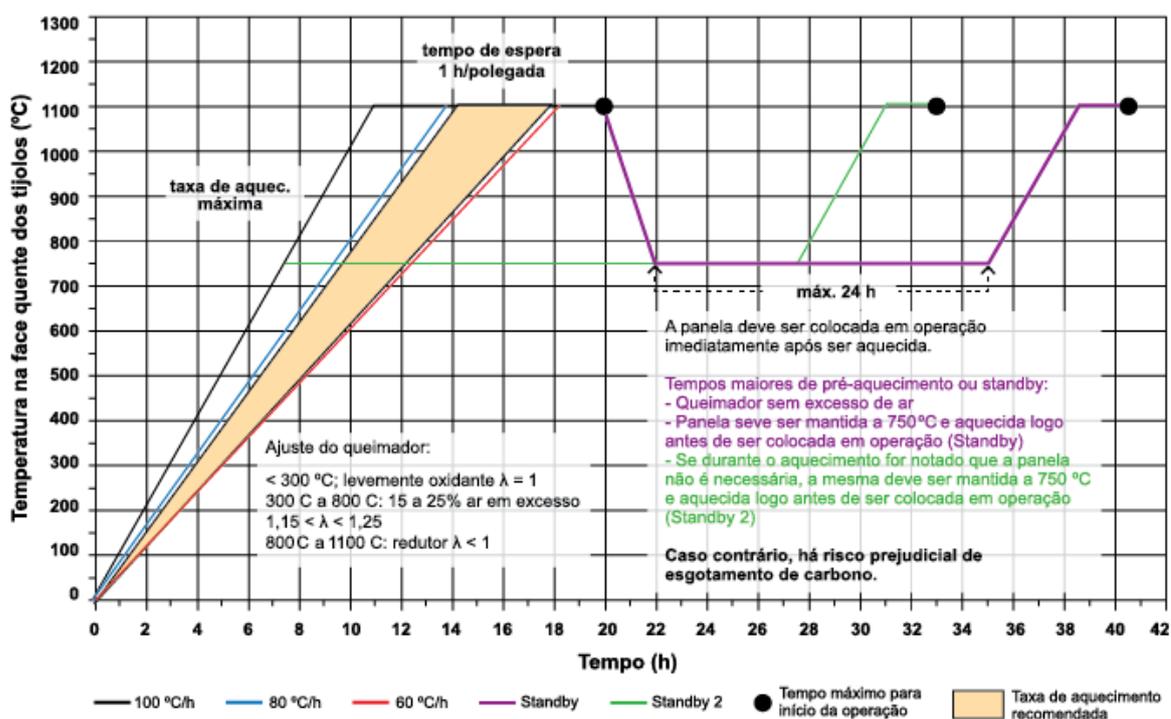
Conforme observado na Figura 2.13, o ciclo operacional está subdividido em etapas, as quais apresentam as seguintes características:

Etapa 1 – Aquecimento: o aquecimento das panelas pode ser feito na posição vertical ou horizontal. A posição horizontal é usada para panelas novas ou em ciclo de operação em uma aciaria. O aquecimento na posição vertical é indicado para panelas novas e tem por finalidade realizar o travamento dos tijolos em virtude da sua dilatação e a secagem das massas utilizadas para assentamento.

Esse aquecimento é realizado através da queima de óleo ou gás com ar ou oxigênio, e a quantidade de calor necessária para aquecer-se o revestimento refratário é uma função do calor específico do material utilizado, da temperatura da face quente desejada, da massa do revestimento e das perdas térmicas (FERREIRA, 2010).

A Figura 2.14 mostra uma curva de aquecimento característica para panelas novas contendo MgO-C, AMC, Al_2SiO_5 . A taxa de aquecimento deve ficar entre 80 °C/h e 60 °C/h até o patamar de 1100 °C, quando deve permanecer por 1 h para cada polegada de espessura do tijolo, conforme recomendação do fabricante do material refratário.

Figura 2.14 — Curva de aquecimento para panelas novas contendo MgO-C, AMC, Al_2SiO_5



(Fonte: RHI, 2018)

O gradiente térmico imposto aos revestimentos refratários durante as etapas de aquecimento e resfriamento impõe fortes efeitos de tensões termomecânicas. Manter um revestimento o maior tempo possível sem resfriar é uma condição necessária para otimizar-se o desempenho dos mesmos.

Etapa 2 – espera para vazamento: é o momento em que panela está sendo preparada para receber o metal líquido. Nesta etapa é feita a selagem da válvula de fundo de panela com areia de vedação, que tem a função impedir o contato do metal com a válvula gaveta por meio do preenchimento do canal de passagem do aço. Por entrar em um estado sem aço e sem aquecimento, a panela perde uma quantidade muito elevada de energia devido à grande quantidade de energia contida na face quente do refratário. Existem quatro formas de compensação a serem utilizadas nesse caso: (1) otimização do ciclo de operação das panelas; (2) sobreaquecimento do aço para vazamento; (3) utilização de tampa enquanto a panela está sem aço; e (4)

reutilização de aquecedores. O tempo de permanência nessa etapa do processo é bastante relevante devido às perdas térmicas da panela (FERREIRA, 2000).

Etapa 3 – vazamento: nesta etapa o metal líquido é vertido dentro da panela e adicionam-se as ligas e cales para desoxidação do banho e formação da escória. É também o momento de maior variação de temperatura na face quente do refratário, onde ocorre o contato com o metal líquido. A presença de não-conformidades durante o processo pode resfriar face quente dos refratários da panela e assim levar o tijolo à formação de trincas e desgastes acentuados quando a panela for submetida ao aço líquido. Novamente, o tempo de permanência nessa etapa do processo é bastante relevante devido às perdas térmicas do sistema (CRUZ, 2016).

Etapa 4 – forno panela: após o vazamento, segue-se para a estação de tratamento de refino secundário. Nesta etapa do processo tem-se como objetivo acertar a composição química final do aço, atingir a temperatura ideal para lingotamento, dessulfurar e remover as inclusões. A perda térmica existente entre o vazamento e operação de refino secundário deve ser recuperada no forno-panela, aumentando o consumo de energia, eletrodos e refratários.

O maior custo decorrente do aquecimento no forno-panela fica para os materiais refratários. Os revestimentos da linha de escória são os mais desgastados, e isso se deve a dois fatores, ataque do arco elétrico e reação com a escória devido às altas temperaturas. As taxas de aquecimento variam em média entre 3 e 5 °C/min, podendo chegar a 6 °C/min. Estes valores são obtidos através da variação da potência elétrica utilizada. Assim, é importante que exista um sincronismo entre forno e lingotamento para que o aço seja recebido do refino primário em condições adequadas de temperatura e composição química, de modo que o forno-panela tenha tempo suficiente para realizar as operações necessárias (BRUCH, 2012).

Etapa 5 – desgaseificador a vácuo: em aciarias de aços especiais é comum a utilização de processos entre o forno-panela e o lingotamento que possibilitem redução dos gases dissolvidos no aço líquido através de sua exposição ao vácuo. Tais processos são chamados de *vacuum degassing* (VD) ou *vacuum oxygen decarburization* (VOD) (ROSSI, 2014).

Etapa 6 – lingotamento contínuo: no lingotamento ocorre o vazamento controlado do aço pela parte inferior da panela com o objetivo de solidificar o metal

líquido. O esvaziamento da panela reduz da área de contato do aço líquido com a face quente do revestimento, fazendo com que a maior parte da parede interna fique exposta a perdas de temperatura, resfriando a panela. A perda térmica é minimizada com a utilização de tampas, gerando uma retenção de calor no interior da panela.

Para manter o revestimento sempre aquecido é necessário reduzir o tempo entre o final de lingotamento e o próximo vazamento. Terminado o lingotamento, a panela vazia começa a resfriar continuamente e assim permanece até que seja levada para limpeza, inspeção e manutenção, e enviada para vazamento ou aquecimento. Nesse período ocorrem as maiores perdas térmicas da panela, pois a mesma permanece no trole esperando a sua retirada.

As diferentes condições térmicas encontradas nas panelas devem ser compensadas via pré-aquecimento ou ajuste na temperatura de vazamento, e a melhor prática é aquela que mantém a maior estabilidade térmica da panela.

Etapas 7 – preparo de panelas: após o lingotamento, a panela é removida do trole e levada para limpeza, manutenção e inspeção, quando será removida a escória do fundo da panela e realizada a limpeza da sede de *plug* com oxigênio através de uma vara consumível. Deve-se ter cautela nesta operação, pois podem existir desgaste por abrasão e impacto acentuado nos refratários de linha de metal, escória e borda livre ou até mesmo a remoção dos tijolos, impedindo a panela de retornar ao ciclo do processo. Alternativamente, a panela é colocada em ângulo de 90° para a queda dos resíduos (FERREIRA, 2010).

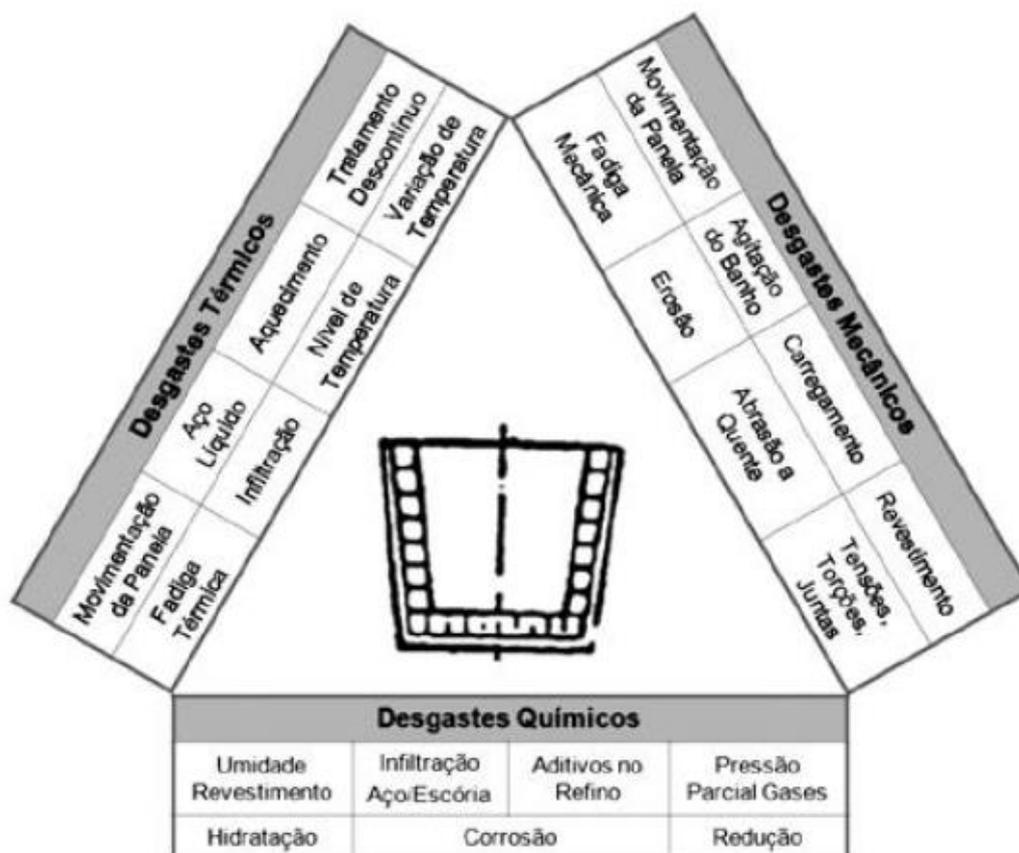
2.4 MECANISMOS DE DESGASTE DOS REFRATÁRIOS

O mecanismo de ataque aos refratários em fornos industriais é um fenômeno complexo que ocorre pela interação de diversos fatores, como solicitações químicas, térmicas e mecânicas. Em termos gerais, é possível afirmar que não existe uma atuação isolada de fatores de degradação e sim uma sinergia entre eles. As solicitações ocorrem a partir do contato direto de metais fundidos, pelo transporte de panelas para o aquecimento ou pelo lingotamento do aço. De origem térmica, citam-se gradientes térmicos, dilatação, termoclase e fluência. Outras tensões, devidas a fatores mecânicos, são abrasão/erosão, compressão, flexão e tração. Como exemplo da consequência desta sinergia ocorre o desencadeamento de eventos, onde a alta temperatura (solicitação térmica) associada à grande agitação do banho metálico

(solicitação mecânica) acelera o desgaste pela ação das escórias (solicitação química).

Desta forma, identifica-se um sistema complexo no qual os fatores serão influenciados e potencializarão as ações uns dos outros (BRAGANÇA II, 2012). A Figura 2.15 mostra a interação entre os principais mecanismos de desgaste e suas consequências.

Figura 2.15 — Mecanismos de desgaste de refratários para panelas de aço



(Fonte: Leite et al., 2014)

2.4.1 Solicitações químicas

Conforme Bragança II (2012) a corrosão química é normalmente a principal causa de destruição de refratários e, provavelmente, a componente mais difícil de ser controlada. O mecanismo de corrosão refere-se ao ataque químico ocorrido ao refratário em serviço, que envolve a oxidação do carbono e a corrosão dos agregados de MgO pela escória.

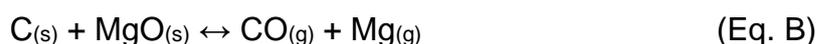
A descarbonização dos refratários MgO-C degrada as propriedades destes materiais, uma vez que gera o aumento da porosidade e deterioração da ligação entre os seus constituintes. Assim, durante a operação de uma panela de aço onde existe

o contato de escórias fundidas com o revestimento, uma penetração mais acentuada do líquido e a posterior reação com os agregados de MgO podem provocar a dissolução e dissociação dos componentes. Portanto, a durabilidade dos refratários contendo carbono, sob condições operacionais em presença de oxigênio, dependerá diretamente da eficiência no controle ou no retardamento da perda de carbono.

O mecanismo de oxidação é classificado em duas categorias, direta e indireta. A oxidação direta ocorre por via gasosa em temperaturas entre 600 °C e 700 °C, uma vez que o carbono é consumido pelo oxigênio (Eq. A).



A oxidação indireta ocorre em temperaturas acima de 700 °C, a partir da oxidação do gás Mg (g) na superfície do refratário com precipitação secundária de magnésia, resultante da interação do carbono com o oxigênio proveniente do MgO sólido (Eq. B e C).



Neste último processo tem-se o desenvolvimento da chamada camada densa de MgO (Figura 2.10). Essa proteção contribui para aumentar a resistência química por meio da redução da porosidade e do desgaste, resultando na melhoria da durabilidade do tijolo. A perda de carbono também pode ocorrer na face fria do revestimento, efeito associado a uma combinação de temperaturas relativamente baixas durante o início de operação do revestimento e de flutuações na temperatura ao longo da campanha.

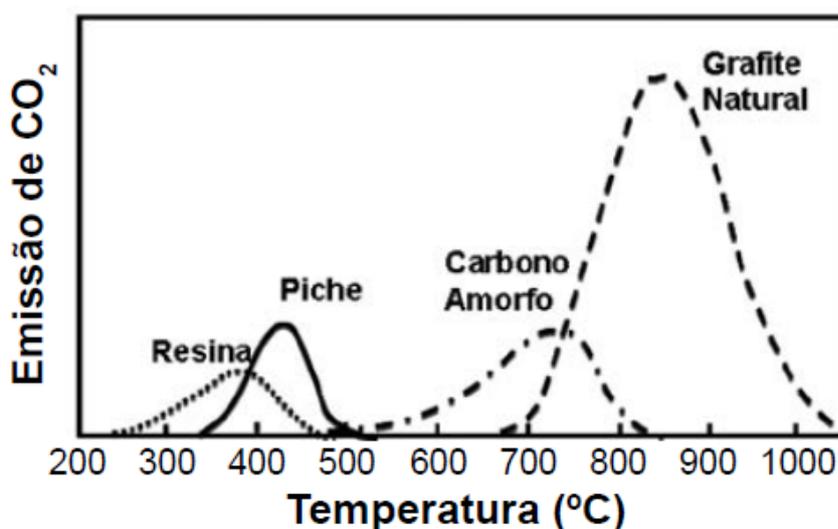
Outra forma possível de oxidação do refratário de MgO-C é via fase líquida, através de reações com componentes da escória como óxidos de ferro e manganês (Eq. D e E). Estas podem promover o consumo de carbono e a formação de gases como xFe (g,l), Mn (g,l) e monóxido de carbono.



Em termos gerais, os refratários de MgO-C para linha de escória em painéis de aço são fornecidos na forma de tijolos curados. Seu primeiro aquecimento tem

reações de carbonização dos ligantes e oxidação do carbono acompanhadas pela emissão de voláteis em diferentes temperaturas de acordo com o aditivo empregado na composição refratária. A Figura 2.16 mostra as faixas de temperaturas dessas transformações, sendo constatada a maior resistência térmica do piche em relação à resina e do grafite natural quando comparado ao carbono amorfo.

Figura 2.16 — Carbonização dos ligantes e oxidação do carbono em função da temperatura.



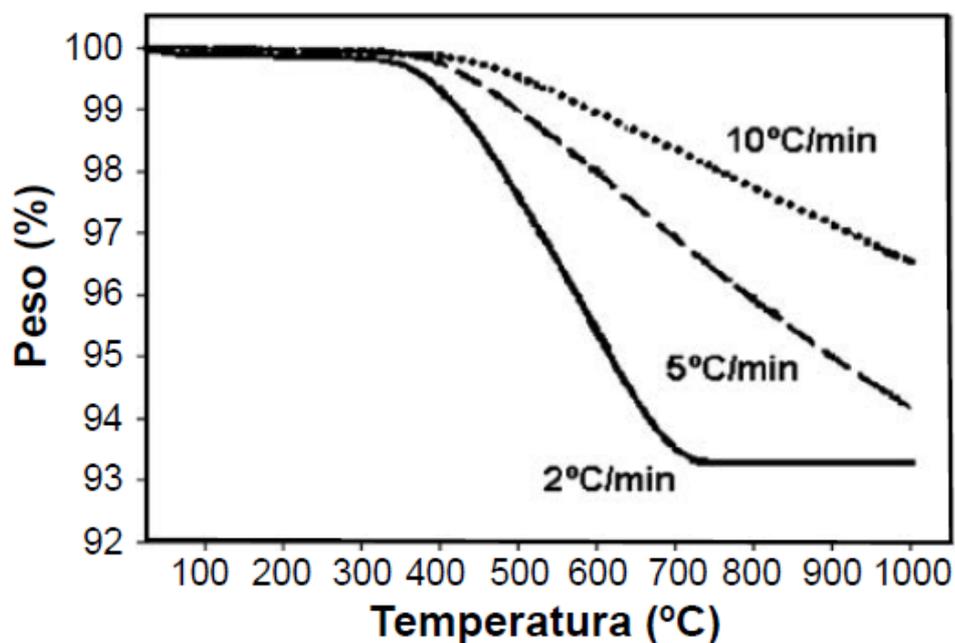
(Fonte: Leite et al., 2014)

Ligantes com baixo teor de carbono fixo após a carbonização promovem aumento na porosidade da estrutura do refratário, uma vez que os locais ocupados pelas partículas darão origem a novos vazios. No entanto, foi comprovado que o grau de oxidação pode ser reduzido a partir do controle das taxas de aquecimento, auxiliando na obtenção de menor volume de poros e, conseqüentemente, ampliando a resistência física e química do refratário. Cuidados especiais na prática de aquecimento do revestimento são importantes para manter a integridade dos refratários, e, como aquecedores industriais operam com mistura de combustível e oxigênio, é possível variar a proporção dos constituintes para equalizar a temperatura necessária e custo de operação. Também é possível aumentar a injeção de oxigênio ou realizar o pré-aquecimento do ar para promover maior poder calorífico à chama e menor gradiente térmico no revestimento (LEITE et al., 2014). Todavia, o aquecimento deve ser controlado, pois a existência de oxigênio residual excedente na combustão irá favorecer a perda de carbono.

Labadie et al. (2010) e Hocquet et al. (2007) indicaram que a velocidade de aquecimento é inversamente proporcional à taxa de oxidação (Fig. 2.17), de forma

que para maiores taxas de aquecimento haverá menor descarbonização dos tijolos de MgO-C .

Figura 2.17 — Efeito das taxas de aquecimento sobre grau de oxidação dos refratários MgO-C.

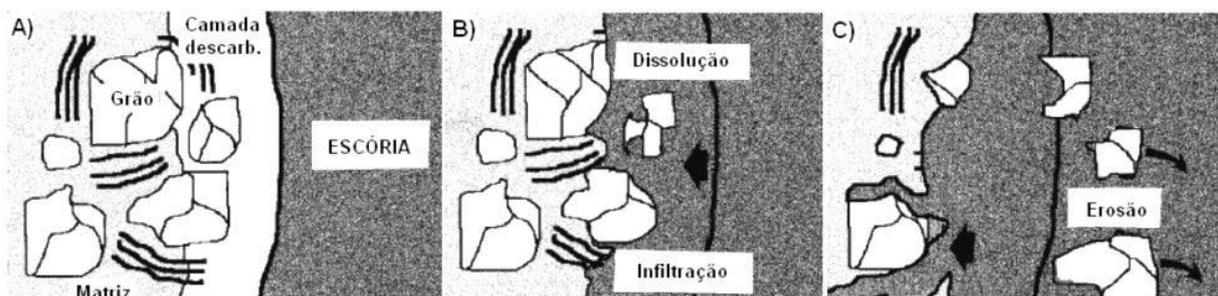


(Fonte: Leite et al., 2014)

Embora seja recomendado utilizar elevadas taxas de aquecimento, é necessário balanceá-las de acordo com as faixas de temperaturas de vaporização dos ligantes. A emissão acentuada de gases pode gerar elevada pressão interna na estrutura do refratário e aumentar a possibilidade de ocorrência de explosões e consequentes trincas na face quente do material.

A oxidação não é a única etapa de ataque químico, podendo ser considerada o primeiro de três estágios de corrosão. A mesma é caracterizada pela geração de camadas descarbonizadas com maior molhagem e formação de poros. O segundo estágio de corrosão química se dá pelo início do processo de dissolução ou difusão. É o processo químico em que o material refratário é dissolvido na escória líquida devido à penetração ou infiltração da escória na porosidade ou nas fissuras do refratário, fenômeno que causa efeitos químicos e termomecânicos no material. O terceiro e último estágio é a erosão, que retira os agregados e expõe novamente o material refratário ao ataque pelos gases e ao movimento da escória (BRAGANÇA II, 2012). A Figura 2.18 mostra esses passos de forma esquemática.

Figura 2.18 — Esquema geral do mecanismo de corrosão de refratários óxido-carbono.



(Fonte: Lee e Zhang, 1999)

Em geral, os sistemas de erosão e corrosão estão associados e são normalmente estudados em processo de corrosão. O mecanismo de corrosão é caracterizado pelo desgaste por um líquido de elevado potencial químico (corrosivo), de forma que os produtos da reação tendem ao equilíbrio termodinâmico na região de interface sólido-líquido.

Assim, nas aciarias, a corrosão na panela de aço pode ser descrita como a condição de equilíbrio entre as fases sólidas do refratário e fase líquida da escória. A escória, por sua vez, é um componente fundamental na fabricação do aço, sendo ela a responsável pela proteção contra oxidação e remoção de inclusões, ajudando a melhorar a qualidade do produto final. No entanto, as escórias são consideradas o principal agente corrosivo do refratário nos processos siderúrgicos, pois estas aceleram o desgaste do revestimento, gerando também a introdução de inclusões oxidas e não-metálicas no aço líquido (CRUZ 2016).

A taxa de corrosão é dada pelo gradiente de potencial químico (diferenças entre as composições químicas do sólido e líquido) sendo esta influenciada pela temperatura, composição na interface refratário/escória, densidade, viscosidade e difusividade dos reagentes. Com isso, as reações químicas prosseguem até que se atinja a saturação dos constituintes do refratário na escória. No caso do refratário do sistema MgO-C, escórias com baixo teor de MgO são as mais agressivas, podendo incorporar facilmente este óxido em sua composição até ser atingido o estado de saturação. No entanto, uma das formas de retardar este ataque corrosivo ao refratário consiste na adição de MgO na escória para aumentar a viscosidade e acelerar saturação da mesma. Assim, o revestimento ideal seria aquele que possui baixa

dissolução pela escória ou que permita a rápida saturação do líquido ao seu redor, pelos constituintes do refratário, levando ao equilíbrio químico local.

A concentração de saturação dos componentes do refratário no líquido é importante, mas a saturação do líquido no sólido é também desejada. Se o sólido está insaturado com pelo menos um componente do líquido, então uma reação de solução sólida pode ocorrer. Entretanto, uma vez que a saturação ocorre, precipita-se uma intercamada sólida entre o líquido e o refratário. Esse processo é indireto e controlado por difusão, no qual a difusão em estado sólido das espécies reagentes advindas do líquido através da camada limite deve também ser considerada.

A agitação do líquido, como na homogeneização de aços líquidos que propicia a agitação da escória, ou rotação de uma amostra de refratário, como em testes de corrosão em laboratório, aumenta a taxa de dissolução indireta (efetivamente pode converter a dissolução direta), reduzindo a espessura de qualquer camada limite líquida ou quebrando qualquer camada sólida.

A resistência à corrosão depende muito da qualidade do revestimento refratário. Na prática industrial é difícil manter uma condição permanente de saturação entre a escória e os constituintes do refratário, pois a cada penetração da escória, por exemplo, condiciona a uma nova composição local diferente daquela do equilíbrio e retoma o processo de corrosão. O desempenho do refratário também depende dos tratamentos metalúrgicos e ritmo de produção das aciarias, sendo que dentre os principais parâmetros de processo destacam-se a saturação e viscosidade da escória, camada descarbonizada, tamanho dos poros do refratário e a concentração dos óxidos de ferro no sistema (BRAGANÇA II, 2012).

2.4.2 Solicitações térmicas e seus mecanismos de desgaste

As altas temperaturas inerentes ao processo siderúrgico e o ciclo térmico a que os refratários são submetidos expõe este material às variações de temperatura que podem causar severos danos aos revestimentos.

A exposição dos tijolos às fontes de calor do processo industrial submete o material a um gradiente térmico, definido como um perfil da temperatura no seu interior, desde a face quente até a face fria. Tal fenômeno é responsável por gerar tensões internas compressivas no aquecimento dos tijolos e de tração no seu resfriamento, que por sua vez podem gerar danos como trincas e rupturas na face

quente do material. A extensão destes danos causados depende de uma série de fatores, tanto intrínsecos aos refratários (composição química, porosidade, resistência mecânica da matriz e agregados refratários, espessura do revestimento, dilatação diferencial dos componentes) quanto extrínsecos (ciclo térmico, encharcamento térmico do revestimento, tipo de aquecimento inicialmente realizado) (COTTA; RODRIGUES, 2014).

O fenômeno chamado de dano por choque térmico ou termoclase ocorre quando a tensão térmica gerada em um ciclo térmico é suficientemente elevada para gerar a propagação de um dano ao material refratário. Sendo assim, pode-se dizer que a tensão térmica é superior à tensão de fratura. Se a propagação de uma trinca for estável, o resultado é um corpo com trincas mais longas e a resistência vai sendo reduzida progressivamente, à medida que a severidade do choque térmico aumenta. Se a propagação da trinca é inicialmente instável e cessa quando a tensão é aliviada, o corpo terá sofrido uma mudança descontínua da resistência mecânica. A resistência ao choque térmico depende das interações entre os defeitos (nucleação de trincas) e de como eles evoluem ao longo do tempo (interação/propagação das trincas).

Esfoliação térmica (*spalling*) é o nome dado a outro fenômeno que ocorre devido a bruscas oscilações térmicas e causa perda de fragmentos ou lascas da face do tijolo devido a tensões resultantes de taxas desiguais de expansão ou contração entre as diferentes regiões do revestimento. Materiais refratários com elevada resistência à esfoliação térmica são aqueles que possuem baixa taxa de expansão térmica, alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade (CRUZ, 2016).

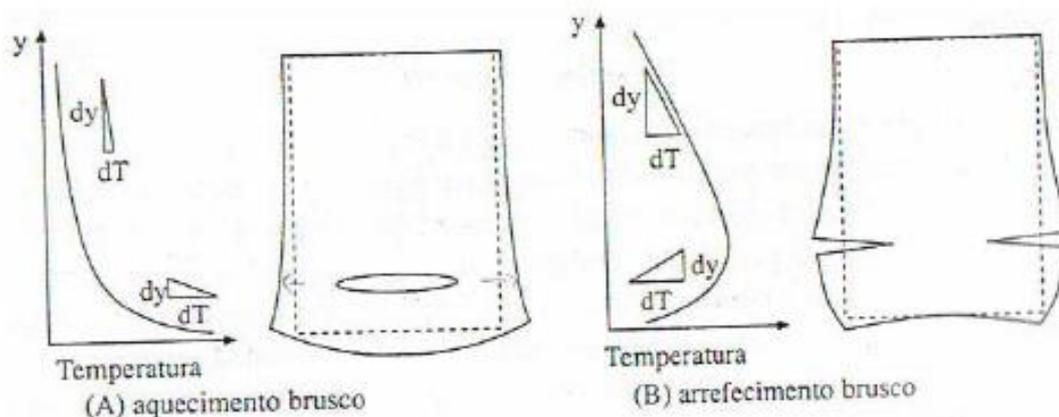
Existem alguns importantes fenômenos associados ao gradiente térmico em revestimentos refratários:

- O fenômeno de trincamento e lascamento está sempre associado a um gradiente térmico ao longo do revestimento. Assim, se o produto tem uma resistência mínima a uma dada temperatura, as trincas se desenvolverão no ponto onde essa temperatura ocorrer;
- Refratários sobreaquecidos normalmente desgastam-se mais rápido, pois somente a região junto à face quente recebe temperaturas acima da temperatura limite do material. Assim, a face trincarà e poderá lascar e expor novas superfícies aos efeitos das temperaturas elevadas e da corrosão química;

- Para o caso de tijolos de MgO-C, a presença do carbono propicia melhor transferência de calor dentro do tijolo, o que conseqüentemente pode diminuir a termoclase estrutural;
- Variações bruscas na temperatura implicarão em gradientes térmicos não uniformes, o que contribuirá na geração de fortes tensões térmicas caracterizando o fenômeno de choque térmico;
- Revestimentos mais finos apresentam menores taxas de desgaste do que os revestimentos mais espessos, pois o gradiente térmico é menor.

A Figura 2.19 ilustra as tensões em um material refratário durante o gradiente térmico não linear.

Figura 2.19 — Efeitos de aquecimentos e resfriamentos bruscos em materiais refratários.



(Fonte: Segadães, 1997)

Basicamente, a fratura de um refratário é controlada pela sua resistência à nucleação de trincas e a resistência a sua propagação depois de nucleada. A resistência ao choque térmico depende da sua condutibilidade térmica, massa específica, calor específico, expansão térmica, módulo de ruptura e módulo de Young. De forma geral, tijolos resistentes a termoclase possuem estrutura flexível e são isentos de defeitos (FERREIRA, 2010).

2.4.3 Solicitações mecânicas

Os materiais refratários possuem características frágeis, apresentando pouca deformação antes da sua ruptura dentro do regime elástico. Uma trinca gerada por choque térmico ou mecânico pode propagar-se catastróficamente devido à energia elástica armazenada. As deformações plásticas geralmente ocorrem em altas temperaturas quando líquidos são formados e tensões são aliviadas. As variáveis

importantes que afetam o comportamento do material sob carga são a composição mineralógica da fase ligante, a natureza, concentração e distribuição das fases e temperatura de queima do material. A formação das fases vítreas de baixa viscosidade leva a grande fluência. A distribuição granulométrica dos agregados, que tem relação direta com a compactação e porosidade do sistema, afetam o comportamento de fluência, com granulometrias grosseiras e baixas porosidades gerando menor fluência de maneira geral.

Em sua aplicação os materiais refratários sofrem desgastes abrasivos, pois são usados em situações em que sólidos atrimam com o refratário. Exemplos de utilização são limpeza da panela e movimento do aço. Também podem sofrer solicitações pela ação de gases em altas velocidades, como na rinsagem, e por impacto, como na carga no forno. Para resistirem as essas solicitações, os refratários precisam ser mecanicamente resistentes e bem ligados.

Os revestimentos devem suportar cargas que sejam no mínimo iguais ao peso dos revestimentos instalados sobre ele mesmo mais o peso do produto. A pressão exercida depende da altura do revestimento e da densidade do material. Daí a importância de conhecer a capacidade do refratário em suportar cargas em altas temperaturas (DUARTE, 2000),

Tendo em vista as exigências do processo siderúrgico justifica-se que a resistência mecânica seja um dos parâmetros mais usados na avaliação dos refratários. Ela pode ser medida na temperatura ambiente ou qualquer outra temperatura desde que se utilize equipamento adequado para medição. No primeiro caso, apesar de não poder ser usada diretamente para prever a performance do refratário, a resistência mecânica fornece uma ideia do grau das ligações químicas ocorridas durante o processo de fabricação. Já em altas temperaturas, indica se o material é capaz de resistir a tensões causadas por expansão térmica e cargas mecânicas. As resistências ao impacto e a abrasão na temperatura de uso dependem também da resistência mecânica a quente do refratário (CRUZ, 2016).

Na formação da microestrutura durante o seu processamento, os principais fatores que vão afetar a resistência mecânica são o coeficiente de expansão térmica e propriedades termomecânicas de fases circunvizinhas, a homogeneidade da distribuição das partículas, a fração de volume das diferentes fases, o tamanho de partícula das fases cristalinas e as transformações de fase. Portanto, a resistência

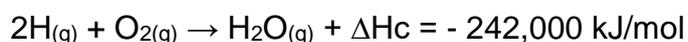
mecânica é consequência das propriedades intrínsecas das matérias-primas e da preparação dos corpos (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004).

2.5 COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO

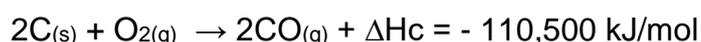
Combustão trata-se de um grupo específico de reações químicas onde oxigênio e combustíveis queimam juntos em temperaturas suficientemente altas, gerando luz e calor. Os combustíveis podem ser gasosos (gás natural, hidrogênio), líquidos (óleo, álcool, enxofre), ou sólidos (carvão, madeira). A taxa de ocorrência das reações varia de um declínio muito lento até explosões instantâneas, e tanto a cinética química quanto os processos de difusão física envolvidos controlam estes parâmetros. Cabe aos engenheiros controlarem estas reações para obter uma liberação de calor constante e adequada às condições do processo (MULLINGER; JENKINS, 2008).

Na combustão utilizada em indústrias os detalhes dos diversos estágios que ocorrem no processo de queima dos combustíveis não importam tanto quanto a obtenção de forma otimizada e controlada da máxima quantidade de calor. Seus objetivos são o maior rendimento possível da combustão e o alcance do estágio final das substâncias envolvidas antes de passarem aos gases de exaustão pela chaminé. Por outro lado, há processos que originam chamas redutoras ou oxidantes, e neste caso é necessário controlar a reação para que não haja um tipo indesejável de queima.

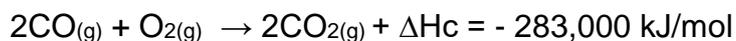
Pode-se considerar que a maioria dos combustíveis empregados na indústria é composto basicamente por hidrogênio, carbono e enxofre e, em um processo real, as reações que ocorrem com estes componentes básicos são:



Estas reações ocorrem quando há uma reação completa, ou seja, quando a quantidade de oxigênio for suficiente para a total oxidação de cada elemento combustível. No caso de haver insuficiência de oxigênio para reagir com carbono ocorre a seguinte combustão incompleta:



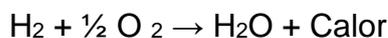
Por consequência a energia liberada é menor e, se o produto reagir novamente com oxigênio teremos:



Veja que a soma das duas reações liberariam – 393,500 kJ/mol, exatamente o que ocorre quando a combustão for completa. A ocorrência destas reações, completa ou incompleta, depende de uma série de fatores, dentre eles a relação de ar/O₂-combustível e da temperatura e o tempo de residência no meio onde as mesmas ocorrem. Outras reações podem ocorrer, como oxidação do SO₂ para SO₃ e formação de NO_x.

Em um sistema de combustão podem ocorrer reações exotérmicas e endotérmicas. As reações exotérmicas, como o próprio nome indica, liberam calor para o sistema e são desejáveis no processo. As reações endotérmicas, por sua vez, absorvem o calor gerado e retiram energia do sistema. As últimas são indesejadas, já que o objetivo é manter o sistema aquecido. Seguem exemplos de reações endotérmicas e exotérmicas:

Exotérmicas



Endotérmicas



A reação com nitrogênio ocorre no núcleo da chama, onde há uma região de alta temperatura. Já a redução do dióxido de carbono ocorre na superfície sob falta de oxigênio e ambas são endotérmicas.

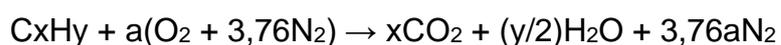
Outro ponto que deve ser observado no processo de combustão é a energia de ativação. Trata-se da energia necessária para destruir as ligações das moléculas e prepará-las para as reações químicas. Sabe-se que a energia de ativação da reação $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ é 140 kJ/kmol e para a reação $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ a energia de ativação é 60kJ/kmol, ambas nas mesmas condições. Isso indica que a velocidade da formação de CO é maior que a do CO₂, e conclui-se que, quanto maior for a energia de ativação, menor será a velocidade da reação. Uma forma de reduzir a energia de ativação e,

consequentemente, aumentar a velocidade da reação é ativar as moléculas antes da reação química através do pré-aquecimento dos reagentes.

O surgimento de fuligem ocorre quando a partícula de carbono possui uma queima lenta, sendo possível o aparecimento de carbono que não completou sua combustão na forma de fuligem no fluxo de gases para a chaminé. Para combustíveis sólidos e líquidos isso é considerado normal. Porém, para combustíveis gasosos, a ocorrência de fuligem ocorre quando a mistura entre comburente e combustível não está adequada (LAGEMANN, 2016)

Para que um sistema de combustão opere em condições satisfatórias e controladas é necessário conhecer a quantidade estequiométrica de oxidante para queimar completamente determinado combustível. Se a quantidade de oxigênio for maior que a estequiométrica, a mistura é pobre em combustível e que a chama é oxidante. Se a quantidade de oxidante é menor que a estequiométrica, resulta em uma mistura rica em combustível e a chama é chamada de carburante. Nesta última condição é provável que ocorram reações incompletas e que apareça fuligem nos gases da chaminé.

Supondo que o combustível reage para formar um conjunto ideal de produtos, a razão estequiométrica pode ser determinada através de um simples balanço atômico. Considerando que a composição simplificada do ar é $O_2 = 21\%$ e $N_2 = 79\%$, para cada mol de ar existem $0,79/0,21 = 3,76$ mols de N_2 , para um hidrocarboneto como C_xH_y , a relação estequiométrica pode ser expressa por:



onde

$$a = x + y/4$$

A relação entre os comburentes ar e oxigênio e diferentes combustíveis é encontrada na literatura, conforme mostra a Figura 2.20.

Figura 2.20 — Relação estequiométrica entre combustível e comburente**ESTEQUIOMETRIA NECESSÁRIA PARA COMBUSTÃO**

Volume de oxidante por volume de combustível

		Ar	Oxigênio
Hidrogênio	H ₂	2,39	0,5
Monóxido de carbono	CO	2,39	0,5
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	7,18	1,5
Amônia	NH ₃	3,59	0,8
Metano	CH ₄	9,57	2,0
Acetileno	C ₂ H ₂	11,96	2,5
Etileno	C ₂ H ₄	14,35	3,0
Etano	C ₂ H ₆	16,75	3,5
Propileno	C ₃ H ₆	21,53	4,5
Propano	C ₃ H ₈	23,92	5,0
Buteno	C ₄ H ₈	28,71	6,0
Butano	C ₄ H ₁₀	31,10	6,5
Pentano	C ₅ H ₁₂	38,28	8,0
Benzeno	C ₆ H ₆	35,89	7,5

(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

Contudo, em processos de combustão a altas temperaturas, os produtos de combustão não são substâncias simples como sugere o balanço atômico usado para determinar a estequiometria. Ao contrário, as espécies químicas majoritárias dissociam-se produzindo diversas outras minoritárias. Sob algumas condições, tais espécies minoritárias podem de fato estar presentes em grandes concentrações. Por exemplo, os produtos da combustão ideal de um hidrocarboneto com o ar são CO₂, H₂O, O₂ e N₂. A dissociação destas espécies químicas resultam em H₂, OH, CO, H, O, N, NO e provavelmente muitas outras (TURNNS, 2013).

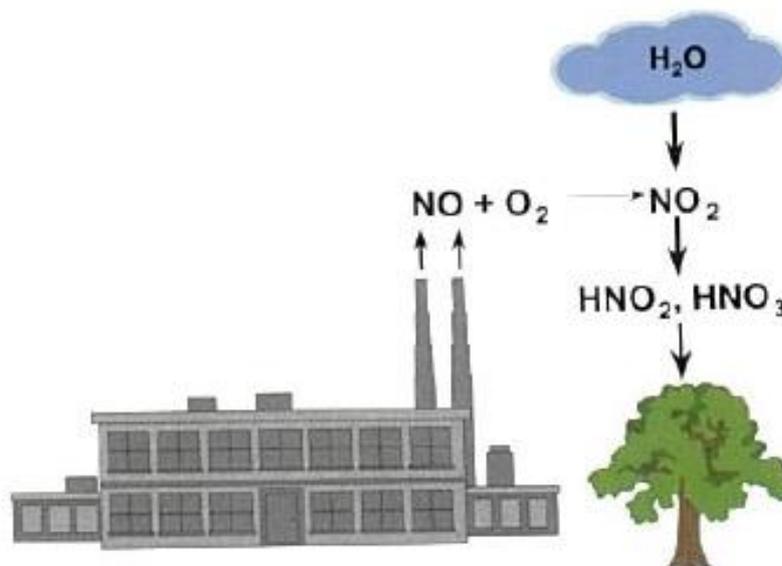
O impacto ambiental das emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre é a maior causa na ênfase dada ao extensivo uso de combustíveis fósseis no processo de combustão e ao desenvolvimento de novas tecnologias de alta eficiência com menor agressão ao meio ambiente. Óxidos de enxofre são a maior contribuição para a chuva ácida. Óxidos de nitrogênio contribuem também para a chuva ácida e para a formação de *smog* fotoquímico em áreas urbanas. Junto a outras substâncias, o N₂O implica indiretamente na diminuição da camada de ozônio.

As emissões de óxido de nitrogênio provenientes da combustão do carvão são derivadas do próprio carvão e do nitrogênio do ar usado nos processos de combustão. O nitrogênio pode ser convertido em NO, N₂O e NO₂. Na troposfera, o óxido nítrico (NO) converte-se rapidamente em NO₂ através da reação com o ozônio. Já o dióxido de nitrogênio (NO₂) é oxidado a NO₃ e convertido em HNO₃, contribuindo para a chuva

ácida. Também participa na formação do ozônio troposférico. No que lhe concerne, o óxido nitroso (N_2O) é estável e permanece na atmosfera durante vários anos. É um gás causador do efeito estufa e é um dos responsáveis pela redução da camada de ozônio.

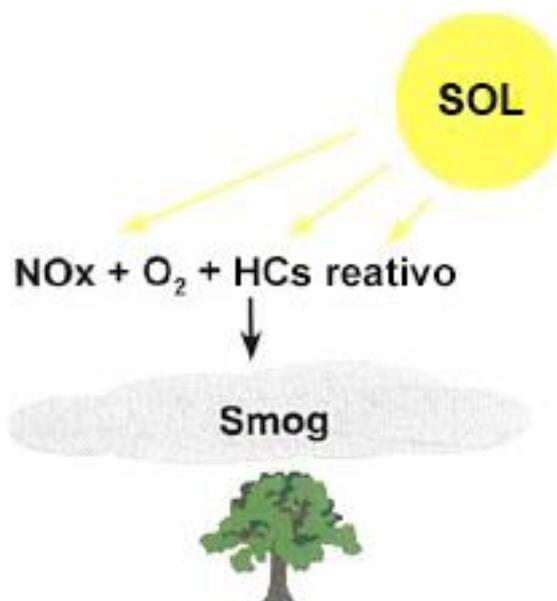
A formação de NO_x se dá de três formas: (1) pelo mecanismo de Zeldovich ou NO_x térmico; (2) pelo mecanismo de NO_x rápido e (3) pelo NO_x combustível. O mecanismo de Zeldovich ou NO_x térmico acontece pela fixação do ar atmosférico na chama. O mecanismo de NO_x rápido forma-se a partir da reação do N_2 com radicais derivados de hidrocarbonetos formados no início da chama. Por último, o NO_x combustível é a oxidação do N_2 presente no combustível (SANTOS, 2010). As Figuras 2.21 e 2.22 apresentam, simplificada, os mecanismos de formação de chuvas ácidas e *smog* fotoquímico.

Figura 2.21 — Mecanismo de formação da chuva ácida.



(Fonte: Charles e Baukal, 2001)

Figura 2.22 — Mecanismo de formação de *smog* fotoquímico.



(Fonte: Charles e Baukal, 2001)

Como alternativa a esta intensa geração de poluentes no processo de queima tem-se usado atmosfera enriquecida com oxigênio ou uso de oxigênio puro no processo de combustão (oxicombustão).

O enriquecimento de ar com oxigênio é uma alternativa interessante para otimizar as taxas de queima, fixando a temperatura de combustão, o nível de turbulência e tempos de residência. A combustão enriquecida com oxigênio (oxygen enhanced combustion - OEC) pode ser aplicada em qualquer processo de queima de combustíveis fósseis, e consiste basicamente em aumentar a concentração de O_2 no ar atmosférico. A técnica objetiva reduzir o consumo de combustíveis, os inertes (nitrogênio) nos gases de pós combustão e a formação de poluentes. O processo OEC é classificado em função da sua aplicação e do regime de operação. Por conta disso, define-se o nível de enriquecimento pela razão Ω , conforme segue:

$$\Omega = \frac{\dot{V}_{O_2,oxidante}}{\dot{V}_{total,oxidante}}$$

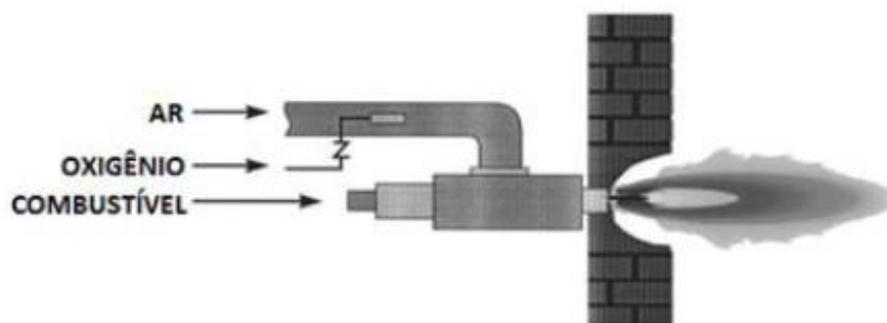
A equação é uma definição equivalente da fração molar e pode assumir valores entre $0 < \Omega < 1$. Com base nos níveis de enriquecimento de O_2 , pode-se classificar os regimes de operações do processo em três tipos: baixo nível de enriquecimento ($\Omega < 0,30$), médio nível de enriquecimento ($0,30 < \Omega < 0,90$) e alto nível de enriquecimento ($\Omega > 0,90$). Níveis alto e médio de enriquecimento são recomendados para situações

que exigem altas temperaturas. Baixos níveis de enriquecimento, por sua vez, são recomendados para aplicações de remodelamento devido aos pequenos custos envolvidos para modificação do sistema existente.

De forma básica e geral, os métodos de enriquecimentos por oxigênio podem ser divididos de quatro maneiras: enriquecimento do ar, lançamento de O_2 , oxicombustão e ar-oxicombustão.

No enriquecimento do ar, o oxigênio é adicionado ao fluxo do ar de entrada do queimador (Figura 2.23). A técnica fornece baixos níveis de enriquecimento e muitos queimadores podem ser adaptados para receber esta tecnologia. Entretanto, por razões de segurança, pode haver necessidade de modificação na tubulação de ar.

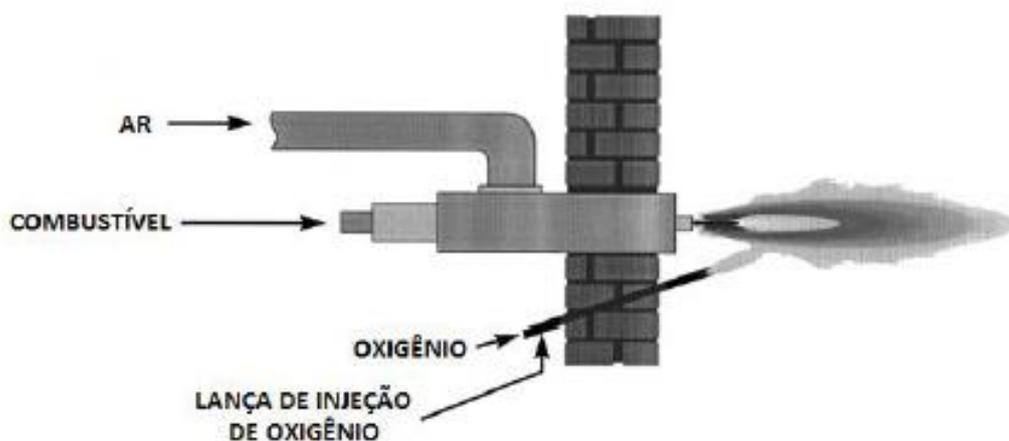
Figura 2.23 — Método de enriquecimento do ar atmosférico.



(Fonte: Maidana, 2011)

No lançamento de O_2 , o oxigênio é injetado dentro da câmara de combustão, em direção à chama, através de uma lança. Suas vantagens são: baixa ou nenhuma necessidade de modificação do sistema ar/combustível, baixo custo de adaptação, aumento na eficiência da transferência de calor e redução na emissão de NO_x (Figura 2.24). É recomendado para baixos níveis de enriquecimento.

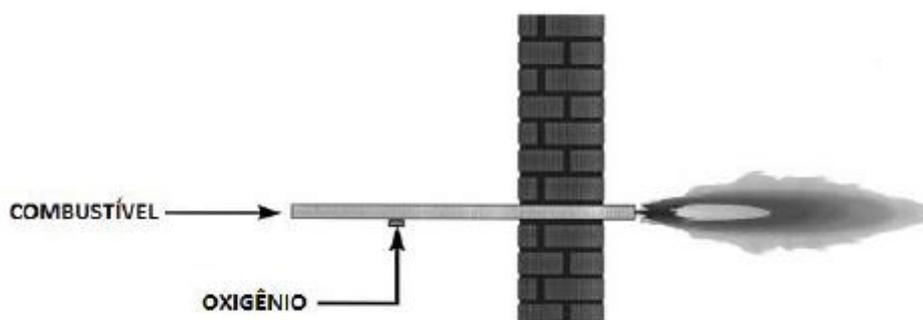
Figura 2.24 — Método de lança de O₂.



(Fonte: Maidana, 2011)

Na oxicombustão, o ar atmosférico é totalmente substituído por oxigênio (Figura 2.25). Diferente dos métodos convencionais, os reagentes são misturados ao serem injetados no interior do combustor. Como vantagens, destacam-se a baixa emissão de NO_x e elevada eficiência de combustão. Entretanto, são necessários cuidados adicionais devido à alta reatividade do O₂ puro.

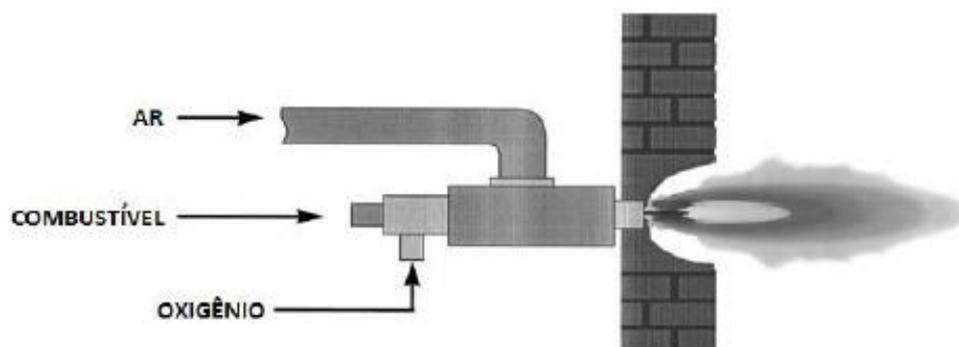
Figura 2.25 — Método de oxicombustão.



(Fonte: Maidana, 2011)

Finalmente, no ar-oxicombustão, o oxigênio é adicionado separadamente do ar ao queimador. Apresenta como vantagens o baixo custo de adaptação e o fácil controle do padrão da chama, podendo obter altos níveis de enriquecimento (Figura 2.26).

Figura 2.26 — Método ar-oxicombustão.

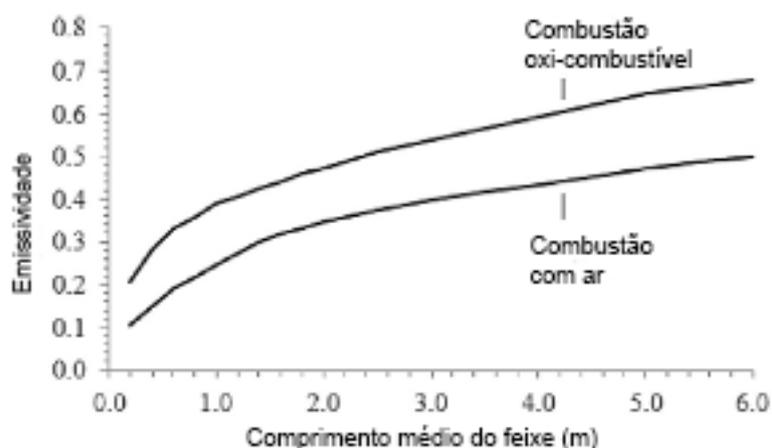


(Fonte: Maidana, 2011)

A oxicombustão retira gradativamente o nitrogênio do processo até sua exclusão total, desencadeando um gradativo aumento de energia disponível ao sistema. O gás inerte age como um absorvedor tanto nas reações de formação de NO_x, que são endotérmicas, como na perda de energia pela sua parcela não dissociada nos gases de exaustão. Já na chama, o N₂ age como diluente, reduzindo sua temperatura.

Ainda, Oliveira et al. (2014) estudaram a transferência de calor por radiação e mostram que, em determinadas condições, a energia radiante da chama é mais influenciada pelas frações gasosas (CO₂, H₂O) formadas. Além do mais, a emissividade da mistura de gases é uma função da pressão parcial de seus componentes e do comprimento médio do feixe de ondas eletromagnéticas. Usando o procedimento padrão, a emissividade do gás para a combustão oxi-combustível e a combustão com ar foram determinadas pelos autores em função do comprimento médio do feixe. O resultado é mostrado na Figura 2.27.

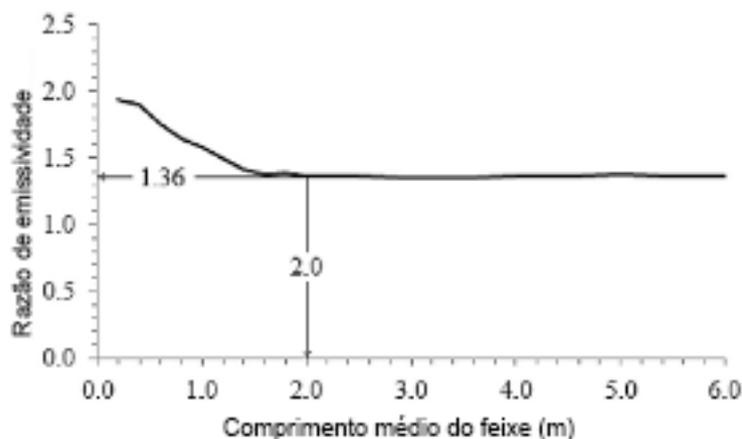
Figura 2.27 — Emissividade para oxicombustão e combustão com ar em câmara de combustão com temperatura média de 1200 °C.



(Fonte: Oliveira et al., 2014)

Com esses dados, Oliveira et al. (2014) calcularam a razão entre a emissividade de gás para combustão oxi-combustível e para combustão com ar. Os resultados mostraram que a relação é praticamente constante para comprimentos médios de feixe acima de um certo valor. A partir do comprimento médio de feixe de 2 m, o potencial de aumento de emissividade é de 36% (Figura 2.28).

Figura 2.28 — Razão entre a emissividade para oxicomustão e combustão com ar em câmara de combustão com temperatura média de 1200 °C.



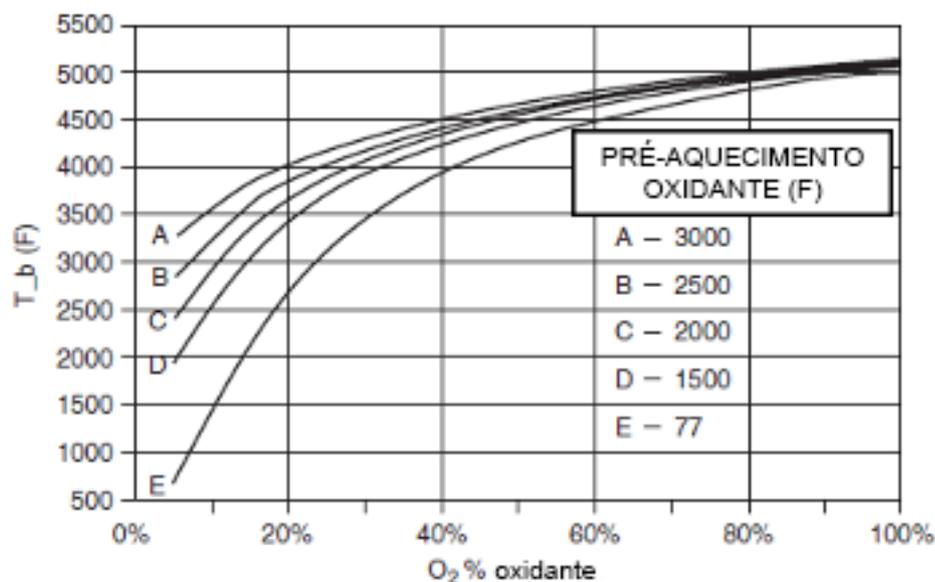
(Fonte: Oliveira et al., 2014)

Os autores também citam que, para condições específicas de taxas de recirculação, comparando oxi-combustível com a do ar pré-aquecido e a relação entre os tempos de residência, o potencial de aumento da emissividade pode ser de 80% (OLIVEIRA et al., 2014).

Em processos de aquecimento, a radiação térmica é o modo de transferência de calor dominante. Por ser dependente da temperatura absoluta da ordem na quarta potência [$Q=Q(T^4)$], maiores temperaturas associadas ao OEC aumentam a radiação da chama e a transferência de calor, produzindo assim maiores taxas de processamento. As altas temperaturas de chama são uma das características mais proeminentes da oxicomustão tradicional. Estas temperaturas elevadas causam dissociação de parte dos produtos da combustão, como CO_2 , H_2O e outros radicais. Com metano e oxigênio puro em temperatura ambiente, a temperatura da chama adiabática é substancialmente mais alta (2760 °C) se comparada à combustão ar-metano (1940 °C). A Figura 2.29 mostra, em diferentes temperaturas de pré-aquecimento do oxidante, a temperatura adiabática da chama do metano queimado com uma mistura de oxigênio puro e gás de combustão contendo 2% de excesso de comburente para cada concentração de O_2 na mistura estequiométrica de oxigênio-

gás de combustão. A curva inferior representa o caso de oxigênio misturado com gás de combustão resfriado à temperatura ambiente. As outras curvas representam vários patamares de mistura de gás de combustão aquecido em diferentes concentrações de oxigênio.

Figura 2.29 — Temperatura adiabática de chama vs. %O₂.



(Fonte: Kobayashi e Tsiava, 2003)

A oxidação apresenta uma série de vantagens e potenciais problemas. Como vantagens, citam-se:

- **Aumento de produtividade:** mais energia disponível produz maiores taxas de processamento;
- **Melhoria das características da chama:** maior limite de inflamabilidade, melhor ignição, estabilidade e controle da forma;
- **Menor volume dos gases de exaustão:** a remoção do nitrogênio reduz o volume na exaustão;
- **Maior eficiência de transferência de calor:** radiação mais elevada aumenta a transmissão de energia térmica;
- **Redução de custos de novos equipamentos:** a melhora na transferência de calor torna os equipamentos mais eficientes e mais produtivos tornando-o mais competitivo;
- **Redução do consumo de combustível:** com alta eficiência, para mesmos níveis de produtividade, ocorre a diminuição no consumo de combustíveis;

- **Redução no custo de matérias-primas:** a utilização do OEC reduz consideravelmente a velocidade de escoamento dos gases por necessitar de menor vazão de oxidante comparado aos sistemas com ar. Isso permite menor arraste de impurezas, proporcionando menor custo com sistemas de limpeza e lavagem de matérias-primas.

Como problemas potenciais, por sua vez, destacam-se:

- **Possíveis danos aos refratários:** caso o sistema não esteja devidamente controlado, o calor pode se distribuir incorretamente e formar pontos superaquecidos, danificando o refratário. Há ainda a possibilidade de corrosão dos refratários devido à injeção descontrolada de oxigênio;
- **Aquecimento não-uniforme:** com a intensificação da combustão pelo enriquecimento com O_2 é possível gerar efeitos adversos no transporte de massa e calor na câmara de combustão;
- **Redução na convecção térmica:** a diminuição dos gases gerados diminui a transferência térmica por convecção;
- **Retorno de chama:** a substituição do ar por O_2 acelera a reação, aumentando a velocidade de queima. Se combustível e oxidante são pré-misturados, a chama pode ocorrer dentro do queimador em vez de ancorada na saída deste, criando um potencial risco de explosão (SANTOS, 2010).

Atualmente, grande maioria dos processos industriais de combustão usam o ar atmosférico como oxidante. Porém, muitos processos podem ser melhorados substituindo o ar atmosférico por oxigênio em parte ou no todo. Alguns exemplos de candidatos à utilização de OEC são processos que possuem gases de combustão a altas temperaturas (geralmente acima de 1400 K); processos com limitação de rendimento, que poderiam ser beneficiados com aumento de calor disponível; processos com baixa eficiência térmica; e processos com alta concentração de poluentes em seus gases de exaustão ou que possuem restrições para as emissões geradas pela combustão.

Como pioneiras no uso do OEC, destacam-se as indústrias de metais (produtoras de aço, ferro fundido, bronze, cobre, chumbo), e de minerais (produção de vidro, cimento, cal, cerâmicos). Frações significativas de fornos de fusão de vidro, fusão de sucata (FEA), fusão de alumínio, reaquecimento de aço, covas de imersão, forjas, panelas, incineradores de resíduos perigosos, esmalte rotativo, fornalhas de

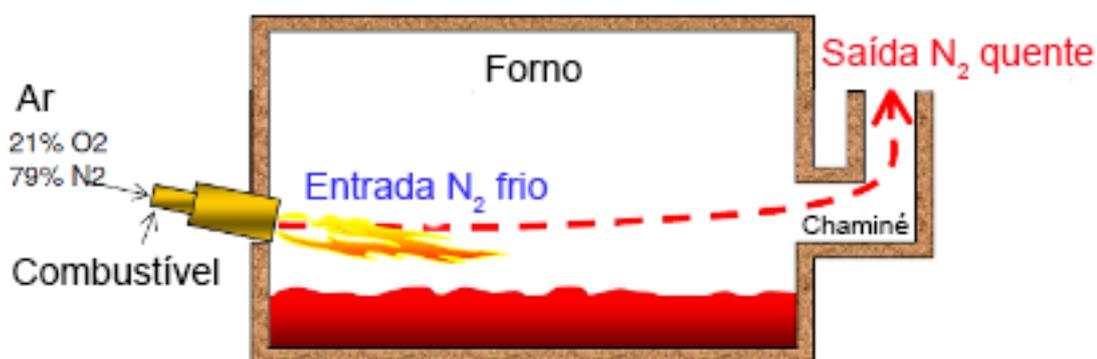
fritas e fornos rotativos de fundição de chumbo são queimados com queimadores oxí-combustível.

No que tange a siderurgia, objeto de estudo deste trabalho, destacam-se os fornos de fusão de aço a arco elétrico, que requerem alta intensidade e alta temperatura de chama para acelerar a fusão de sucata. Os fornos de reaquecimento de aço, poços de imersão e fornos de forjamento requerem aquecimento uniforme de aço lingotes, placas, blocos ou tarugos à temperatura de laminação. Desta forma, os queimadores precisam ser capazes de produzir temperaturas uniformes do forno e adaptar-se às várias mudanças de geometria associadas a peças de aço de formas diferentes. Também são usados queimadores oxí-combustíveis em aquecimentos de panelas e reservatórios de transporte de aço líquido que necessitam alta taxas de transferência de calor para fornecer aquecimento uniforme associados a baixas emissões de NO_x (KOBAYASHI e TSIAVA, 2003).

2.5.1 Oxícombustão vs. combustão a ar

Como visto anteriormente, o ar de combustão contém aproximadamente 79% de nitrogênio que não contribui para as reações de combustão, ou contribui de forma negativa formando NO_x em reações endotérmicas. A maioria das perdas de calor sensível no gás de combustão deve-se ao aquecimento do nitrogênio contido no ar, ou seja, esse nitrogênio absorverá uma quantidade substancial da energia térmica produzida pela combustão antes de ser esgotado pela chaminé (Figura 2.30) (CATES, 2010).

Figura 2.30 — Mecanismo de desperdício do aquecimento do nitrogênio.



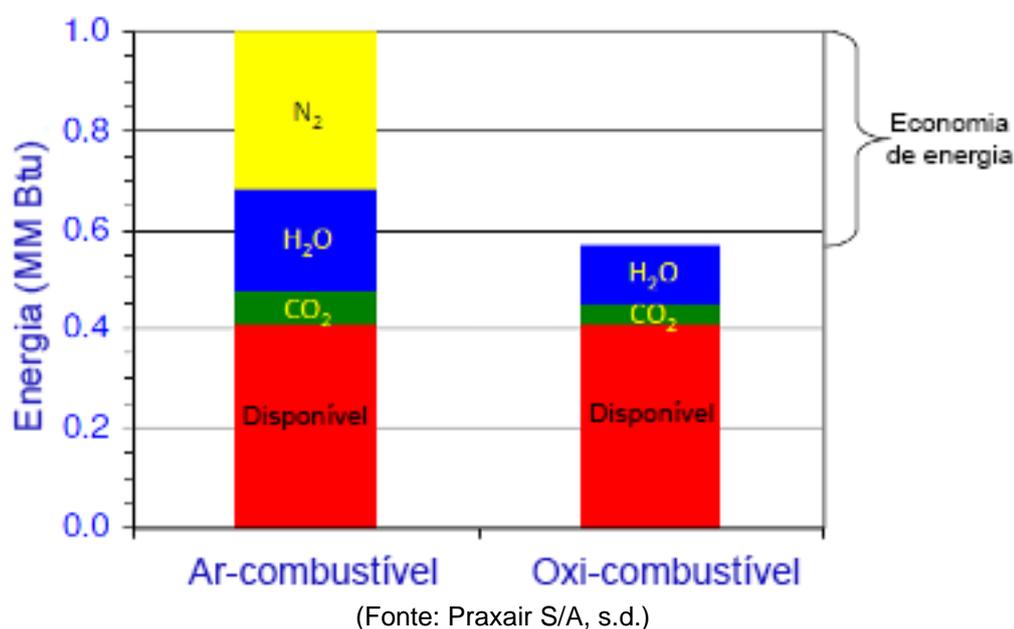
(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

Quando o oxigênio é usado no lugar do ar para combustão, o nitrogênio é eliminado do sistema e as perdas energéticas são reduzidas substancialmente. Como

resultado, o calor útil para o forno ou o calor disponível de combustão aumenta expressivamente. Ainda, a quantidade de combustível necessária pode ser reduzida para a mesma quantidade de energia produzida.

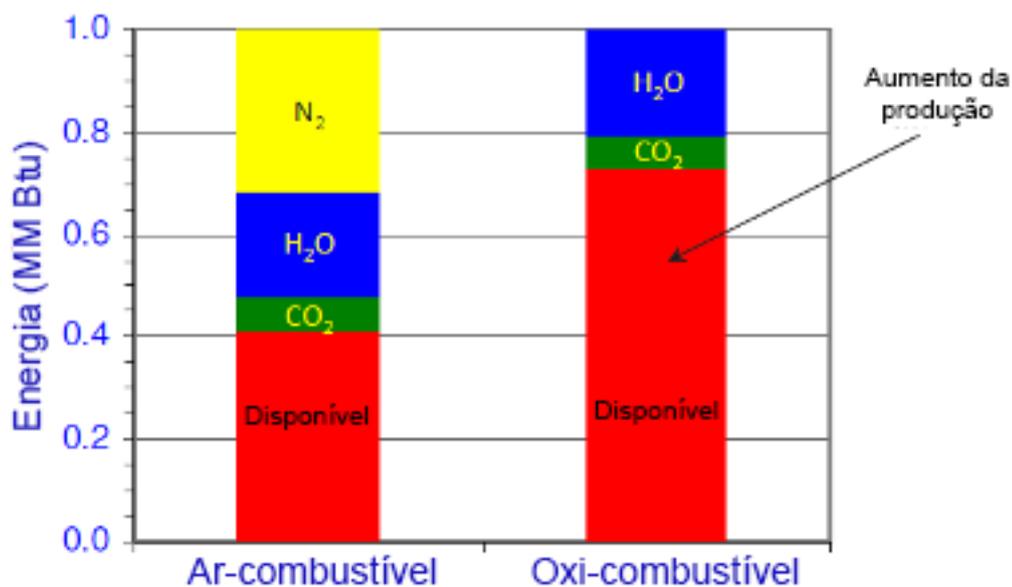
Como ilustrado na Figura 2.31, para um queimador de ar-combustível fornecer 0,4 MM Btu para a carga do forno, cerca de 1 MM Btu de energia deve ser fornecida pelo combustível. O restante, 0,6 MM Btu, é perdido para gases de exaustão, principalmente através do nitrogênio. Em contraste, um queimador a oxicomustão perde apenas 0,15 MM Btu (CATES, 2010).

Figura 2.31 — Comparação de energia desperdiçada entre combustão com ar e oxicomustão.



Por outro lado, se o processo requer aumento de produtividade, para a mesma energia fornecida pelo combustível (1 MM Btu) a oxicomustão produz cerca de 75% mais energia em comparação com a combustão com ar produz (0,7 MM Btu e 0,4 MM Btu, respectivamente). A Figura 2.32 ilustra o incremento de energia disponível para o sistema usando a oxicomustão.

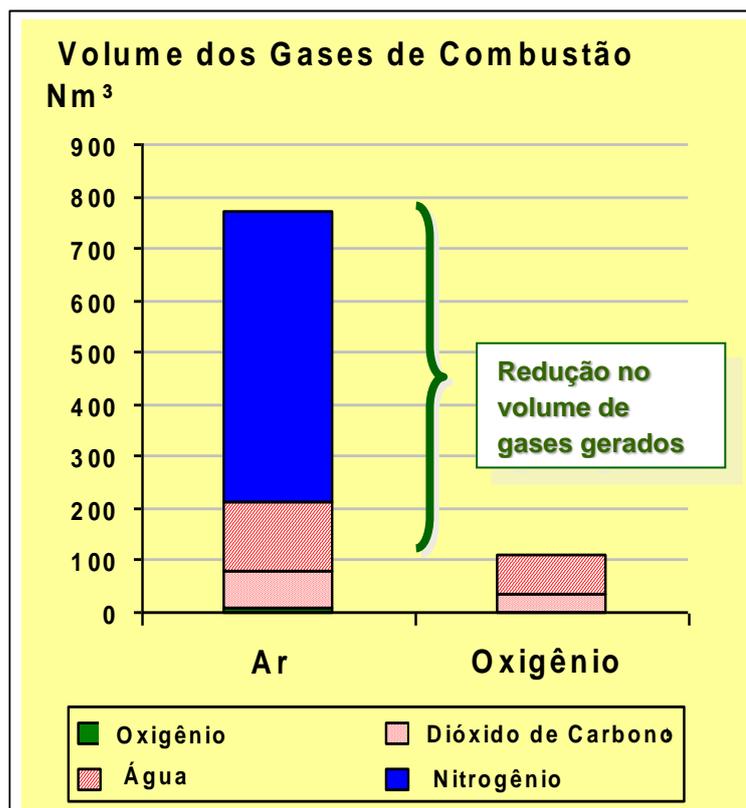
Figura 2.32 — Comparação de energia disponível para os sistemas de combustão com ar e oxicombustão.



(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

A redução do lastro de nitrogênio, além de aumentar a energia disponível no sistema, resulta na redução dos gases de pós-combustão. O volume de gases gerados para a obtenção de 1×10^6 kcal de calor disponível na combustão de metano, considerando a temperatura do ar a $21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e dos gases de combustão a $1.148,9 \text{ }^\circ\text{C}$ é aproximadamente 80% menor com o uso de oxigênio puro. Como mostrado na Figura 2.33, isso resulta em um sistema mais limpo se comparado com a combustão com ar (COSTA et al., 2017).

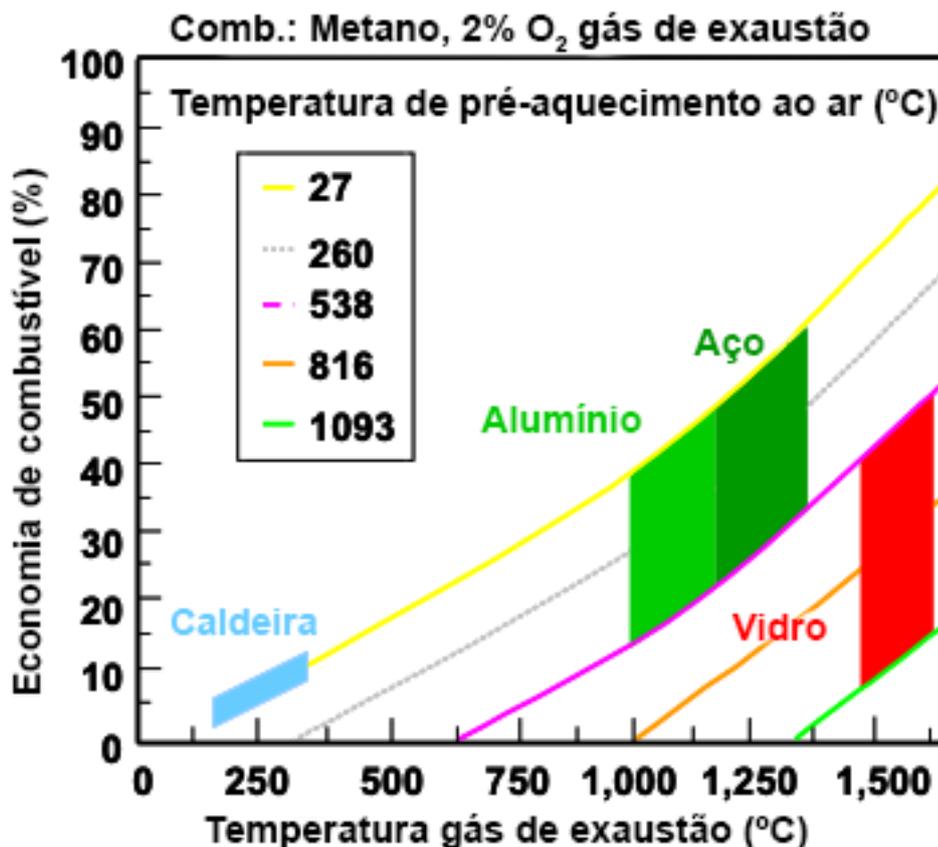
Figura 2.33 — Volume de gases gerados na combustão com ar e oxicombustão.



(Fonte: Adaptado de Costa et al., 2017)

Para dimensionar corretamente os queimadores de oxi-combustível em um processo, é importante prever a economia de combustível. Quanto maior a temperatura dos gases de exaustão, maior será a economia de combustível resultante da conversão do ar para a combustão com oxigênio. Tanto o combustível usado e o nível de excesso de ar têm influência econômica em fornos de alta temperatura, pois muitos sistemas de combustão com ar são equipados com métodos de recuperação de calor de modo a pré-aquecer o ar de combustão. A Figura 2.34 mostra a economia de combustível obtida para fornos de fusão de vidro, de aquecimento de aço, de fusão de alumínio e caldeiras.

Figura 2.34 — Economia de combustível com oxicombustão.



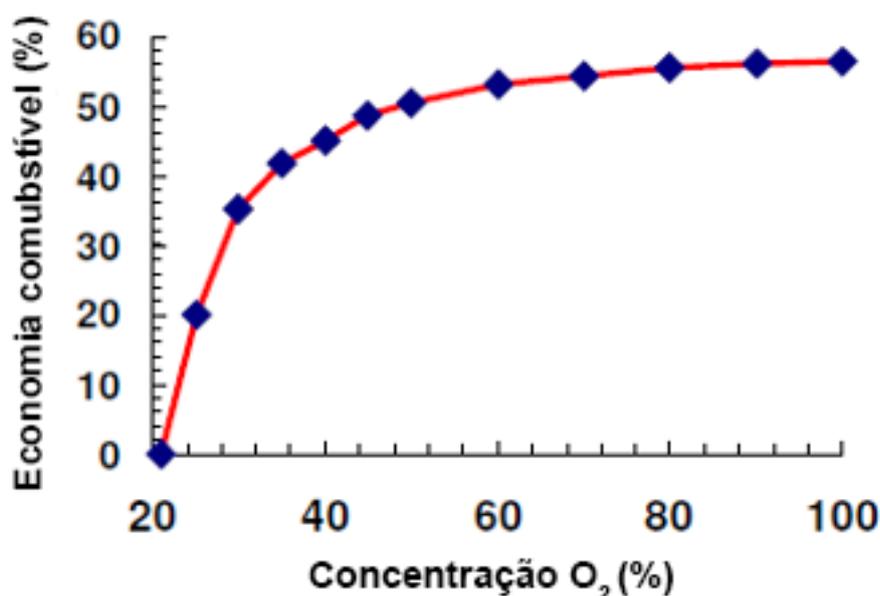
(Fonte: Adaptado de Kobayashi e Tsiava, 2003)

Os fornos de fusão de vidro tipicamente operam a cerca de 1480-1650 °C e representam um alto potencial para economia de combustível. No entanto, muitos dos grandes produtores de vidro têm equipamentos com regeneradores que pré-aquecem o ar de combustão a faixas de 1093-1315 °C. Baseando-se somente na perda de calor sensível, a economia de combustível prevista nos processos à combustão com oxigênio é de 10 a 20%. Em fornalhas de fibra de vidro a economia de combustível pode chegar a 30-50%, pois são equipados com recuperadores de calor menos eficientes. Os fornos de reaquecimento de aço e poços de imersão, por sua vez, operam a temperaturas de gás de combustão na faixa de 1150-1315 °C. Nesse caso, a temperatura de pré-aquecimento do ar é geralmente inferior (538 °C) e pode-se obter economia de combustível de 30 a 60%. Fornos de fusão de alumínio operam a temperaturas mais baixas (980-1150 °C), e muitas vezes não utilizam recuperação de calor. Conseqüentemente, a economia de combustível alcançada chega a 30-50%. Em comparação, caldeiras são muito eficientes devido às extensas superfícies de transferência de calor por convecção, aquecendo a água de alimentação e aumentando a temperatura do vapor e temperaturas de gases de combustão de 150

°C a 316 °C. Como resultado, economias de combustível de 5 a 10% são alcançadas com a combustão com oxigênio (KOBAYASHI e TSIAVA, 2003)

Para um forno com ar a temperatura ambiente, como tipicamente é usado em aquecimento de placas de aciarias, a economia de combustível normalmente atingida é de 40-60% para combustão com oxigênio puro (> 90%). A Figura 2.35 mostra a evolução típica da economia de combustível nestas condições.

Figura 2.35 — Evolução na economia de combustível com OEC.



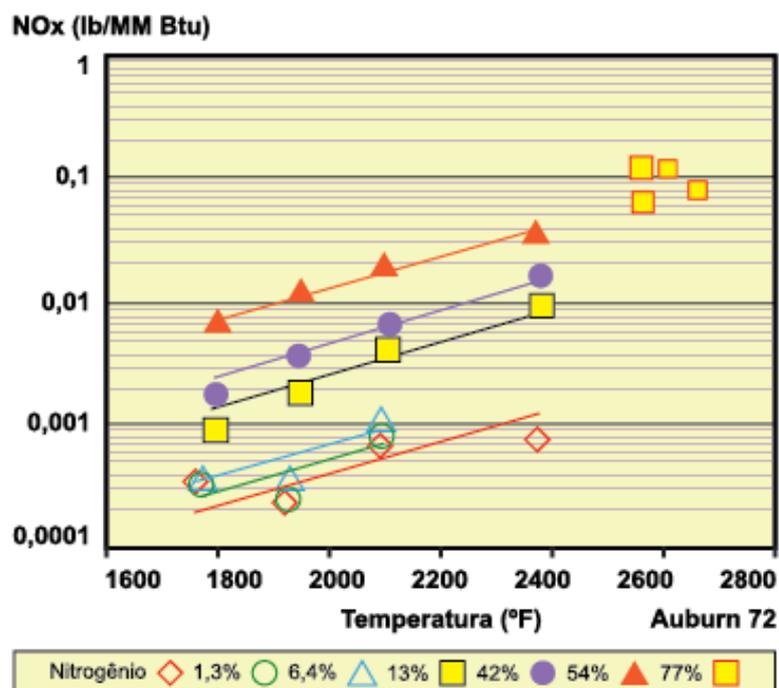
(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

No que tanger as comparações em emissões atmosféricas, o NO_x na combustão de gás natural surge em regiões de altas temperaturas de chama, através do mecanismo de Zeldovich (térmica NO_x), e depende de três parâmetros principais: temperatura de pico da chama, excesso de oxigênio e concentração de nitrogênio. Normalmente, os queimadores com baixo teor de ar e NO_x são projetados para reduzir a temperatura de chama e diminuir a concentração de nitrogênio através da OEC, produzindo aproximadamente 0,1 lb/MM Btu. A quantidade de NO_x produzida pelos queimadores dependerá da quantidade de nitrogênio disponível no forno.

A Figura 2.36 mostra medições de NO_x obtidas em um forno de laboratório com diferentes concentrações de nitrogênio disponíveis na sua atmosfera. Em todos os casos, o NO_x produzido é menor do que os alcançados em queimadores convencionais (ar-combustível). Como referência, são mostradas as medições de NO_x de um forno, para os quais o nível mais alto de NO_x é resultado dos queimadores

de ar quente *Low NOx*. Como o consumo de combustível será reduzido, a emissão real de NOx também será reduzida na mesma proporção. Ainda, é possível deduzir que as emissões de CO₂ serão reduzidas devido ao menor consumo de combustível, que é a fonte do carbono. Recentemente medições de emissões feitas em um forno de aquecimento tipo *Box* comercial em uma instalação de forjamento corroboram esses resultados (CATES, 2010).

Figura 2.36 — Emissão de NOx vs. concentração de N₂.



(Fonte: Cates, 2010)

Tradicionalmente, o aumento na produtividade é o benefício mais fácil de ser obtido: sem necessitar grandes investimentos, uma melhoria de 10 a 20% é normalmente obtida para uma ampla variedade de fornos e condições. Associado à produtividade, outro benefício significativo é a redução do consumo de combustível seguido da redução da emissão de poluentes.

Todavia, algumas preocupações com a OEC são pertinentes, pois a simples substituição do ar pelo oxigênio como comburente gera chama que atingem taxas intensas e temperaturas muito elevadas. Em alguns casos, as chamas de oxí-combustível de alta intensidade são consideradas prejudiciais ao processo e ao refratário do forno. Algumas das principais preocupações estão resumidas na Tabela 2.1. Todas essas preocupações podem ser abordadas com a tecnologia adequada, como a tecnologia *dilute oxygen combustion* (DOC) da Praxair S/A, a ser discutida nos tópicos que seguem (YUAN et al., 2009).

Tabela 2.1 — Preocupações tradicionais com o uso da oxicombustão.

MITO	REALIDADE
Queimadores oxicom- bustível têm altas temperaturas de chama que danificam o forno ou produto e aumentar a emissão de NOx.	A temperatura da chama oxicom- bustível pode ser ajustada para combinar os queimadores a ar usando o princípio DOC, com o NOx mais baixo.
A melhor maneira de usar o oxigênio é enriquecer o ar de combustão.	Muitas estratégias de injeção estão disponíveis para maximizar os benefícios do oxigênio.
Oxigênio é muito caro.	Os benefícios econômicos do oxigênio podem superar significativamente os custos de oxigênio.

(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

2.5.2 Sistema de oxicombustão para aquecimento de placas de aciaria

Tradicionalmente, aquecedores de placas usam sistemas de queimadores ar-combustível nos quais as vazões de ar comburente e de combustível estão dimensionadas para uma determinada potência.

Considerando a substituição de um sistema convencional ar-combustível, primeiramente é necessário realizar o balanço térmico do sistema a ser substituído. Assim, é possível estimar a quantidade de comburente (oxigênio) necessária para aportar a mesma energia disponível e, com isso, estimar a economia de combustível. Como exemplo, as Tabelas 2.2 e 2.3 mostram o balanço térmico e energético para um sistema que opera a uma potência de 2 MW, respectivamente (COSTA et al., 2017).

Tabela 2.2 — Estudo de balanço térmico da chama.

Composição da Chama			
Descrição	Unid	Oxyfuel	Caso Base
FLOW RATE	Nm ³ /h	124	200
HHV	kcal/Nm ³	9.872	9.872
LHV	kcal/Nm ³	8.981	8.981
FUEL TEMPERATURE	oC	30	30
AVERAGE MOLECULAR MASS	g	17,745	17,745
O ₂ CONCENTRATION IN OXIDANT	% vol	93,0	20,9
LAMBDA (λ)		1,000	1,000
STOICHIOMETRIC O ₂	Nm ³ /Nm ³	2,082	2,082
OXIDANT	Nm ³ /h	279	1.993
AIR	Nm ³ /h	25	1.993
OXYGEN	Nm ³ /h	254	0
OXYGEN	tpd	9	0
OXIDANT TEMP.	oC	30	30

(Fonte: Costa et al., 2017)

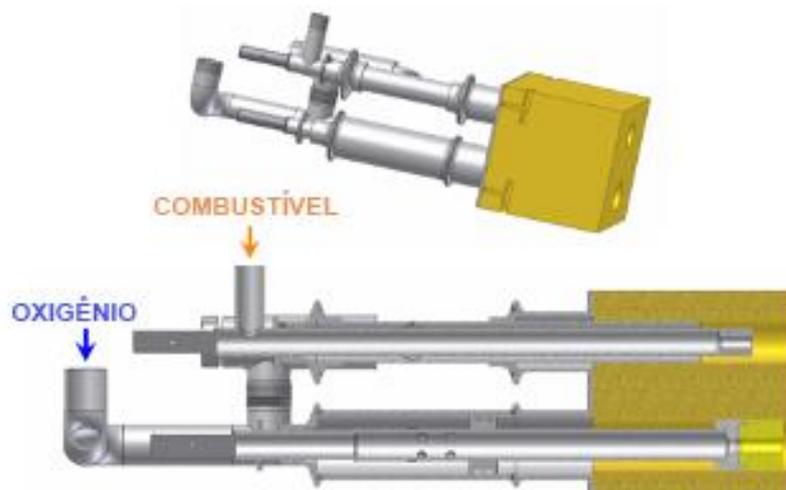
Tabela 2.3 — Comparativo de balanço de energia teórico.

Balanço de Energia			
Descrição	Unid	Oxyfuel	Caso Base
ENERGY INPUT VIA FUEL OIL	Mcal/h	0	0
ENERGY INPUT VIA FUEL GAS	Mcal/h	1.229	1.974
ENERGY INPUT VIA PREHEATED FUEL GAS	Mcal/h	1	2
ENERGY INPUT VIA OXIDANT INJECTION	Mcal/h	0	0
ENERGY INPUT VIA WATER INJECTION	Mcal/h	0	0
ENERGY INPUT VIA CO ₂ INJECTION	Mcal/h	0	0
ENERGY OUTPUT VIA FLUE GAS	Mcal/h	317	1.066
ENERGY OUTPUT VIA ASH	Mcal/h	0	0
NET HEAT AVAILABLE	Mcal/h	914	914
OVERALL THERMAL EFFICIENCY		0,74	0,46

(Fonte: Costa et al., 2017)

Com as novas vazões de combustível e comburente estabelecidas, parte-se para a seleção e projeto do queimador. A segunda etapa é influenciada por diversos fatores como característica da operação, volume da panela, característica do material refratário. Para o caso em questão, foi escolhido o queimador de chama estagiada através da tecnologia DOC *Optifire JL*, ilustrado na Figura 2.37.

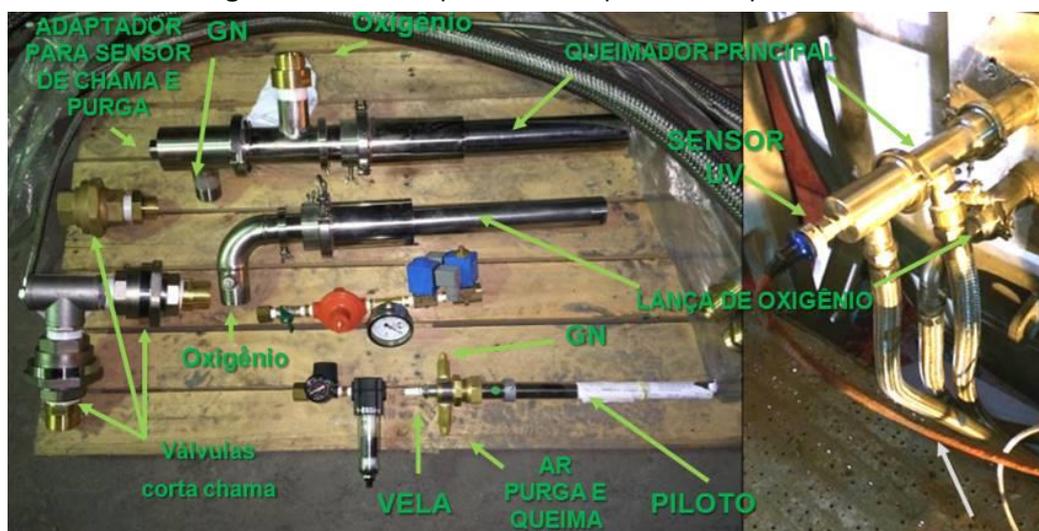
Figura 2.37 — Queimador *Optifire J/L*.



(Fonte: Costa et al., 2017)

O queimador *Optifire JL* possui tecnologia cujo princípio é a injeção por bocais separados do comburente oxigênio e do jato de combustível no forno. Isso permite produzir uma zona de reação com baixa temperatura de chama e distribuição de calor uniforme, além emitir menos NOx devido à menor temperatura adiabática da chama. Na Figura 2.38, tem-se detalhes do queimador *Optifire JL* desmontado, à direita, e montado, à esquerda.

Figura 2.38 — Componentes do queimador *Optifire JL*.



(Fonte: Costa et al., 2017)

Através do dimensionamento de bocais, lança de oxigênio e queimador é possível ajustar o comprimento e a largura da chama conforme a necessidade do projeto, forno ou panela. O conjunto é adaptado e montado em um bloco refratário adequado às novas condições de processo e acoplado ao aquecedor a ser convertido. A Figura 2.39 mostra a face quente do aquecedor de panelas (COSTA et al., 2017).

Figura 2.39 — Vista da face quente do aquecedor de painelas.



(Fonte: Costa et al., 2017)

Com a substituição do ar de combustão pelo oxigênio, o volume de gases dentro do sistema diminui, reduzindo também a transferência de calor por convecção. Como alternativa a este quesito é usado até aproximadamente 600 °C um soprador de ar de purga auxiliar, que não participa da combustão, para aumentar a convecção dos gases no interior da panela. Também é possível restringir a saída dos gases de exaustão em 60% para ajustar-se ao volume de gases gerados pelo novo sistema e manter-se pressão positiva dentro da panela, evitando admissão de ar falso.

Com as vazões de comburente e combustível calculadas a partir do balanço energético, projetam-se dois *skids* de válvula e instrumentos para controle e monitoramento dos reagentes que entram no processo, sendo um para controlar a injeção de oxigênio e outro para o gás natural. Acoplado aos *skids*, tem-se um painel elétrico dotado de um controlador lógico programável (PLC) e uma interação homem-máquina (IHM) para operação local. Também é possível transmitir os sinais a um supervisor em escala de controle (Figura 2.40).

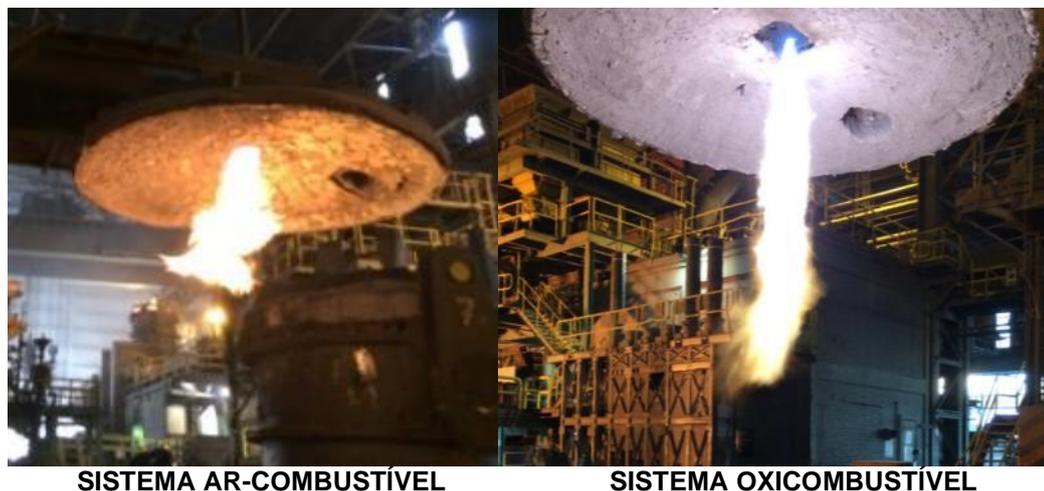
Figura 2.40 — Skid de válvulas para controle.



(Fonte: Costa et al., 2017)

O programa possui um *software* no qual é possível estabelecer as condições de processo e acompanhar a operação do sistema. Ainda é possível programar rampas com diferentes faixas de temperatura e diversas taxas de aquecimento. A Figura 2.41 apresenta o sistema de combustão com ar convertido em oxicomustão (COSTA et al., 2017).

Figura 2.41 — Conversão de sistema ar-combustível para sistema oxi-combustível.



SISTEMA AR-COMBUSTÍVEL

SISTEMA OXICOMBUSTÍVEL

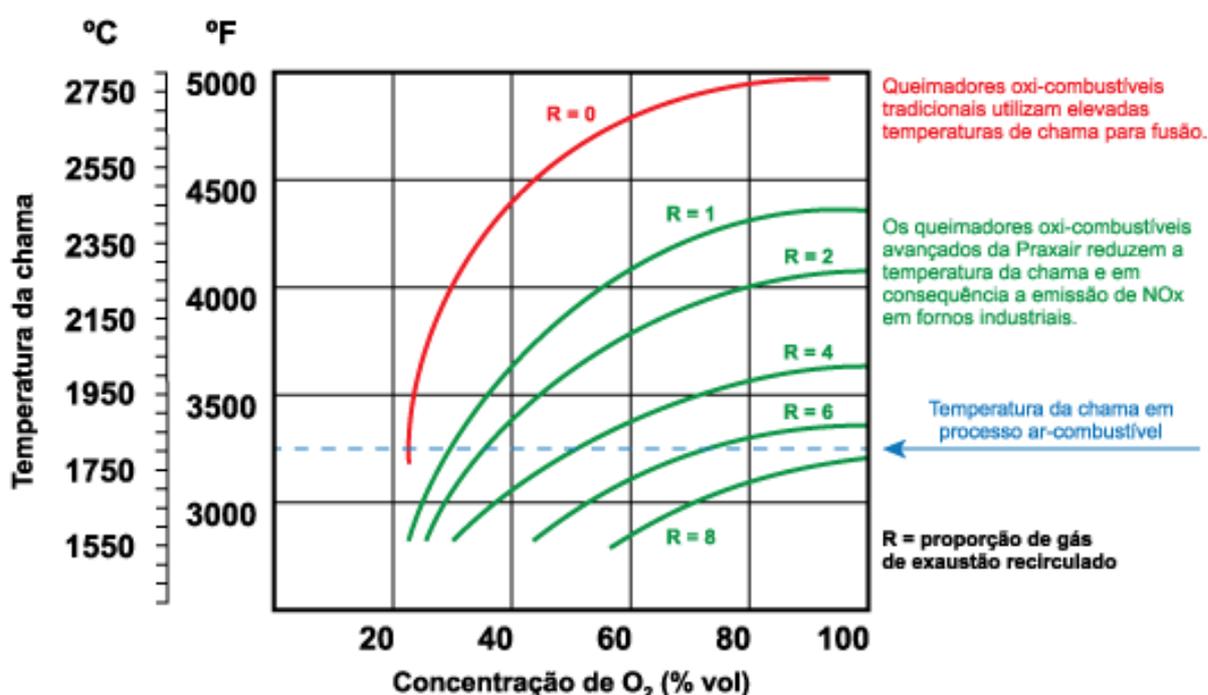
(Fonte: Costa et al., 2017)

2.5.3 Estado da arte – artigos publicados e testes realizados

Conforme exposto, a oxicomustão tradicional opera com chamas de elevada temperatura e altas taxas de aquecimento, e é sabido que isso pode causar danos aos produtos e ao próprio forno. No sentido de eliminar danos potenciais devido à alta

temperatura de chama, ainda nos anos 1970 a empresa Praxair S/A desenvolveu um queimador oxi-combustível com baixas emissão de NOx e temperatura de pico de chama usando a recirculação dos gases de combustão dentro do forno. A tecnologia *aspirating burner* (“A” Burner) demonstrou que as temperaturas de pico de chama poderiam ser reduzidas a níveis abaixo das temperaturas de chama de queimadores convencionais a ar-combustível. O “A” Burner foi implementado com sucesso em diversas indústrias de aquecimento e fusão de vidros, não ferrosos e fornos de reaquecimento de metais. A Figura 2.42 mostra o impacto da técnica de aspiração e recirculação na temperatura de pico da chama (YUAN et al., 2009).

Figura 2.42 — Impacto da recirculação na temperatura de pico da chama.



(Fonte: Yuan et al., 2009)

No final dos anos 1980, esta mesma empresa desenvolveu um projeto inovador para o processo de combustão que permitiu reproduzir as condições de homogeneidade de temperatura das câmaras de combustão. A tecnologia ficou conhecida como combustão com oxigênio diluído (DOC, do inglês *dilute oxygen combustion*). O conceito básico é injetar separadamente oxigênio e combustível no forno por meio de bocais distintos, permitindo que o combustível se misture com um oxidante quente e diluído contendo de 2 a 10% de oxigênio para produzir uma zona de reação com baixa temperatura de chama (Figura 2.43). Combustível e oxigênio são injetados em alta velocidade, criando diluição rápida e combustão sem chama difusa. A mistura e a diluição produzem liberação de calor termicamente uniforme com

baixas temperaturas de pico de chama, resultando em baixa emissão de NOx e distribuição de temperatura homogênea em todo o forno. A tecnologia DOC foi desenvolvida para fornecer baixa temperatura de pico de chama comparável às chamas promovidas pelos queimadores ar-combustíveis tradicionais, e já foi implementada com sucesso em mais de 150 fornos de diversos setores da indústria ao redor do mundo (ZAGURY et al., 2013).

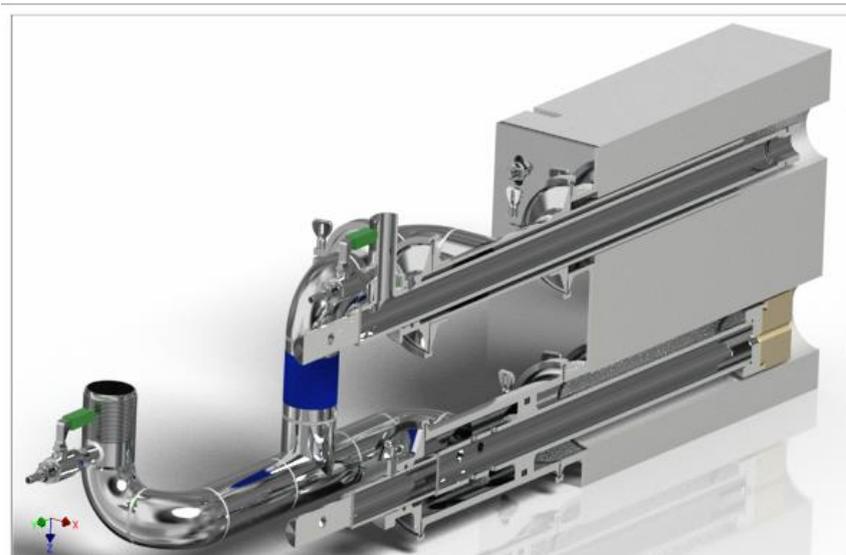
Figura 2.43 — esquemático da tecnologia DOC.



(Fonte: Yuan et al., 2009)

O queimador oxi-combustível *Optifire JL* (patente US5610425) foi desenvolvido baseado na tecnologia DOC. Trata-se de um queimador que pode usar múltiplos combustíveis (gás, óleo ou sólido), possui emissão de NOx muito baixa, não necessita de refrigeração a água e requer baixa manutenção. É um sistema projetado para proporcionar alta estabilidade de chama e utiliza o conceito de *deep oxygen staging*, entendido como a injeção de oxigênio secundário sob a chama primária, rica em combustível e de baixa temperatura. Aqui, forma-se uma estequiometria rica na zona primária e ocorre a produção de chama de alta luminosidade, baixo momento e alta eficiência de transferência de calor. A injeção secundária do oxigênio fornece a capacidade de ajuste da chama, permitindo otimizar a cobertura no forno e a transferência de calor para o sistema. Assim, evita-se o impacto direto do fogo na superfície das paredes do forno que levaria à geração de pontos quentes e, conseqüentemente, à corrosão do refratário. A Figura 2.44 mostra a imagem em corte de um queimador JL (Yuan et al., 2009).

Figura 2.44 — Imagem em corte de um queimador JL.

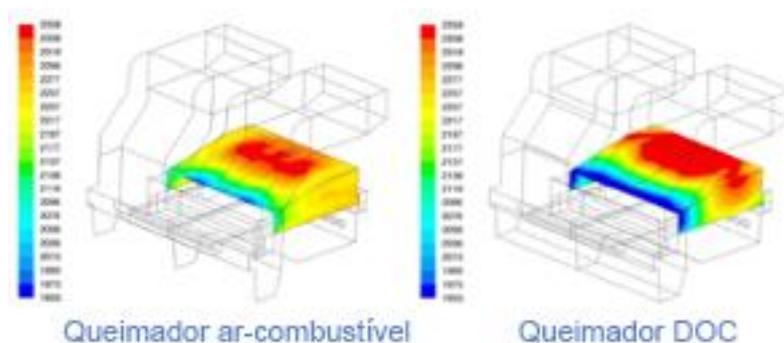


(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

Um sistema de aquecimento ineficiente pode, por exemplo, impedir que as panelas atinjam a temperatura adequada de pré-aquecimento antes de receber o aço líquido, ou que fornos reaqueçam tarugos, *billets* ou placas uniformemente. Outro problema da ineficiência do sistema de aquecimento é o controle inadequado da relação combustível-comburente que pode levar tanto ao excesso quanto à falta de oxigênio na combustão. Como resultado, tem-se uma chama desbalanceada que pode superaquecer certas áreas.

Um problema comum em aquecedores verticais para panelas de aciarias é a chama curta e sem firmeza, que acaba por superaquecer a região da linha de escória da panela, gerando uma fragilização na superfície do refratário. Já a seção do fundo da panela é penalizada por não receber o aquecimento adequado no início da curva de aquecimento, resultando em um choque de temperatura em seus *steps* seguintes. A Figura 2.45 mostra a comparação entre a uniformidade da temperatura para um sistema de aquecimento ar-combustível e um sistema DOC. Percebe-se que a chama balanceada do queimador JL é rígida, consistente e promove correta e uniforme distribuição de calor.

Figura 2.45 — Uniformidade da temperatura para sistemas de aquecimento ar-combustível e DOC.

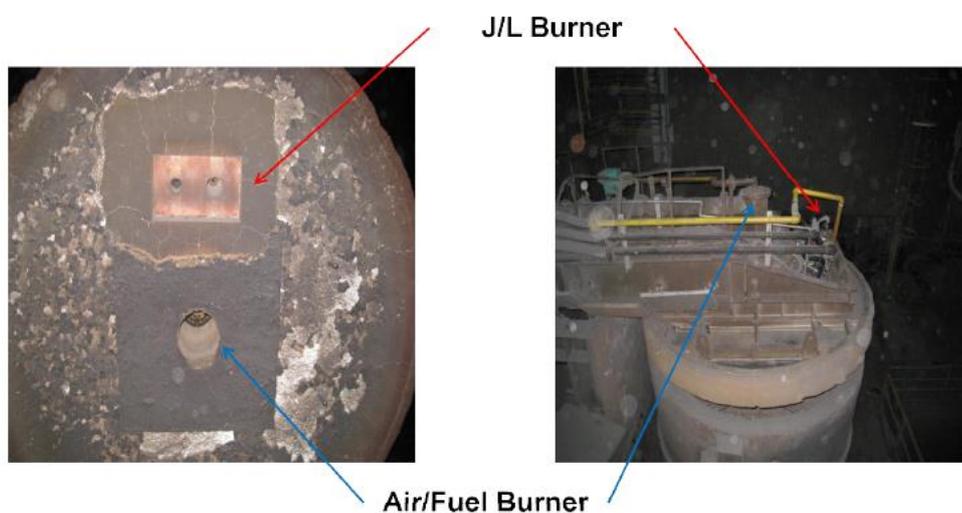


(Fonte: Praxair S/A, s.d.)

A seguir, dois exemplos que demonstram a potencialidade do uso da tecnologia DOC são abordados resumidamente: (1) desempenho e resultados da tecnologia DOC da Praxair S/A para pré-aquecimento de placas em siderúrgica no Japão e (2) economia de combustível para fornos de reaquecimento de tiras a quente através da oxicomustão.

No primeiro caso, Cates et al. (2011) comissionaram dois sistemas de pré-aquecimento de placas em uma siderúrgica semi-integrada, próximo a Tóquio (Japão). Como objetivos, a instalação do sistema buscava diminuir o consumo de combustível, reduzir as emissões de CO₂ e melhorar as características do aquecimento das placas da aciaria. Os novos queimadores JL foram instalados nas tampas das placas dos aquecedores verticais imediatamente ao lado dos tradicionais queimadores ar-combustível utilizados. Desta forma, seria possível operar com ambos os queimadores (Figura 2.46).

Figura 2.46 — Instalação dos queimadores JL e ar-combustível convencional.



(Fonte: Cates et al., 2011)

Na Figura 2.47, observa-se que a chama oxi-combustível é mais luminosa que a chama de combustão com o ar, o que pode ser traduzido como uma maior transferência de calor por radiação através do queimador JL. Outro ponto positivo identificado é o de que a distância entre a tampa e a panela pode ser menor para a oxicomustão. No queimador convencional ar-combustível, frequentemente usado com taxas mínimas de aquecimento suficientes para aquecer o fundo da panela, a tampa é mantida parcialmente aberta para evitar superaquecimento das seções superiores.

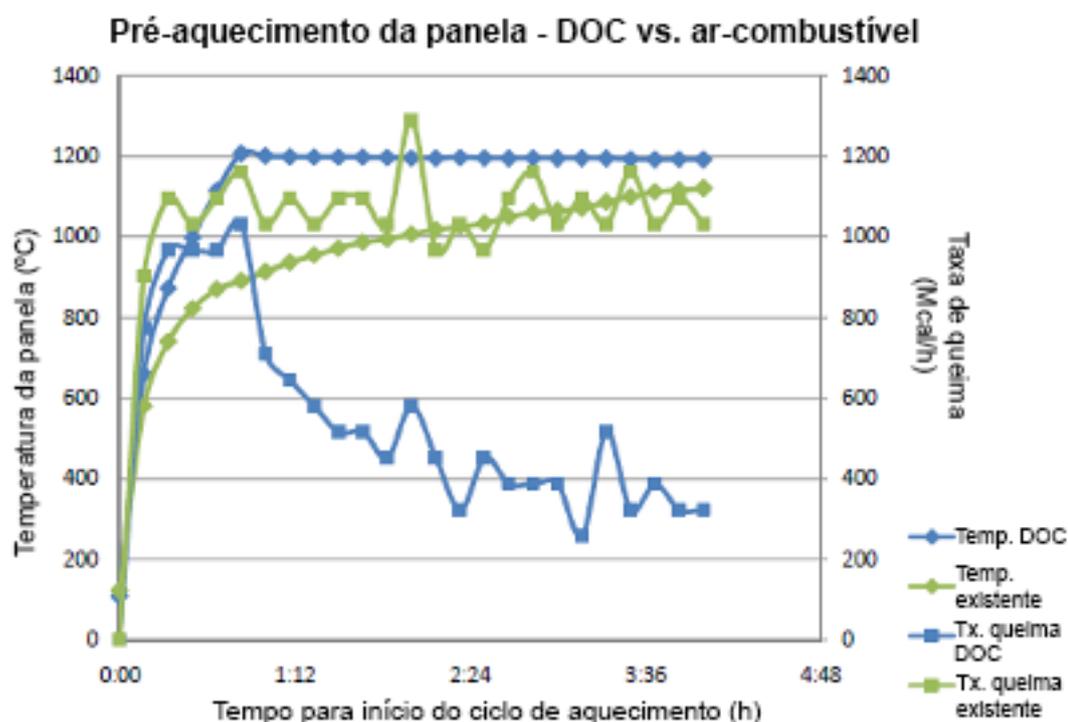
Figura 2.47 — Luminosidade das chamas oxi-combustível e ar-combustível.



(Fonte: Cates et al., 2011)

Para todos os testes, foram usadas panelas com a quantidade de corridas semelhantes, de forma que a espessura dos refratários fosse o mesmo. O teste foi feito simultaneamente com duas panelas lado a lado, uma usando o queimador JL e outra o queimador ar-combustível convencional. As panelas foram aquecidas por quatro horas, tendo o consumo de combustível, temperatura interna da tampa da panela e temperatura externa medidas a cada vinte minutos. A Figura 2.48 mostra a comparação entre as taxas de queima e as temperaturas alcançadas. O consumo total de combustível durante este teste de quatro horas foi 48% menor para o queimador JL se comparado ao queimador ar-combustível. A redução pode também ser explicada pelo menor tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura requerida de 1200 °C no queimador JL. Assim, pode-se reduzir tanto o consumo de combustível quanto o tempo de aquecimento.

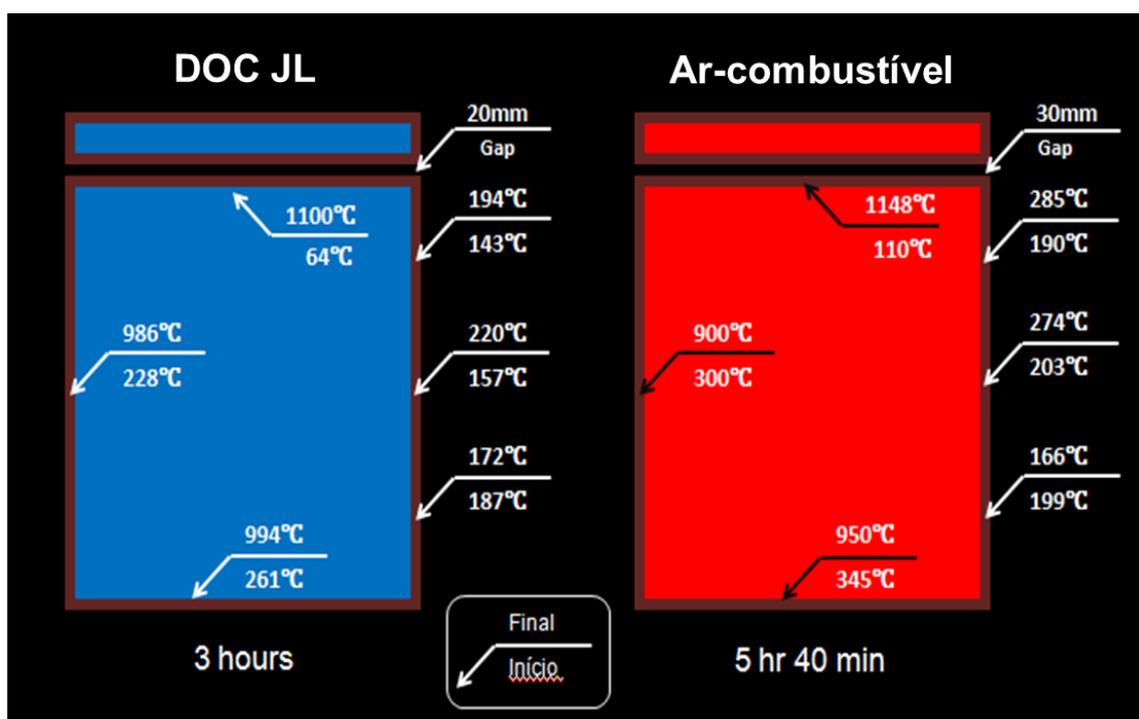
Figura 2.48 — Taxas de queima e temperaturas alcançadas.



(Fonte: Cates et al., 2011)

A Figura 2.49, mostra a temperatura das partes externa e interna da panela, indicadas pelas setas. No teste em questão, foram mantidas distâncias semelhantes entre as tampas das duas panelas, de 20 mm para panela DOC e 30 mm para a panela ar-combustível. Embora a panela aquecida usando DOC tenha iniciado o processo em temperatura mais baixa, a carcaça e o revestimento refratário interno atingiram temperaturas mais elevadas em um menor período de tempo. A temperatura do refratário no fundo da panela DOC atingiu 994 °C, enquanto a mesma região da panela com ar-combustível não ultrapassou 950 °C. A diferença de temperatura entre o lado e o fundo da panela foi menor para a panela DOC. Além disso, as temperaturas da carcaça indicam que as seções média e inferior da panela eram mais quentes para o DOC, enquanto o topo estava mais quente na panela de ar-combustível.

Figura 2.49 — Temperaturas do aquecimento JL e ar-combustível.



(Fonte: Adaptado de Cates et al., 2011)

Foi ainda comparado o consumo mensal de combustível avaliando a produção regular da usina a longo prazo, para o qual se obteve uma redução de 55% (Tabela 2.4). Subentende-se que a redução no consumo de combustíveis fósseis reduzirá de forma proporcional a emissão de CO₂.

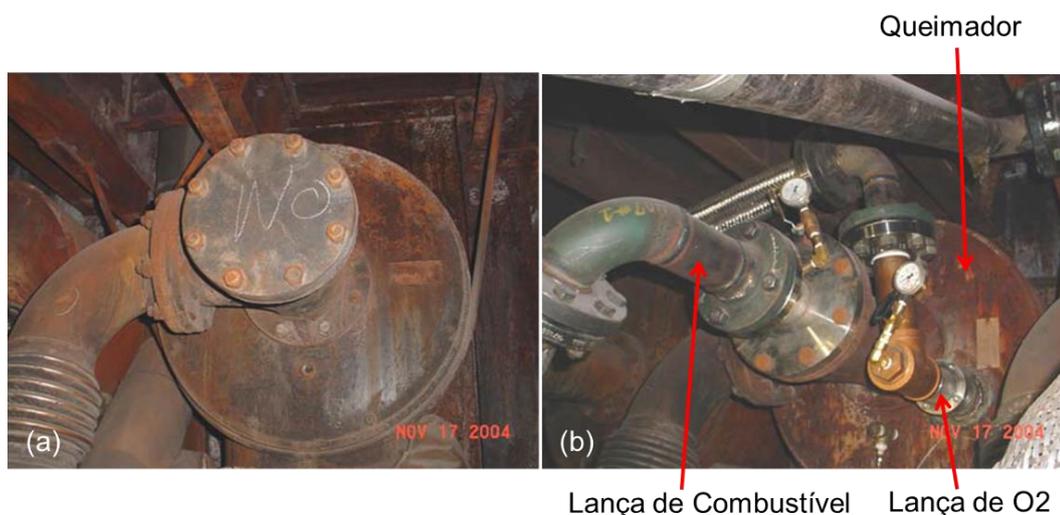
Tabela 2.4 — Consumo mensal de combustível.

	Ar-combustível	DOC
Período de tempo	Março/2010	Março/2011
Número de corridas	418	386
Consumo de combustível	55.906 NM ³	24.063 NM ³

(Fonte: Cates et al., 2011)

No segundo caso, as empresas Mittal Steel USA (Indiana Harbor) e Praxair S/A trabalharam juntas para implantar a tecnologia DOC no sistema de fornos de reaquecimento de tiras a quente, de modo a fornecer uma solução flexível aos seus crescentes custos de combustível. No intuito de minimizar os trabalhos nas paredes dos fornos e nos refratários, foi desenvolvido o sistema mostrado na Figura 2.50 para adaptar o queimador ar-combustível vigente à tecnologia DOC.

Figura 2.50 — Adaptação de queimador convencional (a) à tecnologia DOC (b).



(Fonte: Adaptado de Erfurth et al., 2006)

O forno em questão processa doze tipos diferentes de aço com várias especificações de cada. Inicialmente, foi feita uma tentativa de analisar o desempenho do sistema DOC em uma base de classificação por série. No entanto, devido às variações na temperatura de carga quente, na cobertura e nas taxas de atraso e produção para uma determinada rodada de testes, foi difícil identificar casos semelhantes para comparar ambos os processos de queima. Desta forma, optou-se pela comparação das médias mensais para calcular as variações no processo. Esta forma de abordagem é mais representativa, tendo em vista que a economia é baseada em médias mensais e não em alguns turnos selecionados. A Tabela 2.3 mostra o desempenho médio mensal de meses com parâmetros de processo e operação semelhantes, sendo um mês operado em ar-combustível e outro em DOC. Uma redução de 10% no consumo de combustível foi alcançada no segundo sistema.

Dividir a economia de combustível pelo oxigênio necessário produz uma métrica usada para avaliar a eficácia do oxigênio como uma tecnologia de redução no consumo de combustível. Tal métrica depende da porcentagem da entrada de calor que é convertida de ar-combustível para oxi-combustível, da temperatura de pré-aquecimento do ar, e da alteração na temperatura do gás de combustão após a conversão. Para o caso analisado, o valor é de 9,24 MM Btu/ton O₂, estando em consistência com os resultados de conversões de outros fornos. As condições de operação identificadas ainda na Tabela 2.5 foram projetadas para economizar cerca de US\$350.000/ano em comparação a fornos de gás natural com preços relativos ao início de 2004.

Tabela 2.5 — Desempenho médio mensal com as tecnologias DOC e ar-combustível.

Mês	Atraso (%)	Cobertura de forno (%)	Carga quente (%)	Taxa prod. média (tph)	MM Btu/ton aço	Ton O₂/ton aço
Ar-comb.	15,77	80,2	12,5	181,4	1,603	0
DOC	17,15	80,5	12,1	183,0	1,446	0,0171

(Fonte: Erfurth et al., 2006)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FORNALHA E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

Para a realização dos trabalhos foram utilizadas as instalações do Laboratório de Energia Térmica do Instituto de Pesquisas Tecnologias (IPT) do estado de São Paulo. A fornalha cilíndrica utilizada, fabricada pela IPT, possui diâmetro de 1,1 m; comprimento de 4 m; dupla carcaça metálica resfriada a água contendo dez compartimentos monitorados por termopares; termopar tipo K para análise da temperatura dos gases de exaustão, o qual é usado como referência para controle da temperatura de processo; sonda refrigerada para coleta dos gases de exaustão que serão analisados; e possibilidade de instalação de diferentes queimadores com potência máxima de 1,2MW. Dado o porte da fornalha, mostrada na Figura 3.1, é possível simular situações de equipamentos industriais como tubulões de caldeiras fogo-tubular, fornos rotativos, fornos de forjaria e reaquecimento de placas em siderúrgicas, entre outros.

Figura 3.1 — Visão externa da fornalha.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

O monitoramento e aquisição de dados se dá por meio da instrumentação do sistema, que possui dois cavaletes *skidados* onde são feitos os controles de vazão, pressão e temperatura do O₂ e do gás natural que adentram o queimador. Estes dados são controlados por um CLP com IHM da marca *Unitronics*, modelo V1210 - T20BJ. Os *skids*, CLP e IHM podem ser vistos na Figura 3.2.

Figura 3.2 — Sistema de controle de combustão.

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Não há sistema integrado ao CLP para controle exclusivo da vazão de ar comprimido. Neste trabalho, o controle da estequiometria da reação foi realizado através do ajuste da vazão de gás natural, que pode ser monitorado e ajustado pelos IHM e CLP; e da abertura da válvula agulha, de forma manual, para o ar comprimido. A estequiometria da reação foi confirmada através da leitura em tempo real da análise do O₂ residual nos gases de exaustão.

Foram usados dois tipos de queimadores do fabricante *White Martins*, um para oxicombustão (modelo *Optifire* tipo J) e outro para combustão com ar (modelo *Optifire Dualtech*). Ambos os sistemas estavam equipados com queimador piloto e sensor de chama ultravioleta. As Figuras 3.3 e 3.4 mostram os queimadores *Optifire Dualtech* e *Optifire* tipo J.

Figura 3.3 — Queimadores usados no experimento.

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 3.4 — Queimadores montados na fornalha.



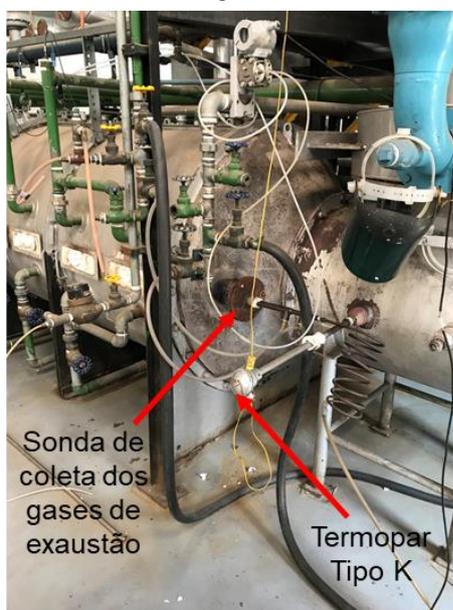
QUEIMADOR OPTIFIRE TIPO J

QUEIMADOR DUALTECH

(Fonte: Zanotelli, 2019)

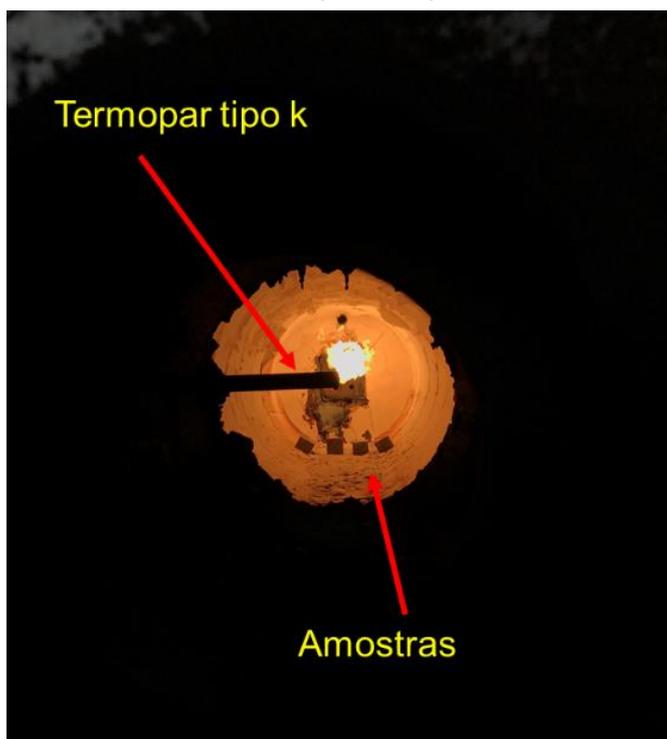
A temperatura foi controlada por meio de um termopar tipo K acoplado ao ducto de saída dos gases de exaustão. A análise dos gases de pós-combustão, por sua vez, foi realizada a partir da coleta obtida por uma sonda refrigerada acoplada ao fundo da fornalha, passando por filtro, bomba de sucção, condensador, filtro fino e finalmente analisador de gases, conforme observado nas Figura 3.5 e 3.6. A análise de CO₂ de exaustão ocorreu em equipamento do fabricante *ABB*, modelo AO2020, e o O₂ de exaustão foi avaliado por equipamento do fabricante *Horiba*, modelo PG-350. A Figura 3.7 mostra os analisadores em operação.

Figura 3.5 — Sonda de coleta dos gases de exaustão e termopar tipo K.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 3.6 — Vista da zona de queima a partir do fundo da fornalha.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 3.7 — Analisadores dos gases de exaustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Para pesagem das amostras utilizou-se balança do fabricante *Marte*, modelo MB16K V1.2, com capacidade para 16,2 kg e precisão de 0,1 g.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TIJOLOS ESTUDADOS

Para a realização dos testes, foram selecionados quatro tipos de tijolos refratários de MgO-C usados em painéis de aciarias, produzidos com magnésia fundida de alta qualidade. Os tijolos foram fornecidos pela empresa RHI-Magnesita e suas composições determinadas em substância queimada a 1025 °C estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 — Propriedades de tijolos refratários de MgO-C utilizados.

Tijolo	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	C (%)	Ap. por. (%)	CCS (MPa)
1	97,3	0,2	0,6	0,5	1,2	12,0	3,0	40
2	93,7	3,9	0,6	0,5	1,2	12,0	3,9	40
3	94,2	3,7	0,5	0,5	1,1	6,1	4,6	36
4	97,5	0,2	0,6	0,5	1,2	6,0	3,0	38

(Fonte: RHI-Magnesita)

Os tijolos 1 e 4 destacam-se pelo alto teor de MgO (~97,5%) e baixo teor de Al₂O₃, mas o tijolo 1 tem 12% C, enquanto o tijolo 4 possui 6% C. Ambos têm 3% de porosidade aparente. Os tijolos 2 e 3 possuem menor teor de MgO (~94%), mas maior teor de Al₂O₃ (~4%). Entretanto, o tijolo 2 apresenta 12%C e o tijolo 3,6%C. Ambos têm porosidade próxima, de 3,9% e 4,6%, respectivamente. Devido ao alto teor de carbono, os tijolos 1 e 2 são mais utilizados na linha de escória, enquanto os tijolos 3 e 4, com menor teor de carbono, são utilizados na zona de metal.

3.3 METODOLOGIA DOS TESTES

Os tijolos foram cortados em aproximadamente um quarto do tamanho original, tendo suas dimensões reduzidas de 30 x 20 x 20 cm para 10 x 10 x 10 cm. Foram realizados dois ensaios com quatro amostras, uma de cada composição, posicionadas em dois locais diferentes no forno, totalizando oito tijolos em cada experimento. Além da numeração, os tijolos foram diferenciados por letras, conforme sua posição no forno de teste.

Conforme ilustrado na Figura 3.8, as amostras identificadas com a letra A ficaram posicionadas a 3 m do queimador enquanto as amostras identificadas com a letra B estavam posicionadas a 1 m do queimador. O queimador está posicionado de frente

para a Figura 3.8, com a chama projetada em direção ao orifício de visualização e canal de gases de pós-combustão.

Figura 3.8 — Posicionamento das amostras dentro da fornalha.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

A metodologia consiste basicamente na reprodução do aquecimento de uma panela de aciaria, seguindo as condições indicadas pelo fabricante do material refratário. Contudo, por medidas de segurança e devido à limitação no tempo de operação assistida da fornalha, cujos horários ficaram limitados ao expediente comercial, não foi possível seguir fielmente as taxas de aquecimento e as 20 horas consecutivas de queima indicadas pelo fabricante das amostras (Figura 2.15). Todavia, como o objetivo deste trabalho é a avaliação do comportamento do material refratário exposto à oxicomustão em comparação com a combustão com ar, optou-se por usar uma taxa de aquecimento mais elevada para diminuir o tempo de queima para 6 h, o que possibilitou o acompanhamento integral do experimento. Desta forma, iniciou-se o ensaio em 400 °C por 1 h, e em seguida elevou-se a temperatura em 200 °C até atingir 600 °C por mais 1 h, e assim sucessivamente até o patamar de 1200 °C, com duração de 2 horas.

O controle das vazões de gás natural e O₂ para o experimento com oxicomustão foi realizado no IHM do CLP, inserindo os *setpoints* de temperatura e o tempo de residência desejados. Conforme a temperatura atingia o patamar

estabelecido (temperaturas $\geq 600^{\circ}\text{C}$), o sistema reduzia a vazão de gás natural e oxigênio de modo a manter a temperatura estável, buscando uma condição de chama estequiométrica. O resultado dos ensaios de oxicomustão e combustão a ar estão mostrados no Capítulo 4 (Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4) e foram obtidos a cada 10 segundos.

Portanto, foi avaliada a influência da atmosfera de queima no aquecimento de tijolos de diferentes composições químicas, teores de carbono e porosidade. Além disso, foi investigado o efeito da posição dos tijolos em relação à chama.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS A QUEIMA

3.4.1 Pesagem

O experimento com oxicomustão e com combustão ar-combustível foram realizados em dias subsequentes. Ao término de ambos os testes, a fornalha foi desligada, mantendo-se as camisas refrigeradas resfriando o seu interior até a manhã do dia seguinte. Cada amostra foi retirada do forno, identificada de acordo com sua posição dentro da fornalha e imediatamente pesada, conforme mostrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 — Pesagem e identificação das amostras conforme posição no forno.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

3.4.2 Medição da espessura de descarbonização

A espessuras de descarbonização foram obtidas através da simples medição com paquímetro digital da extensão da região de cor clara mostrada na Figura 3.10, da face externa para o centro da peça.

Figura 3.10 — Peças prontas para medição.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Para dar mais confiabilidade aos resultados, optou-se por aumentar o número de medições e tirar as medidas em duas faces da peça. A primeira face foi denominada de Face, e estava posicionada perpendicular ao sentido da chama. A segunda face foi chamada de Topo, e estava posicionada paralelamente à chama. A Figura 3.11 mostra as peças como estavam dispostas em relação à chama, com as faces identificadas pelas letras F e T.

Figura 3.11. — Identificação das faces medidas conforme sua posição relativa à chama.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Os dados apresentados no Capítulo 4 (Tabelas 4.2 e 4.3) são valores médios de três medições de cada lado em cada face cortada F e T de cada tijolo.

3.4.3 Descrição da análise das fases e da microestrutura

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada utilizando um difratômetro de raios X (DRX) da marca *Philips*, modelo X'Pert, operando a 40 kV e 40 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$, passo de $5^\circ/1\text{s}$ e intervalo de ângulos analisados de 5° a 75° . As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio do *software* X'Pert HighScore através de comparação do diagrama da amostra com aquele dos materiais de referência catalogados. Para a análise, a amostra foi moída, peneirada em peneira ABNT #325 e seca em estufa a 110°C por 90 min. Em seguida, foi compactada em um suporte de alumínio e inserida no centro do difratômetro. A técnica tem a limitação de detectar componentes presentes em concentração inferior a 5%.

A microestrutura dos tijolos após a queima foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada da marca *Hitachi*, modelo TM3000, que possibilita análises microscópicas com aumento de até 30.000 vezes. Na análise ao MEV, as amostras cortadas dos tijolos foram colocadas sobre um suporte contendo uma fita adesiva de carbono, onde então foram submetidas a um feixe de elétrons com capacidade de 15 keV formando a imagem virtual das partículas com os elétrons secundários emitidos pela amostra. Este MEV possui um equipamento acessório para espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectrometer*), da marca *Oxford Instruments*, modelo SwiftED3000, que possibilita análises elementares das amostras desde o boro ($Z = 5$) até o urânio ($Z = 92$). Com este acessório podem ser obtidas análises químicas qualitativas em microescala, e tal informação química pode ajudar na interpretação da microestrutura.

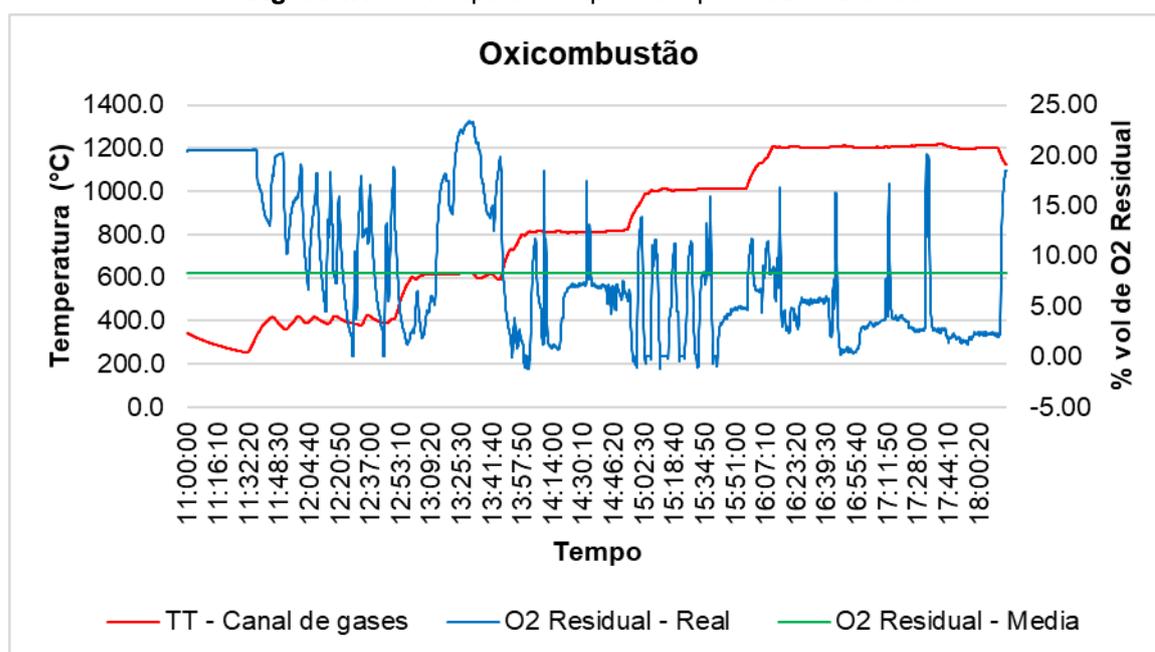
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DA QUEIMA NA FORNALHA EM COMBUSTÃO CONVENCIONAL E OXICOMBUSTÃO

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as rampas de temperatura usadas para o experimento com oxicomustão e com combustão a ar, respectivamente. A linha vermelha indica a variação da temperatura no canal dos gases de exaustão, captada pelo termopar tipo K. A linha azul mostra o O₂ residual contido nos gases de exaustão, que não reagiu na reação de combustão e deixou o sistema como excesso. Já a linha verde representa a média aritmética do excesso de O₂ (linha azul) no sistema.

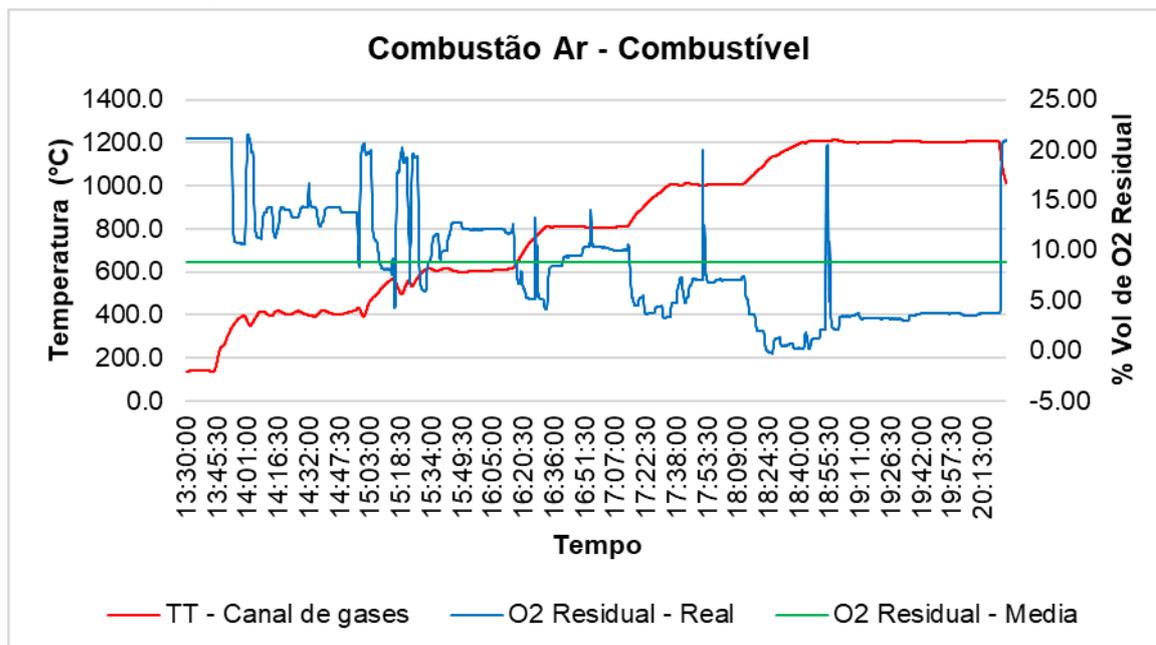
O resultado indica 8,77% em volume para a combustão com ar-combustível e 8,32% em volume para a oxicomustão.

Figura 4.1 — Rampa de temperatura para oxicomustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

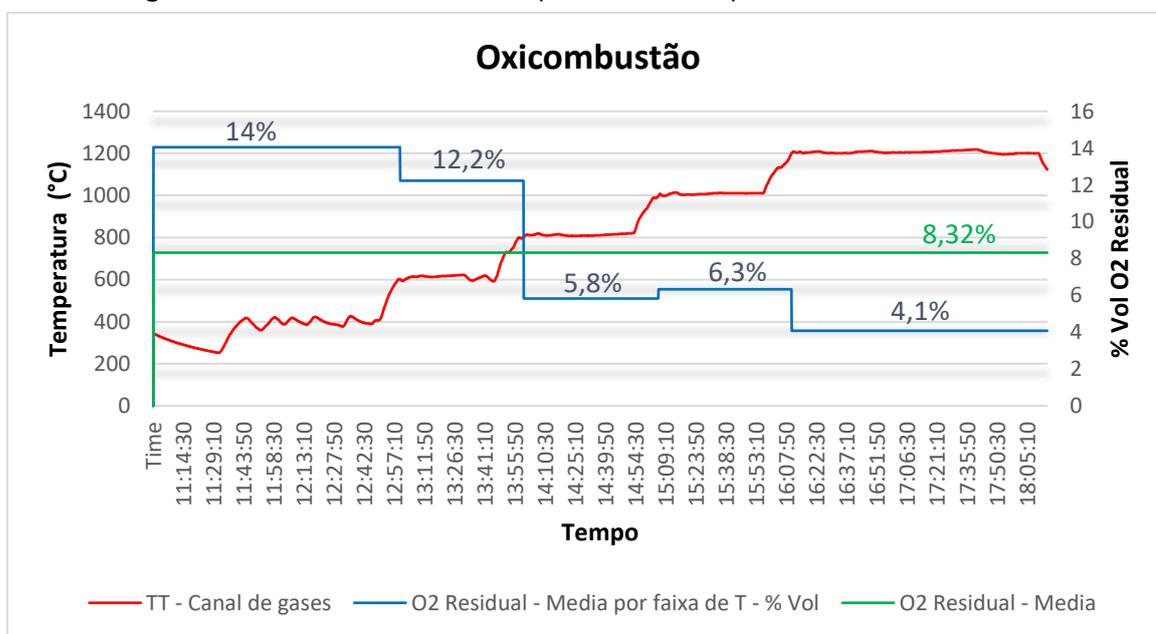
Figura 4.2 — Rampa de temperatura para combustão convencional.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

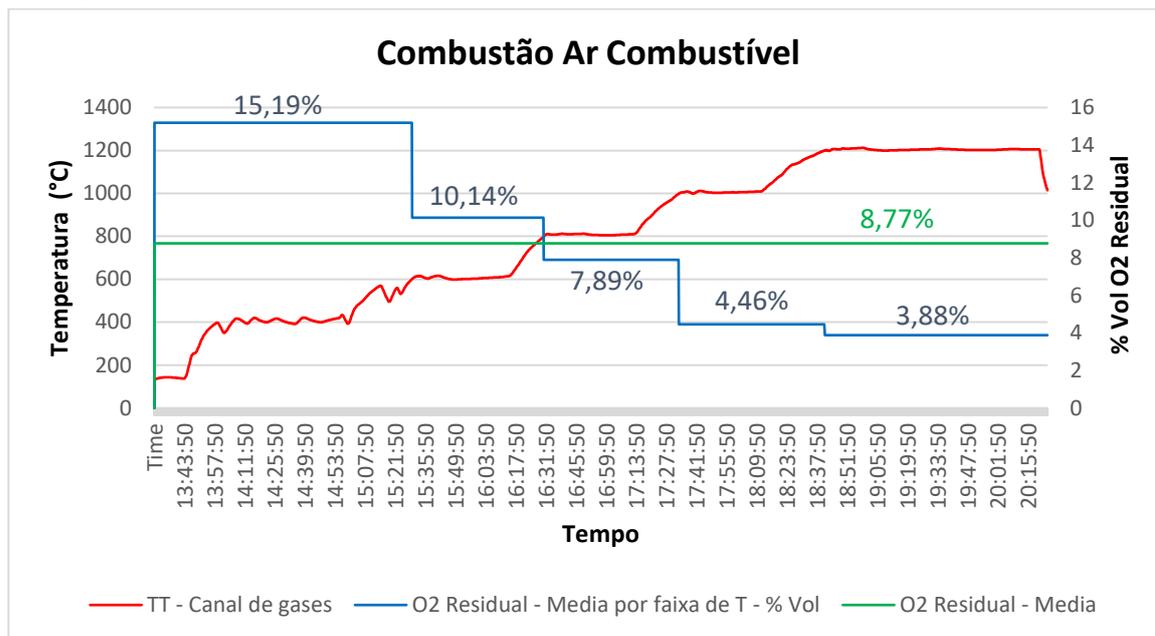
Nas Figuras 4.3 e 4.4, a linha verde apresenta a volume percentual médio de O₂ residual em todo o experimento e a linha azul mostra o O₂ residual médio por faixa de temperatura.

Figura 4.3 — Média de O₂ residual por faixa de temperatura em oxicombustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 4.4 — Média de O₂ residual por faixa de temperatura em combustão convencional.



Na temperatura de 400 °C, foi necessário acender os queimadores de forma intermitente, para ambos os ensaios, uma vez que não foi possível controlar vazões baixas o suficiente para atingir uma potência mínima que mantivesse a temperatura no patamar desejado. Isso pode ser visto na leve oscilação da temperatura durante esta condição. Para as demais condições, em temperaturas mais elevadas, o controle de vazão e de potência não necessitou do mesmo tipo de intervenção.

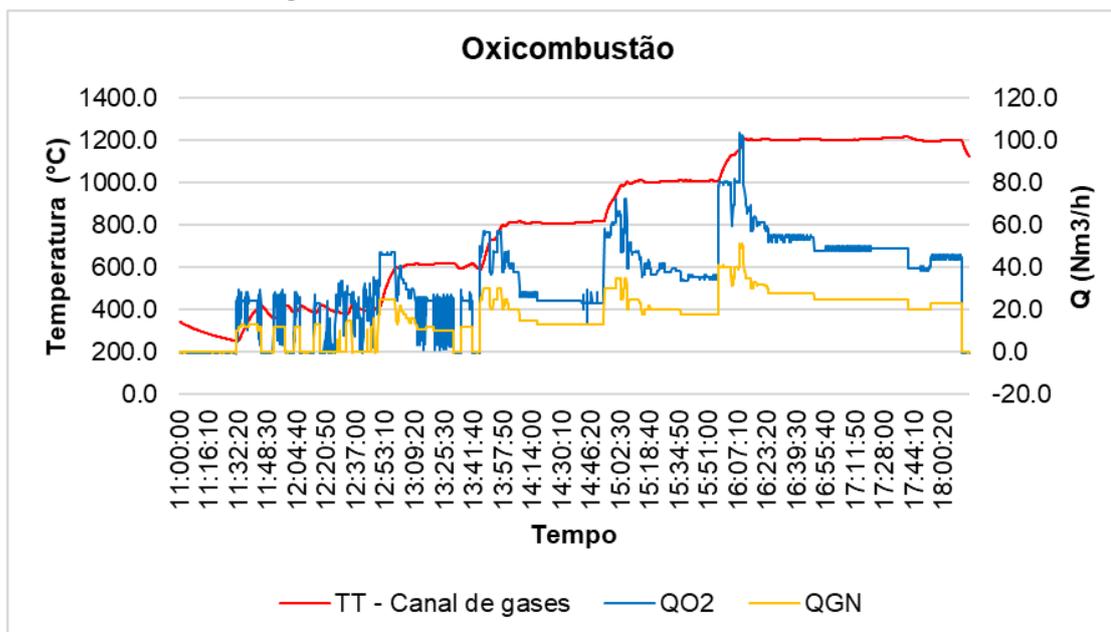
A alta potência da chama de oxi-combustível levou a algumas diferenças no controle do forno, sendo necessário diminuir e aumentar o fluxo de gases de combustão e, por sua vez, a própria potência da chama. Tal fato causou um distúrbio momentâneo na razão O₂/gás natural, como pode ser visto pelos picos de O₂ na Figura 4.1. Entende-se, portanto, que a chama de oxicomustão possui uma intensidade poderosa que leva a atingir o alvo de temperatura rapidamente, quando o analisador de termopar tipo K mede a temperatura dos gases de exaustão. Ainda que a temperatura tenha sido extremamente sensível à variação de potência sendo capturada pelos gases de combustão, as ações de controle tomadas não afetaram a temperatura média dos tijolos.

Para o experimento a combustão ar-combustível, a vazão de gás natural também foi ajustada pelo IHM do PLC. Como não há sistema integrado para vazão de ar no PLC, esta variável foi controlada manualmente através da abertura ou fechamento de uma válvula agulha. Devido à menor potência da chama convencional, não se fez necessária grande flutuação no controle de vazão. Tal fato é mostrado nos

picos pontuais de O_2 da Figura 4.2. Além disso, na oxicombustão, o volume de oxigênio residual foi um pouco mais elevado em temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, exatamente quando a oxidação do grafite é maior. Portanto, uma condição mais crítica foi usada para a oxicombustão.

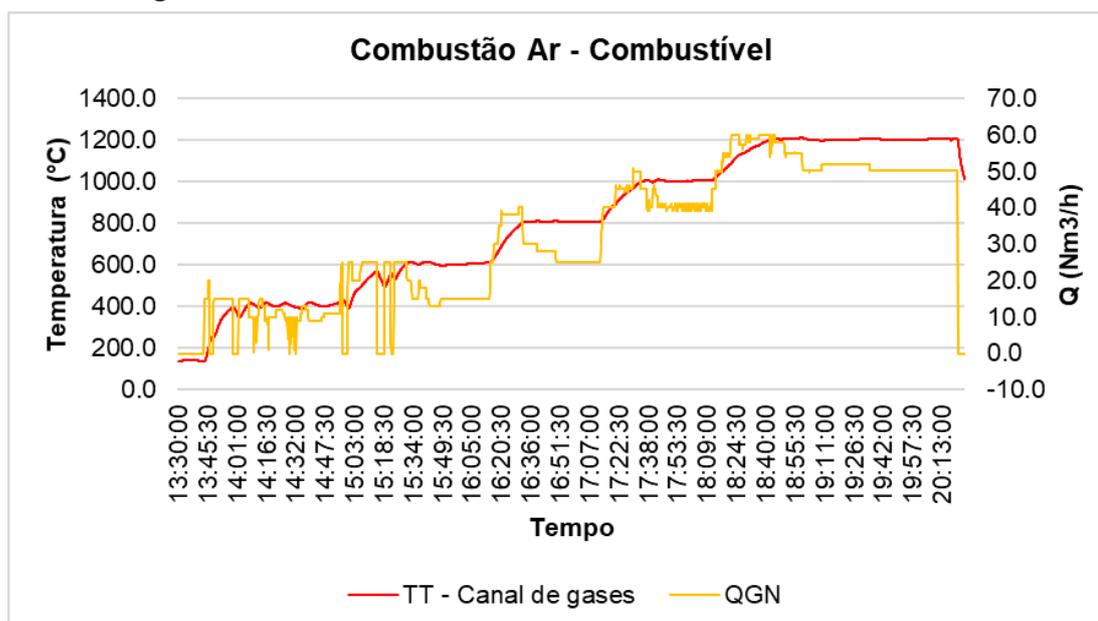
O acompanhamento das vazões usadas no experimento está mostrado nas Figuras 4.5 e 4.6.

Figura 4.5 — Vazão de O_2 e GN em oxicombustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 4.6 — Vazão de GN em combustão convencional ar-combustível.



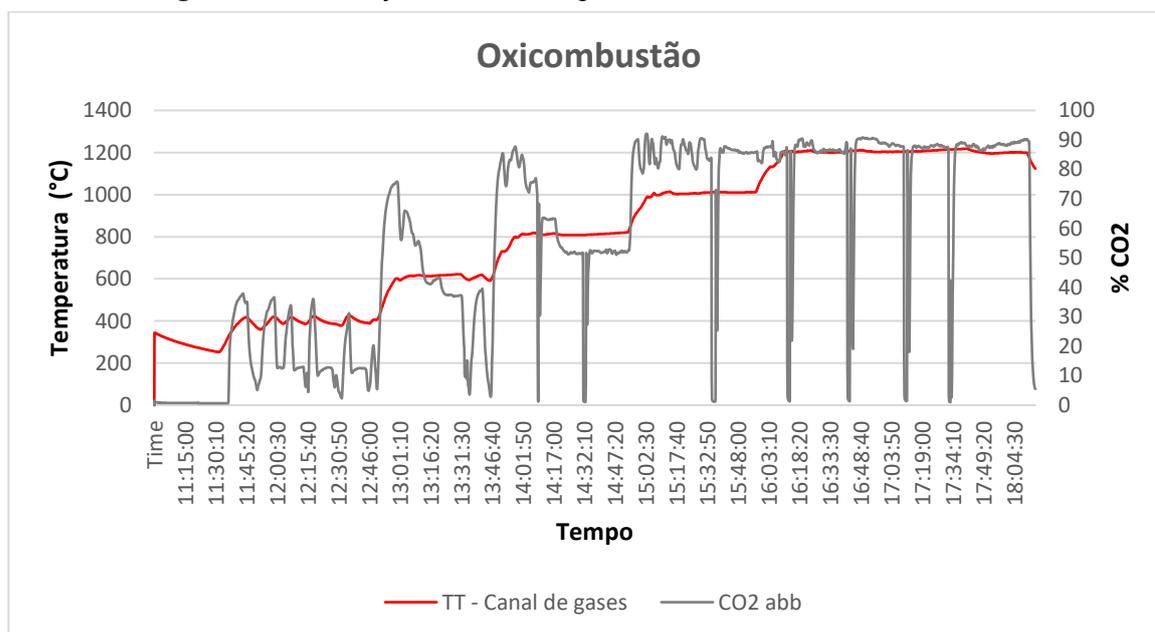
(Fonte: Zanotelli, 2019)

Os consumos totais de gás natural e oxigênio no experimento oxi-combustível foram de 6.249 Nm³ e 12.397 Nm³, respectivamente. Para o experimento ar-combustível, o consumo de gás natural totalizou 11.239 Nm³.

A geração de CO₂ foi analisada em volume percentual, apresentando valores próximos a 90% na oxicomustão e 10 % na combustão ar-combustível. Tais valores resultam em um balanço volumétrico de CO₂, N₂, e O₂ em aproximadamente 100% para ambos os casos. Sabe-se que os analisadores de gases de exaustão utilizados não detectam N₂; que o forno usado não é hermeticamente fechado, permitindo entrada de ar falso; e que o ar possui cerca de 79% de N₂. Isso explica o valor de 10% de CO₂ para a combustão ar-combustível contra 90% da oxicomustão. O percentual restante (~10%) para atingir os 100% do volume pode ser explicado pela entrada de ar falso no sistema.

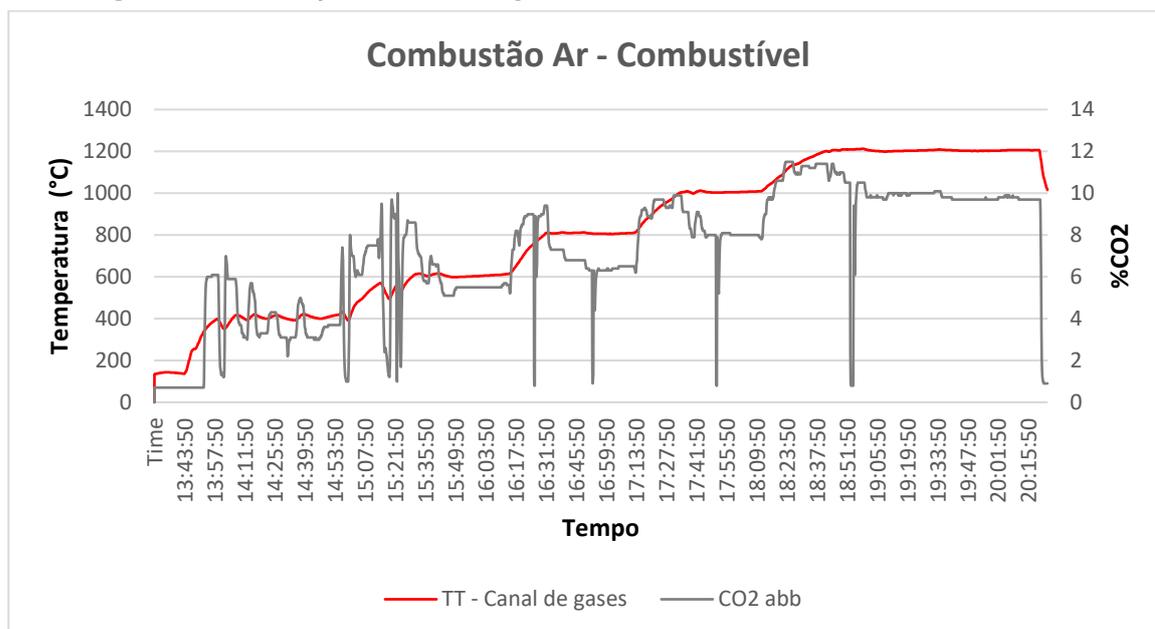
Nas Figuras 4.7 e 4.8 são mostrados os gráficos com os percentuais de CO₂ gerados.

Figura 4.7 — Geração de CO₂ nos gases de exaustão em oxicomustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 4.8 — Geração de CO₂ nos gases de exaustão em combustão convencional.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Os dados apresentados mostram uma economia importante de combustível ao operar o forno com oxicomustão. Aproximadamente 45% do combustível foi economizado. De fato, ocorre também uma redução das emissões de CO₂ significativa e proporcional à quantidade de combustível economizado, o que representa um importante ganho ambiental.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL REFRAATÁRIO APÓS A QUEIMA

4.2.1 Análise da perda de massa dos refratários

Para esta avaliação, foram analisadas as diferenças de massa decorrente, principalmente, da descarbonização de cada amostra. A amostra 3a para o teste de oxicomustão foi desconsiderada, visto que sofreu ruptura ao ser retirada do forno e por isso não aparece na Tabela 4.1. Observa-se que a perda de massa é correspondente a uma camada que sofre intensa descarbonização, não ocorrendo a perda total de carbono dos tijolos.

Tabela 4.1 — Análise comparativa da perda de massa entre refratários submetidos a oxicomustão e combustão a ar.

Tijolo	Perda de massa em oxicomustão (%)	Perda de massa em ar-combustão (%)	Diferença de perda de massa (%) oxi-ar
1.a (12%C)	9.70	8.15	1.54
1.b	9.52	8.72	0.80
2.a (12%C)	5.85	4.92	0.93
2.b	5.13	5.33	-0.20
3.a (6%C)	-	3.74	-
3.b	3.92	3.86	0.06
4.a (6%C)	4.24	6.58	-2.34
4.b	3.91	6.93	-3.02
Média	6.04	6.03	0.01

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Na oxicomustão, o tijolo 1 apresentou maior perda de massa que os demais, o que pode ser explicado pelo maior teor de carbono (12% C) e menor ou ausência de agente antioxidante. A segunda maior perda é do tijolo 2, ainda que consideravelmente menor que a observada para o tijolo 1. Os tijolos 1 e 2 têm o mesmo teor de carbono, mas a última possui antioxidante, representado pela alumina na composição química da Tabela 3.1. As peças 3 e 4 (ambas a 6% C) apresentaram praticamente a mesma perda, independentemente da presença de antioxidante no tijolo 3. Contudo, a maior porosidade inicial desta pode ter sido um fator de compensação. Há também uma pequena variação na perda de massa para amostras da mesma composição química (1a e 1b, por exemplo), de acordo com a posição de cada tijolo dentro do forno.

Coerentemente, a combustão a ar expressa o que foi apresentado na oxicomustão. O tijolo 1 teve a maior perda de massa, agora, seguido pelo tijolo 4. As amostras 2 e 3, com alto nível de antioxidantes, apresentaram as menores perdas e, dentre eles, o tijolo 3, com o menor teor de carbono, teve a menor perda de todas. No tijolo 2 uma quantidade maior do carbono inicial ainda foi constatada (tabela 3.1). Houve também uma pequena variação na perda de massa, entre amostras em diferentes posições dentro do forno. No entanto, na oxicomustão, todas as amostras no final do forno apresentaram maior perda de massa, resultado oposto ao obtido na combustão a ar.

Teoricamente, a oxidação dos aditivos (Al, Si), a recarbonação de CaO e a hidratação refratária (essas últimas reações podem ocorrer após o resfriamento das amostras) representam ganho de massa, o que pode compensar parcialmente a perda

de massa de carbono (formação de monóxido de carbono) e desvolatilização de resina. Importante ressaltar que a perda de massa não corresponde apenas ao valor de carbono nos tijolos novos, uma vez que o tijolo 4 apresentou uma perda maior que o teor de carbono quando submetido à combustão a ar. A perda de massa é fortemente influenciada pelas propriedades da camada que sofre intensa descarbonização, como mostra a Figura 3.10. Conseqüentemente, a influência da porosidade do tijolo novo (Tabela 3.1) não é clara.

As amostras 2b e 3b não apresentaram praticamente nenhuma diferença na perda de massa entre os processos de combustão. O tijolo 4 teve uma forte variação, com melhores resultados para a oxicombustão, e os tijolos 1 e 2 tiveram uma variação intermediária, de acordo com a posição no forno. Portanto, considerando os valores médios, a perda de massa foi a mesma nos dois processos. Assim, a composição química dos tijolos foi mais importante que o tipo de combustão em relação à perda de massa. Isso faz sentido, pois as temperaturas e o teor médio de oxigênio eram aproximadamente os mesmos no forno (Figuras 3.14 e 3.15). Deve-se notar também que a composição da atmosfera local de queima, ou a distância da chama, também interfere na perda de massa.

4.2.2 Análise da espessura de descarbonização

Conforme demonstrado na análise de perda de massa, a influência do tipo de tijolo foi o fator mais importante ao considerar a resistência à oxidação, como também demonstraram os resultados da medição da espessura da camada descarbonizada (Tabela 4.2).

De acordo com os dados da Tabela 4.2, o desempenho do tijolo 1 na oxicombustão foi significativamente inferior aos demais. Em geral, os tijolos apresentaram um comportamento alternado de acordo com o tipo de combustão e a posição dentro do forno, e a diferença entre oxicombustão e combustão convencional foi pequena. Desconsiderando-se o tijolo 1, a diferença média é menor do que o observado na comparação dos valores entre as posições A e B no forno.

Tabela 4.2 — Espessura da camada descarbonizada (CD) em refratários submetidos a oxicombustão e combustão a ar.

Tijolo	CD oxi-combustível (mm)	CD ar-combustível (mm)	oxi-ar (mm)	Posição (a-b) oxi (mm)	Posição (a-b) ar (mm)
1.a	14.2±0.5	9.3±0.5	4.9	-0.8	-1.6

1.b	15.0±0.4	10.9±0.3	4.2		
2.a	8.0±0.8	7.8±0.1	0.2	0.5	-0.8
2.b	7.5±0.3	8.6±0.4	-1.1		
3.a	12.0±0.5	9.5±0.2	2.5	1.0	-1.5
3.b	11.0±0.6	11.0±0.3	0.0		
4.a	11.7±0.5	10.0±0.4	1.7	1.0	-1.5
4.b	10.7±0.5	11.5±0.5	-0.8		
Média	11.3±0.5	9.8±0.3			

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Tabela 4.3 — Espessura da CD entre refratários, independentemente da posição no forno.

Tijolo	Perda em oxcombustão (mm)	Perda em ar-combustão (mm)	Diferença oxi-ar (mm)	Diferença oxi-ar (%)
1	14.6	10.1	4.5	31.04
2	7.8	8.2	-0.4	-5.54
3	11.5	10.3	1.2	10.87
4	11.2	10.8	0.4	3.99

(Fonte: Zanotelli, 2019)

O tijolo 2 provou ser o mais adequado para a oxcombustão, sendo também o melhor para a combustão a ar, como pode ser observado na Tabela 4.3. Para este tijolo, a oxidação na combustão a ar foi ~5,5% maior que na oxcombustão. A variação no sistema de combustão não levou a uma mudança significativa no tijolo 4, enquanto a variação no tijolo 3 foi de aproximadamente ~11%. A alteração do sistema de combustão não afetou a resistência à descarbonização ou a perda de massa dos tijolos, considerando-se as amostras 2, 3 e 4. No entanto, é necessário ressaltar que condições experimentais, como a maior taxa de aquecimento utilizada nos testes, foram mais críticas do que as utilizadas na prática industrial para oxcombustão e ar-combustão. Dessa forma, a perda por descarbonização foi maior do que os testes relatados na literatura.

Individualmente, o pior desempenho do tijolo 1 em oxi-combustível deve ser considerado com cuidado. Isso é importante ao selecionar as propriedades de tijolos refratários, especialmente em uma região crítica na panela de fabricação de aço, como a linha de escória. Ainda que as propriedades relacionadas à resistência à corrosão de um tijolo sejam as mais importantes, ressalta-se que quanto menor a degradação inicial do tijolo óxido C e a consequente perda de carbono em sua primeira etapa, maior a vida útil do revestimento refratário.

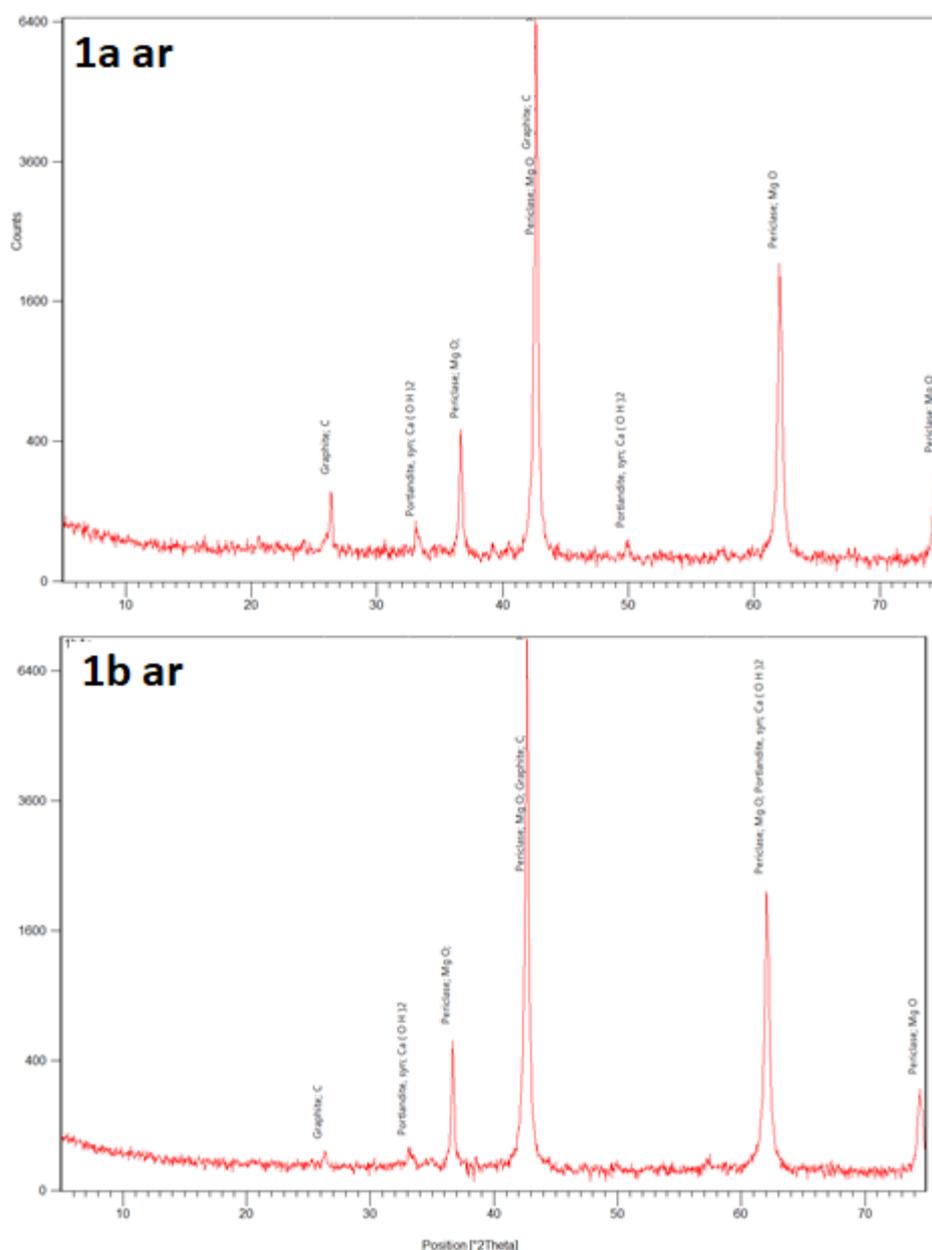
4.2.3 Análise mineralógica dos refratários após a queima

A identificação das fases mineralógicas presente nos refratários analisados foi baseada nos resultados obtidos por DRX, e está apresentada em tópicos separados conforme cada tecnologia de combustão. As análises representam o universo das fases mineralógicas encontradas nas regiões descarbonizadas dos refratários, e têm como objetivo identificar as fases após o aquecimento e nas regiões afetadas pelo experimento.

4.2.3.1 Combustão convencional: ar-combustível

A Figura 4.9 mostra o resultado da análise qualitativa das fases mineralógicas das amostras 1a e 1b aquecidas por combustão convencional. Estes refratários apresentaram praticamente o mesmo difratograma, para os quais foram encontradas periclásio (MgO) e grafita (C) como fases primárias e portlandita (Ca(OH)_2) como fase secundária. A fase portlandita vem da hidratação do CaO ao ar devido ao resfriamento e tempo de espera até a análise.

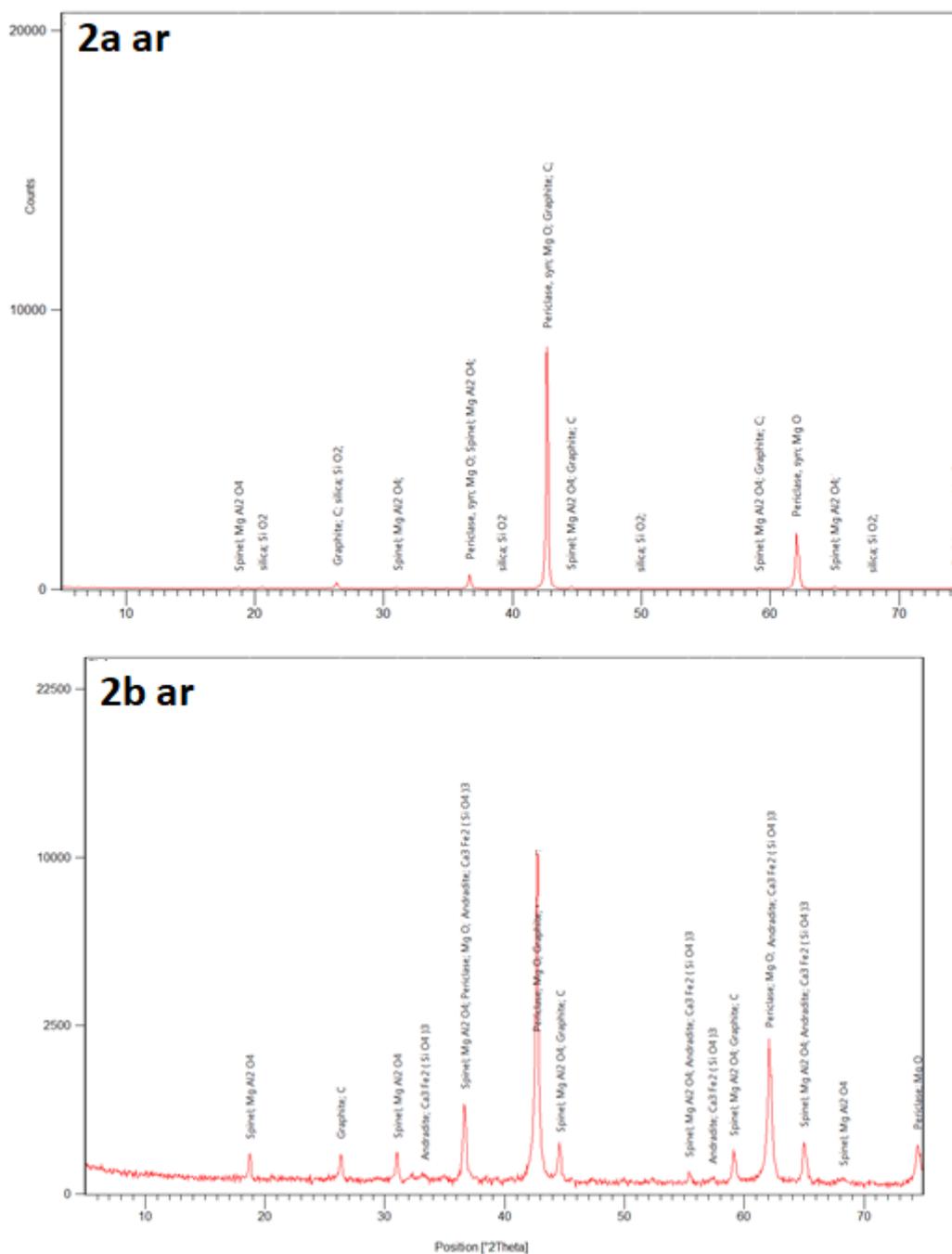
Figura 4.9 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 1a e 1b em ar-combustível.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

A Figura 4.10 mostra o resultado da análise para as amostras 2a e 2.b. Como se pode observar nos DRX, ambas apresentam periclásio, grafita e espinélio ($\text{MgAl}_2\text{SiO}_2$) como fases principais. A diferença entre os tijolos encontra-se na fase minoritária, sendo sílica (SiO_2) para a amostra 2a e andradita ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) para a amostra 2b.

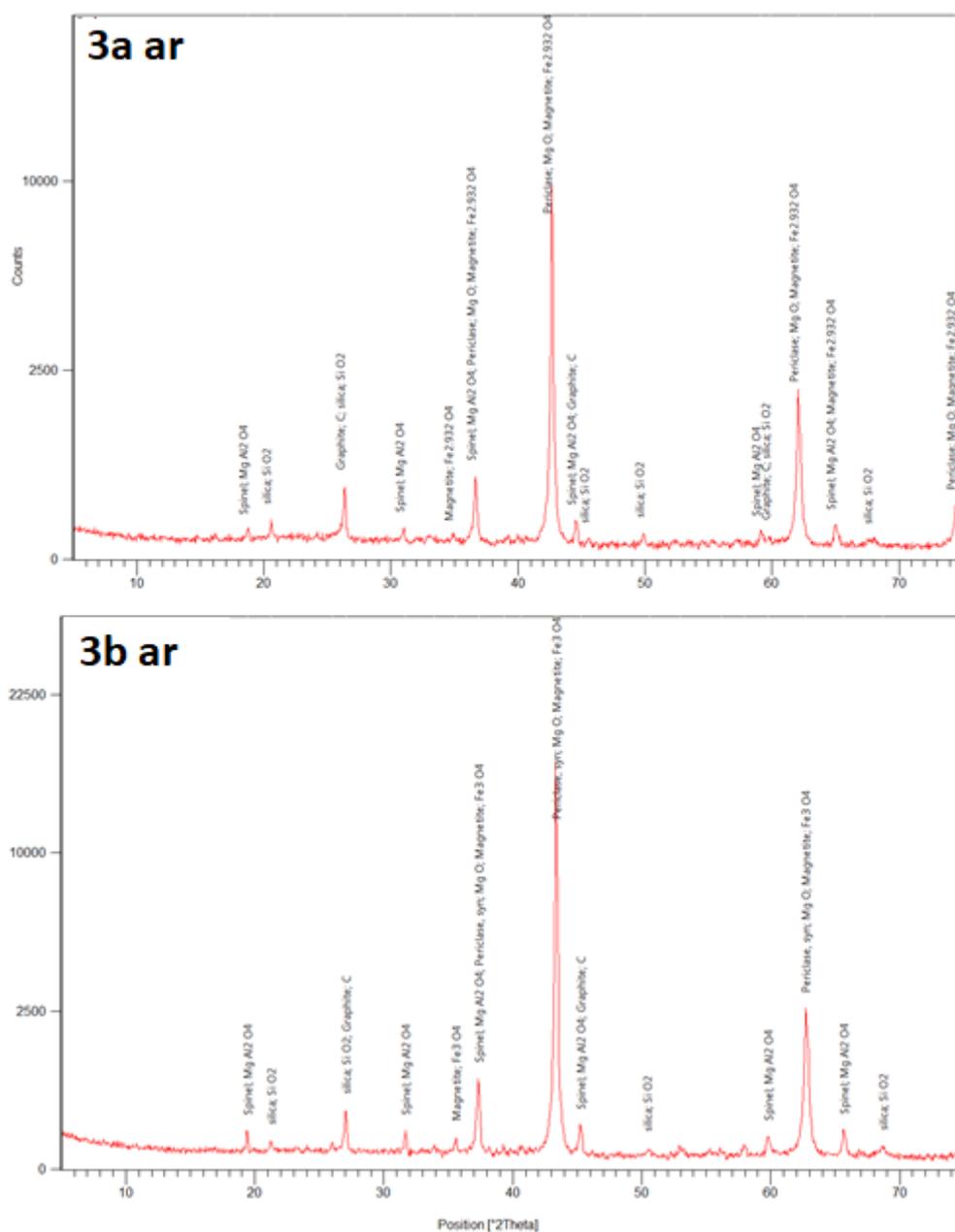
Figura 4.10 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 2a e 2b em ar-combustível.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Novamente, os refratários 3a e 3b apresentaram praticamente o mesmo difratograma, como pode ser observado na Figura 4.11. Foram encontradas periclásio, grafita e espinélio como fases principais e sílica e magnetita (Fe_3O_4) como fases minoritárias.

Figura 4.11 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 3a e 3b em ar-combustível.

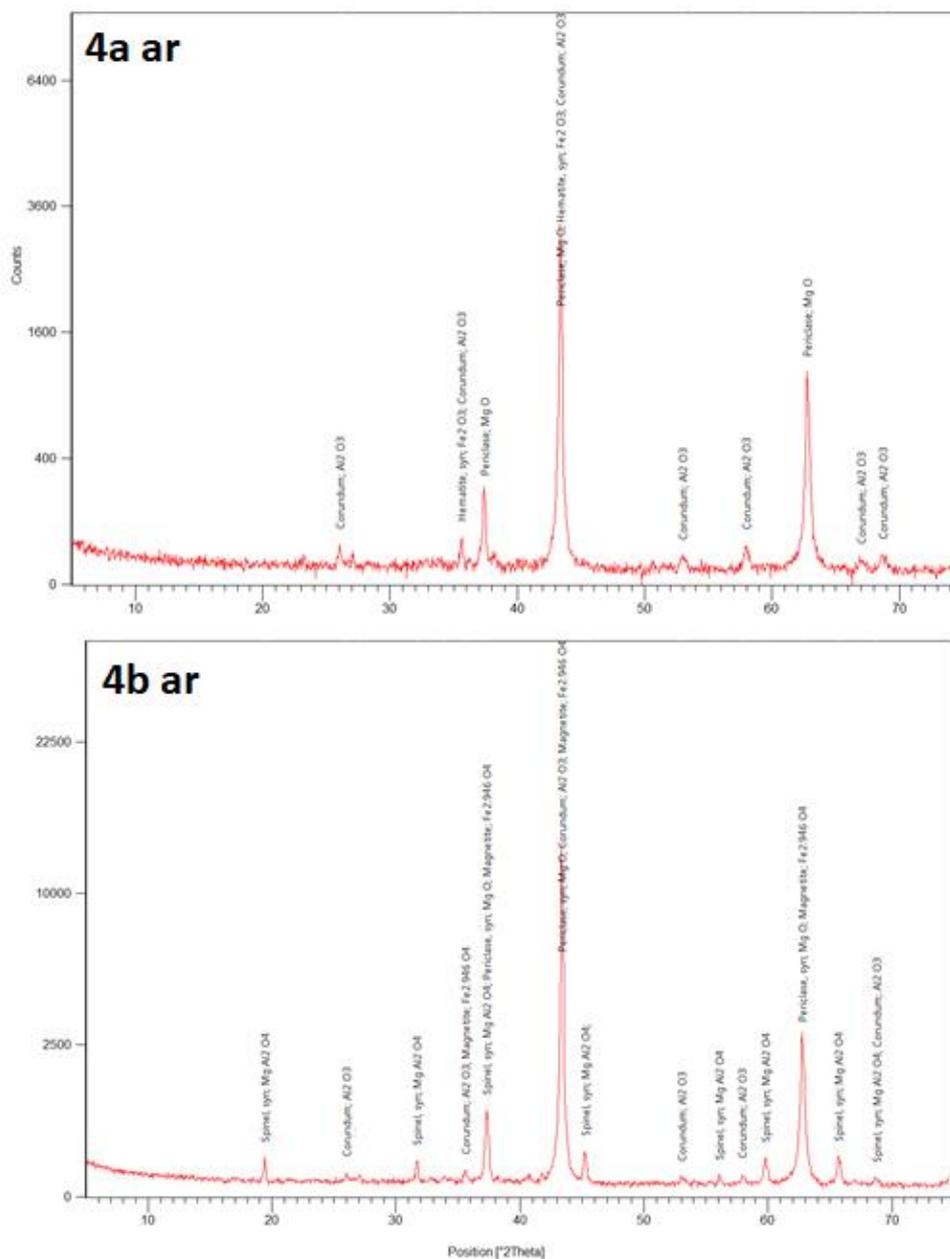


(Fonte: Zanotelli, 2019)

A Figura 4.12 apresenta as fases das amostras 4a e 4b e indicam o aparecimento de coríndon, não observado nas demais análises. Os difratogramas apresentam diferenças nas fases minoritárias, principalmente a formação de espinélio (4b), embora deva ser considerada a alta contagem explicada pelo pico principal de periclásio. A presença de fases com óxido de alumínio pode estar relacionada à presença do aditivo antioxidante Al neste refratário, mesmo que em baixo teor ($\sim 0,2\% \text{Al}_2\text{O}_3$, de acordo com a composição química), ou mesmo ser oriunda das próprias impurezas das matérias-primas. Periclásio é a fase principal observada para

ambas as amostras; nas fases minoritárias, o tijolo 4a apresenta coríndon e hematita (Fe_2O_3) e o tijolo 4b, por sua vez, tem espinélio, magnetita e coríndon.

Figura 4.12 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 4a e 4b em ar-combustível.

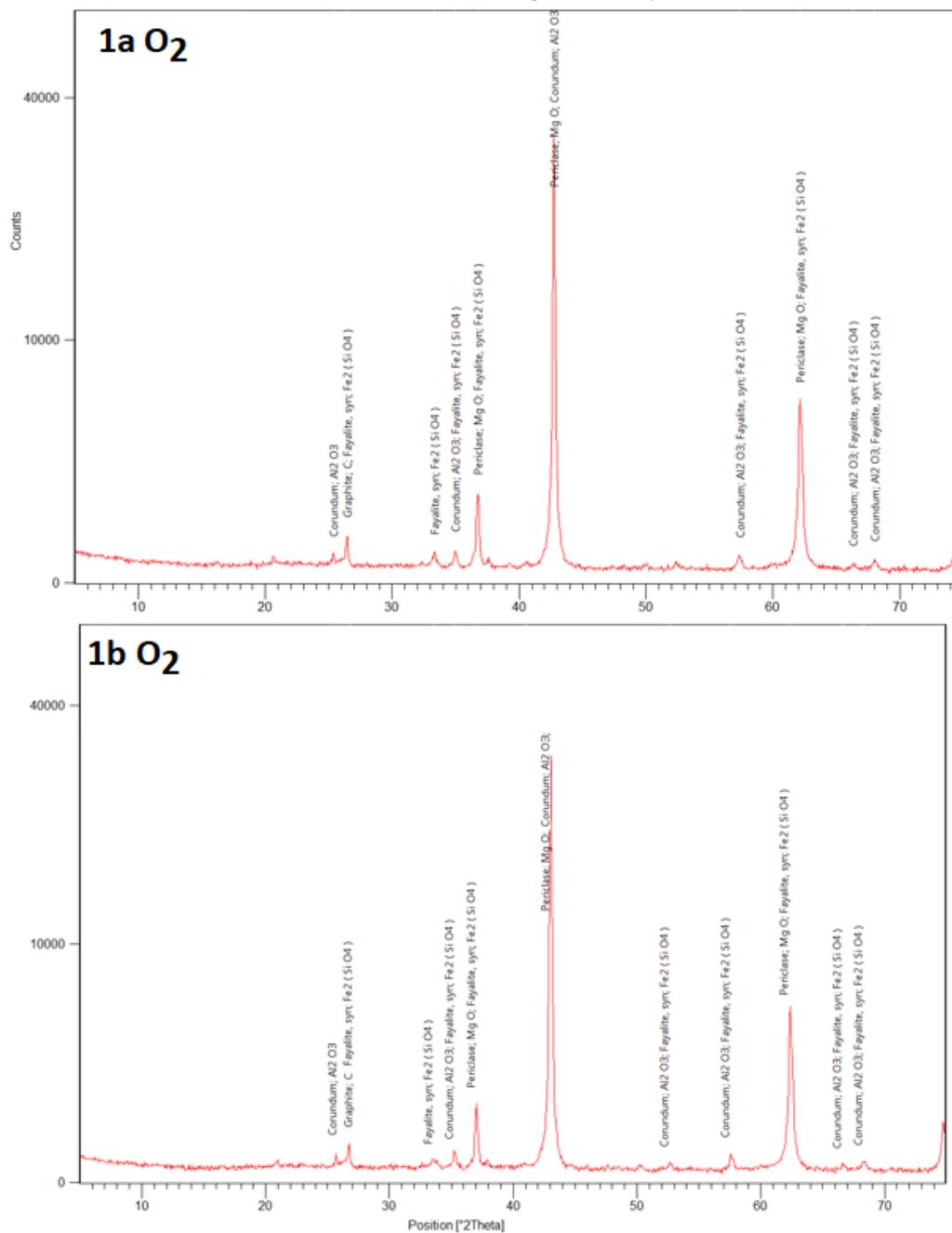


(Fonte: Zanotelli, 2019)

4.2.3.2 Oxicombustão

A Figura 4.13 mostra o resultado da análise qualitativa das fases mineralógicas dos tijolos 1a e 1b em oxicombustão. As fases encontradas para ambos os tijolos são as iguais, sendo periclásio e grafita as principais e faiilita (Fe_2SiO_4) e coríndon as secundárias.

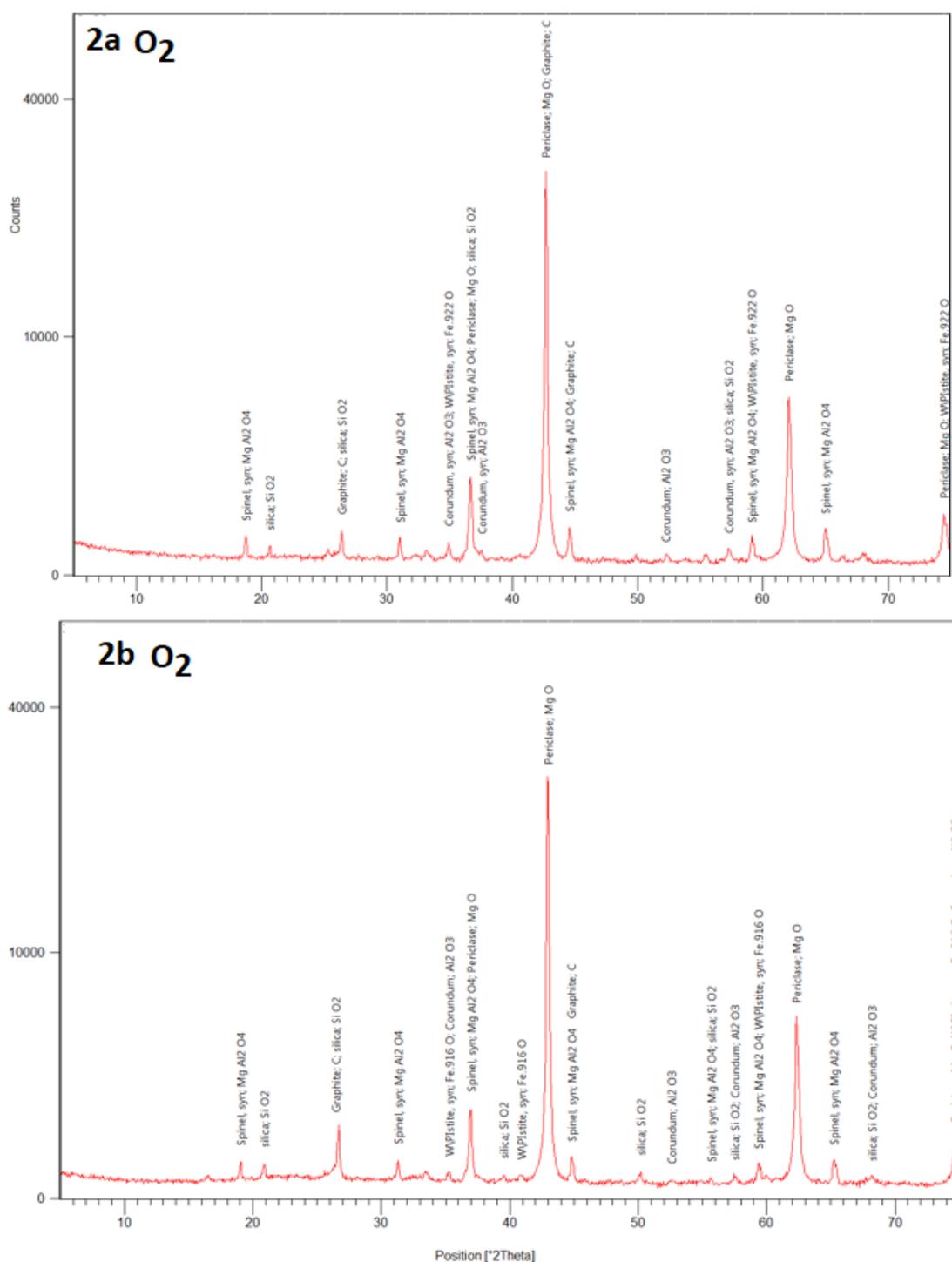
Figura 4.13 — Análise em DRX das fases mineralógicas dos tijolos 1a e 1b em oxicombustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Novamente, a Figura 4.14 mostra praticamente o mesmo difratograma nos tijolos 2a e 2b. periclásio, grafita e espinélio são as fases principais e sílica e wustita (FeO) são as fases minoritárias.

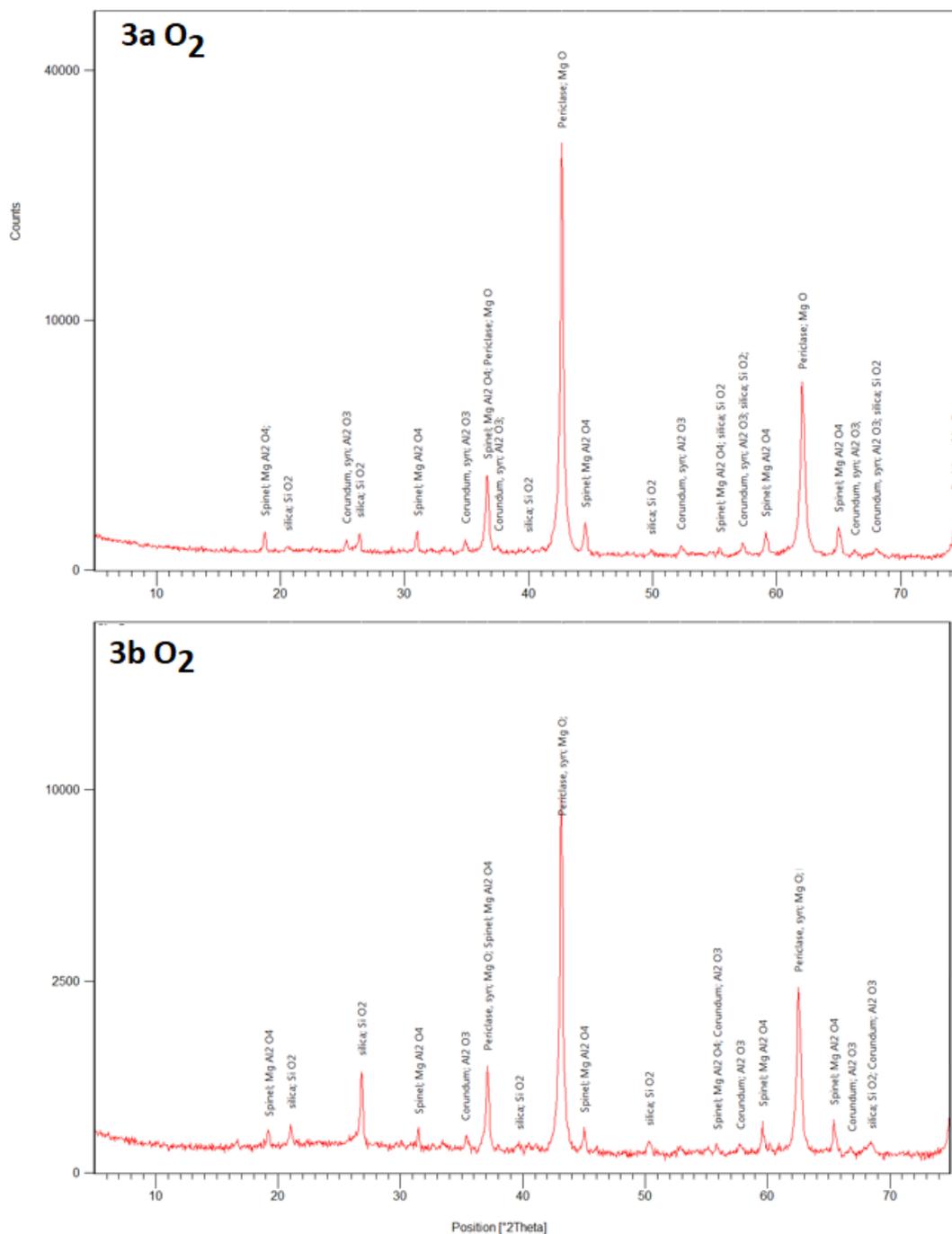
Figura 4.14 — Análise em DRX das fases mineralógicas para tijolos 2a e 2b em oxicombustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

A Figura 4.15 mostra as mesmas fases mineralógicas encontradas nos tijolos 3a e 3b, porém com uma pequena variação na cristalinidade ou mesmo no teor de sílica. Nestas amostras, têm-se periclásio e espinélio como fases principais e sílica e coríndon como fases minoritárias.

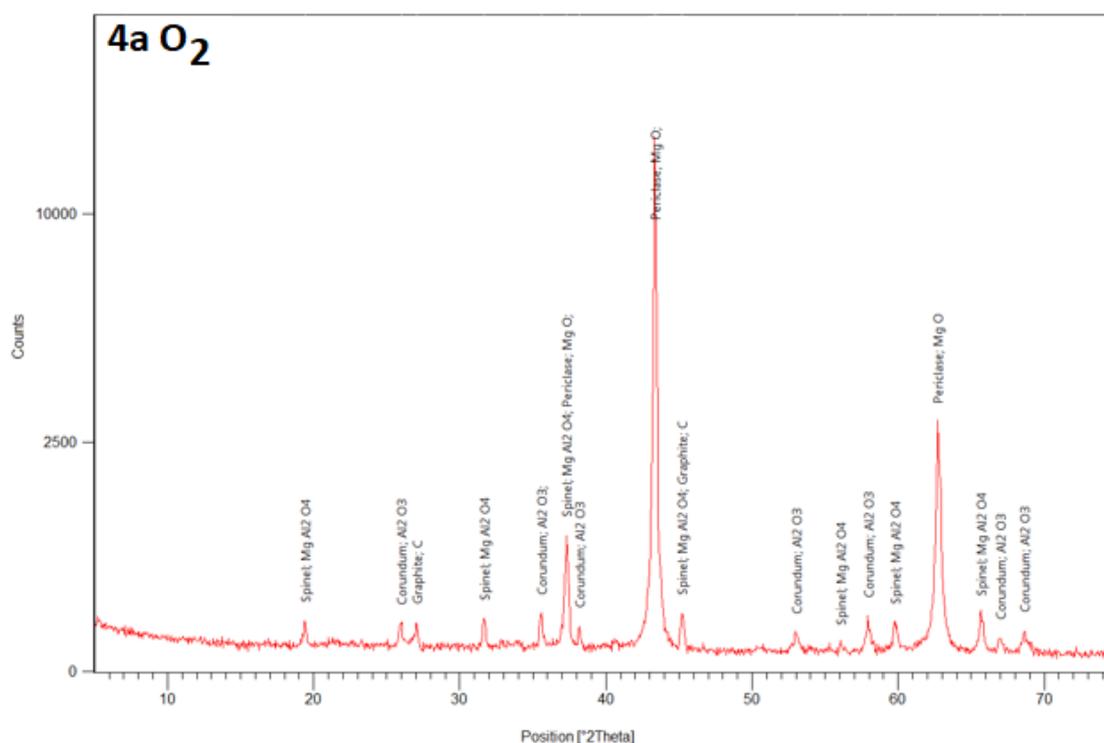
Figura 4.15 — Análise em DRX das fases mineralógicas dos tijolos 3a e 3b em oxicombustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

A Figura 4.16 apresenta as fases encontradas no Tijolo 4a, sendo as principais periclásio e grafita e as minoritárias espinélio e coríndon.

Figura 4.16 — Análise em DRX das fases mineralógicas para a mostra 4a em oxicombustão.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

4.2.4 Análise da posição e do sistema de combustão em relação às fases formadas nos tijolos

Como esperado, todos os casos apresentaram periclásio como fase dominante (Tabela 4.4). As fases principais, de modo geral, estão de acordo com a composição química dos tijolos: as amostras 1 e 4 apresentam periclásio e grafita, enquanto as amostras 2 e 3 apresentam ainda espinélio. O aparecimento de espinélio como fase principal é bastante benéfico para o material refratário. A exemplo disso, a menor perda de decarbonização observada no tijolo 2 é uma consequência da presença de antioxidantes como Al (tijolos 2 e 3).

As principais alterações ocorreram para as fases minoritárias com a troca do sistema de combustão. Em alguns casos as fases foram semelhantes, mesmo com a mudança de posição no forno, enquanto em alguns tijolos a mudança de posição levou a alterações nos tipos de fases minoritárias. Não houve mudanças significativas nas fases principais, mesmo com a alteração do sistema de combustão ou a posição dos tijolos na fornalha.

Tabela 4.4 — Comparação de fases principal (P) e secundária (S) após queima.

Tijolo	Combustão convencional	Oxicombustão
1a	P: Periclásio (MgO), Grafita (C) S: Portlandita (Ca(OH) ₂)	P: Periclásio, Grafita S: Faialita (Fe ₂ SiO ₄), Coríndon
1b	P: Periclásio, Grafita S: Portlandita	P: Periclásio, Grafita S: Faialita, Coríndon
2a	P: Periclásio, Grafita, Espinélio (MgAl ₂ SiO ₂) S: Sílica (SiO ₂)	P: Periclásio, Grafita, Espinélio S: Sílica, Wustita (FeO)
2b	P: Periclásio, Grafita, Espinélio S: Andradita (Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃)	P: Periclásio, Grafita, Espinélio S: Sílica, Wustita
3a	P: Periclásio, Grafita, Espinélio S: Sílica, Magnetita (Fe ₂ O ₃)	P: Periclásio, Espinélio S: Sílica, Coríndon
3b	P: Periclásio, Grafita, Espinélio S: Sílica, Magnetita (Fe ₂ O ₃)	P: Periclásio, Espinélio S: Sílica, Coríndon
4a	P: Periclásio S: Coríndon, Hematita (Fe ₂ O ₃)	P: Periclásio, Grafita S: Espinélio, Coríndon
4b	P: Periclásio S: Espinélio, Magnetita, Coríndon	-

(Fonte: Zanotelli, 2019)

As fases formadas durante o processo de aquecimento são influenciadas pela composição química e microestrutura dos tijolos. Além disso, a formação de fases depende das condições de queima, como a temperatura e a concentração parcial de oxigênio, os quais podem interferir na cinética e na termodinâmica da cristalização das fases. No entanto, de acordo com os resultados apresentados, as mudanças nas condições de queima modificaram apenas a composição das fases minoritárias, que também foram influenciadas pela mudança na posição dos tijolos no forno. Da mesma forma, o tipo de queima utilizado (oxicombustão ou combustão com ar) interferiu na formação dessas fases. Contudo, é difícil estabelecer uma relação direta entre o sistema de combustão e o tipo de fases minoritárias formadas. Além disso, é igualmente difícil concluir a importância dessas fases minoritárias para as propriedades dos tijolos refratários, como resistência à corrosão, choque térmico, resistência ao impacto, entre outras. Para uma análise mais precisa, faz-se necessário aprofundar a investigação do DRX, incluindo o refinamento de Rietveld, que está além do escopo do presente trabalho.

Considerando a resistência à oxidação, a presença de antioxidante possibilita a formação da fase espinélio e explica os melhores resultados em relação aos testes

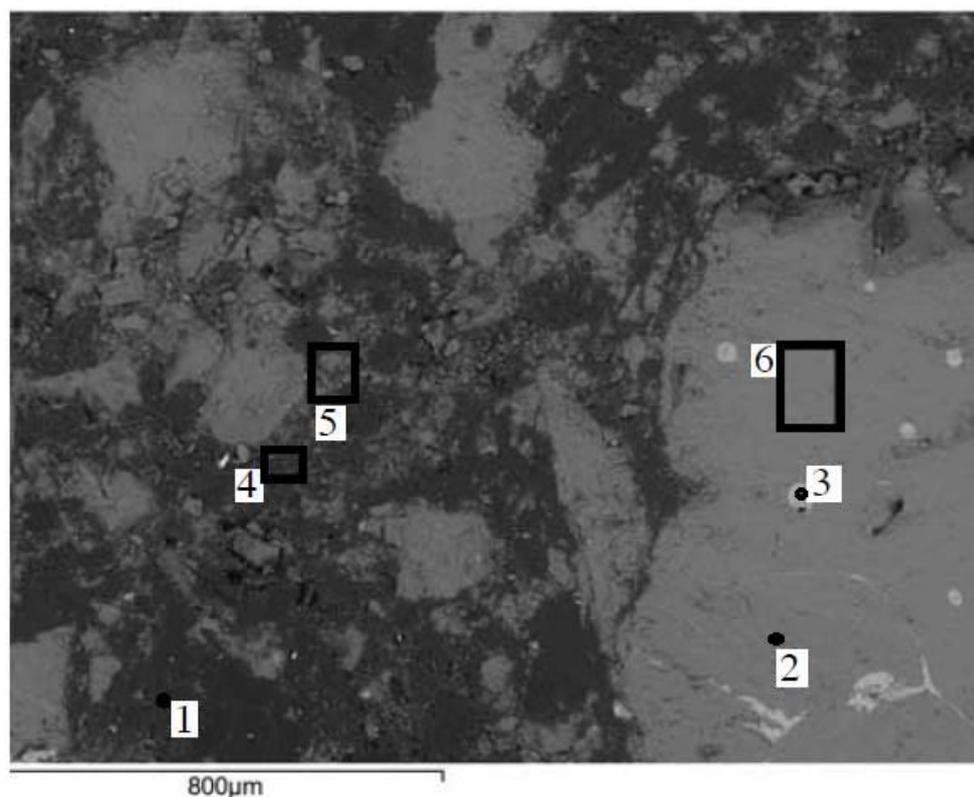
de perda de massa e espessura descarbonizada. De forma análoga, os resultados de Sadrnezhaad et al. (2007) demonstraram que o uso de alumínio antioxidante mostrou um efeito redutor na oxidação de tijolos de MgO-C na faixa de 800-1250 °C. A maior quantidade de grafite também foi favorável à resistência à oxidação de MgO-C do tijolo 2, o que também foi apontado na literatura (HASHEMI, 2006).

4.2.5 Análise microestrutural após o experimento

Para a caracterização da superfície descarbonizada dos refratários, em relação às suas propriedades, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica (MEV) com microsonda (EDS). As imagens foram realizadas com o objetivo de identificar e comparar as características e morfologia da área descarbonizada para cada tecnologia de combustão. Como sabido, a microsonda apresenta uma análise qualitativa, sendo utilizada como indicativo das quantidades relativas.

Como exemplo, a imprecisão da análise do carbono não pode ser considerada para uma comparação direta entre as amostras fabricadas. Os teores de carbono observados na literatura para um tijolo novo (BRAGANÇA, 2013) são maiores do que aqueles encontrados na análise da zona descarbonizada deste trabalho. Para fins de comparação, a Figura 4.17 mostra o EDS de um tijolo novo, e os pontos assinalados encontram-se descritos na Tabela 4.5.

Figura 4.17 — Pontos e áreas de análise via EDS do tijolo MgO-C da linha de escória. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.5.



(Fonte: Bragança, 2013)

Tabela 4.5 — Análise EDS do tijolo MgO-C da linha de escória.

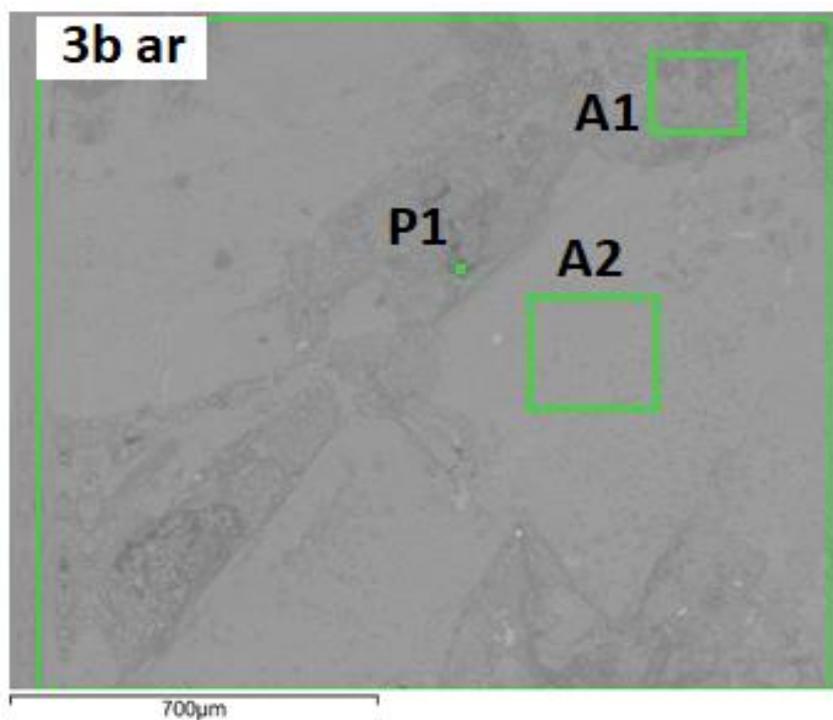
Elemento (% massa)	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Magnésio	2,9	44,6	14,5	9,8	10,5	40,1
Oxigênio	9,4	40,5	41,1	22,6	23,0	39,8
Carbono	87,5	14,0	13,2	66,1	65,0	18,6
Alumínio	0,2	0,4	3,0	-	0,4	0,5
Silício	-	-	8,8	0,2	0,2	0,3
Cálcio	-	0,4	19,5	0,6	1,1	0,7
Outros	-	-	-	Br 0,8	-	-

(Fonte: Bragança, 2013)

A Figura 4.18 apresenta a composição química da amostra 3b obtida por combustão convencional ar-combustível. As regiões selecionadas são A1 agregados e matriz; A2 agregado; e P1 análise pontual de uma partícula escura na matriz. Seus valores encontram-se descritos na Tabela 4.6. De modo geral, o tijolo 3b apresenta baixo teor de impurezas, podendo-se destacar a presença de alumínio em sua composição, sendo seu valor bastante alto na matriz (A1). O agregado (A2) mostra que provavelmente houve um depósito de carbono na superfície não relacionado ao

agregado, que normalmente apresenta elevado grau de pureza. A partícula P1 indica a presença de carbono residual na amostra.

Figura 4.18 — Análise microestrutural de tijolo 3b em combustão convencional. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.6.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

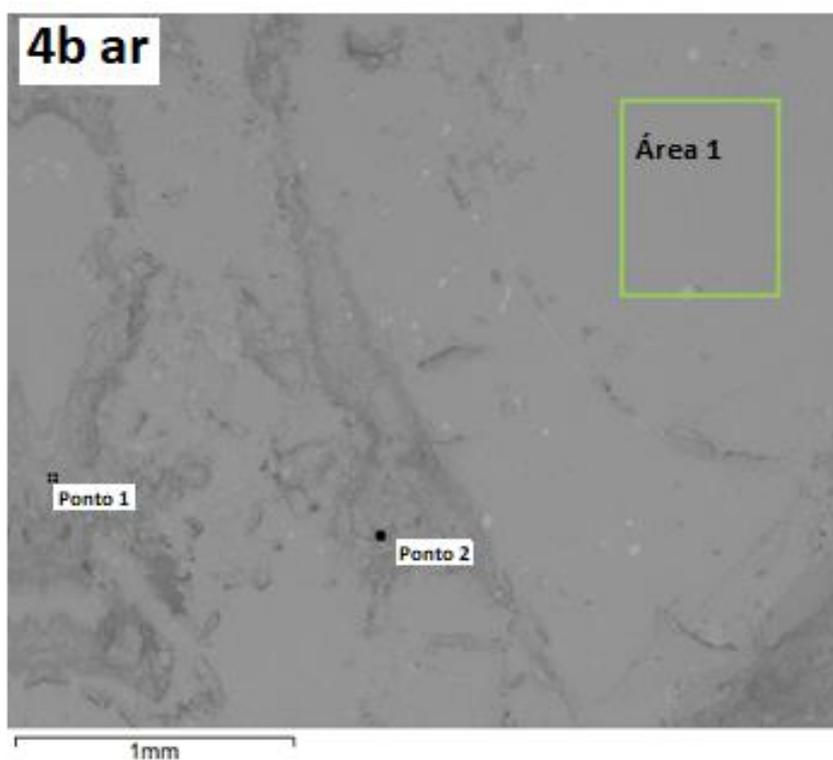
Tabela 4.6 — Análise EDS de tijolo 3b combustão convencional.

Elemento (% massa)	Área total	A1	A2	P1
Oxigênio	43,9	53,1	43,4	44,0
Magnésio	32,2	37,3	39,3	27,7
Alumínio	1,9	4,8	0,4	-
Silício	0,4	1,5	0,2	0,5
Potássio	-	-	-	-
Sódio	-	-	-	-
Cálcio	1,0	3,3	0,3	1,0
Ferro	0,3	-	0,3	-
Carbono	20,3	-	16,0	22,7
Outros	-	-	-	4,2

(Fonte: Zanotelli, 2019)

A Figura 4.19 e a análise de suas regiões selecionadas na Tabela 4.7 mostram maiores teores de magnésio e a ausência de alumínio como pontos diferenciais da amostra do Tijolo 4b em combustão convencional.

Figura 4.19 — Análise microestrutural de tijolo 4b em combustão convencional. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.7.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Tabela 4.7 — Análise EDS de tijolo 4b em combustão convencional.

Elemento (% massa)	A1	P1	P2
Oxigênio	40,0	46,3	48,6
Magnésio	51,5	48,6	43,5
Alumínio	-	-	-
Silício	0,1	0,5	0,9
Potássio	-	-	0,5
Sódio	-	-	-
Cálcio	0,5	1,4	2,6
Ferro	0,5	0,4	-
Carbono	7,3	-	-
Outros	-	2,8	3,9

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Comparando-se os tijolos 3b e 4b obtidos por oxicombustão (Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente), nota-se novamente um maior teor de alumínio e menor teor de magnésio no tijolo 3b em relação ao tijolo 4b. O resultado está de acordo com a composição inicial dos tijolos. Nestas amostras, as regiões assinaladas nas Figuras 4.20 e 4.21 apresentam-se descritas nas Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente.

Figura 4.20 — Análise microestrutural do tijolo 3b em oxicomustão. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.8.

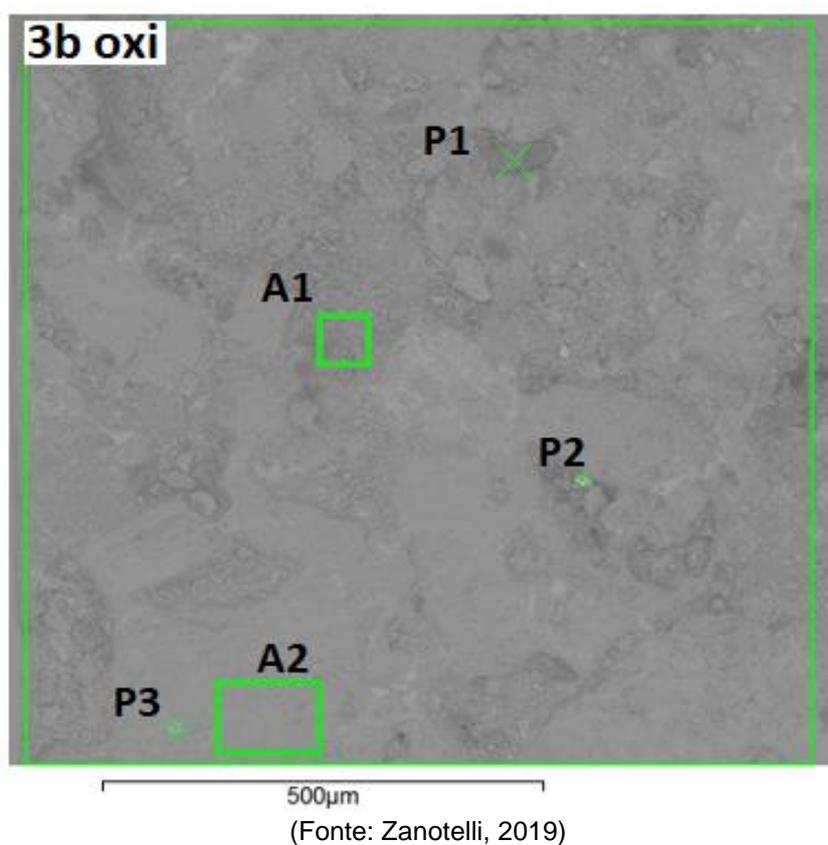
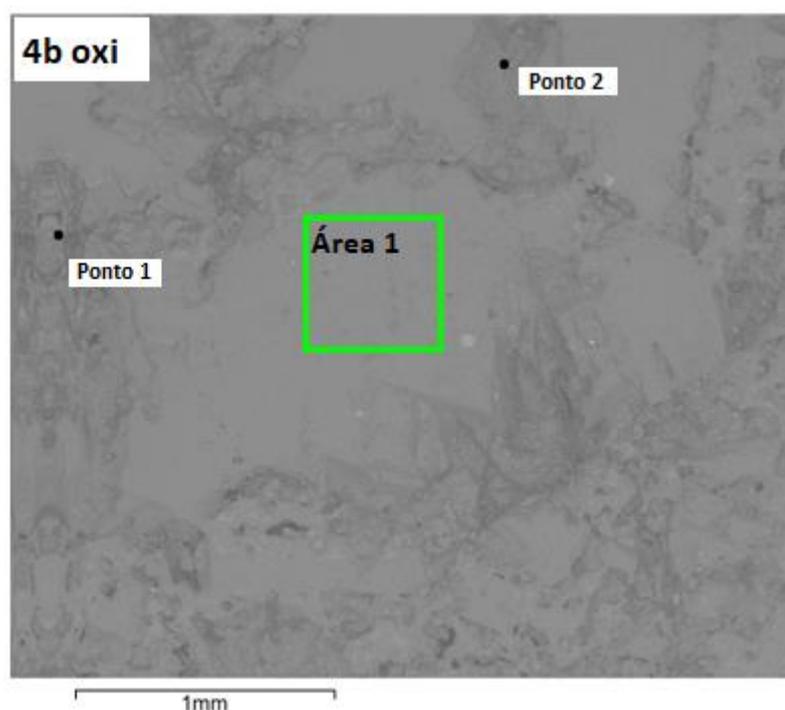


Tabela 4.8 — Análise EDS de tijolo 3b em oxicomustão.

Elemento (% massa)	Área total	A1	A2	P1	P2	P3
Oxigênio	47,4	54,8	42,1	50,8	44,2	46,7
Magnésio	42,9	35,6	53,7	22,2	24,4	17,6
Alumínio	4,8	2,7	-	2,0	4,7	0,5
Silício	1,1	0,7	0,3	0,9	9,1	11,8
Potássio	0,2	0,7	0,1	5,3	-	0,4
Sódio	-	0,7	-	4,0	-	-
Cálcio	1,9	2,4	0,7	2,5	1,3	21,8
Ferro	0,7	0,6	0,5	0,6	14,6	-
Outros	0,5	1,5	2,5	10,1	1,5	1,0

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Figura 4.21 — Análise microestrutural de tijolo 4b oxicombustão. Composição das áreas marcadas na Tabela 4.9.



(Fonte: Zanotelli, 2019)

Tabela 4.9 — Análise EDS de tijolo 4b em oxicombustão.

Elemento (%massa)	A1	P1	P2
Oxigênio	43,1	44,2	47,6
Magnésio	54,9	32,1	46,1
Alumínio	0,5	-	2,0
Silício	0,3	0,5	0,6
Cálcio	0,5	1,4	1,9
Carbono	-	17,6	1,2
Ferro	0,4	-	-
Outros	0,3	4,2	0,4

(Fonte: Zanotelli, 2019)

Não se observa uma diferença de propriedade entre os tijolos queimados em combustão convencional e em oxicombustão ao comparar as amostras analisadas por MEV/EDS. Embora a composição química qualitativa apresente variações, essas são atribuídas às diferenças de composição dos tijolos 3b e 4b. Quando os mesmos tijolos são comparados em relação à atmosfera de queima, as diferenças podem ser melhor explicadas pelas diferenças intrínsecas das amostras, ou seja, as variações da composição local e/ou da pressão parcial de oxigênio. Ainda são consideradas as pequenas variações da distância à superfície e as imprecisões da técnica de análise declaradas anteriormente. Considerando os tijolos 3b e 4b queimados em diferentes atmosferas (oxi e ar), não há diferenças entre a morfologia da superfície das amostras,

mesmo para aqueles que tenham sido colocados na parte mais crítica do forno, a 1 m da chama.

Portanto, as variações na perda de massa e a espessura da camada descarbonizada não são explicadas pela quantidade de porosidade na área descarbonizada, caso o tipo de sistema de aquecimento utilizado possa ter causado isso. O desempenho dos tijolos pode ser melhor explicado pela presença de antioxidantes. O alumínio, além de formar fases que bloqueiam os poros, tem o importante efeito de consumir oxigênio, impedindo a oxidação do carbono. Outras variações nos valores podem ser atribuídas à localização da amostra no forno, pequenas flutuações na pressão parcial de oxigênio, além de alguma particularidade na microestrutura do tijolo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A oxicomustão foi utilizada em forno semi-industrial para avaliar a descarbonização dos tijolos refratários de MgO-C sob condições que reproduzissem o aquecimento de uma panela de aço. Essa tecnologia requer o uso de equipamentos específicos, como um queimador especial, sistema de controle de vazão, temperatura e pressão do oxigênio e combustível, e leva a alterações na atmosfera de queima e nas propriedades da chama que devem ser consideradas com cuidado. O fator mais importante para a utilização da oxicomustão é implementar o sistema de controle adequado e o uso de equipamentos apropriados para adição de O₂. Para o experimento, foi possível obter uma curva de aquecimento com níveis de oxigênio residual semelhantes aos da combustão a ar, o que permitiu a comparação direta dos dois sistemas.

A economia de 45% no consumo de combustível e a redução em emissões de CO₂ (proporcional ao gás natural economizado) comprovam os benefícios energético e ambiental da oxicomustão. Confirmam ainda os resultados encontrados em diversas publicações internacionais, algumas delas mostradas no presente trabalho.

A avaliação da diferença de massa dos refratários antes e depois da queima, mostrou os melhores desempenhos para as amostras 2 e 3, que apresentaram o maior teor de alumina em sua composição. Tendo em vista a perda relativa de carbono, o tijolo 2 apresentou o menor valor. A análise da espessura da camada descarbonizada mostrou ainda que a amostra 2 teve o melhor desempenho. Considerando o uso dos refratários em painéis, o tijolo 2 seria o melhor para a linha de escória e o tijolo 3 o melhor para a linha de metal. Em geral, a alteração do sistema de combustão e a posição dos tijolos no forno não afetaram sua resistência à oxidação, que se deu principalmente em consequência das propriedades e composição química das próprias amostras.

A microestrutura da região descarbonizada não apresentou variação significativa entre os processos de oxicomustão e combustão a ar. Todas as peças mostraram forte redução de carbono e, em alguns casos, a ausência de carbono e ligante. As diferenças encontradas na microestrutura analisada podem ser melhor explicadas pela influência de variações na atmosfera de queima do forno no local da amostra, como flutuação da pressão parcial de oxigênio e pequenas alterações na temperatura local. Tais variações foram mais significativas do que parâmetros

intrínsecos à tecnologia de combustão usada, como temperatura da chama e calor da radiação, entre outros.

As principais fases minerais formadas foram as mesmas para todas as amostras, variando apenas de acordo com a sua composição inicial e não dependendo do tipo de combustão ou da posição dos tijolos no forno. Em alguns casos, a composição das fases minoritárias variou; no entanto, isto não mostrou relação direta com a tecnologia de combustão utilizada. Um campo que merece análise mais aprofundada é a influência da atmosfera e da temperatura de queima na cinética e na termodinâmica da cristalização de fases minoritárias, bem como a influência dessas fases nas propriedades dos refratários.

Quanto à relação entre as propriedades e o desempenho dos tijolos, a análise mineralógica mostrou como grande diferença a presença da fase espinélio nos refratários 2 e 3, que demonstraram maior resistência à descarbonização. A formação dessa fase é consequência da presença do aditivo alumínio metálico (Al) como antioxidante. Sua ação como inibidor da oxidação e como protetor de carbono foi eficaz tanto na oxidação quanto na combustão a ar. A análise MEV/EDS indicou a presença de maior teor de alumínio na matriz. Portanto, a formação de alumina e espinélio significa uma redução de oxigênio no refratário, o que diminui a oxidação do carbono. Além disso, um óxido estável como $MgAl_2O_4$ fornece bloqueio de poros na matriz, dificultando a difusão de oxigênio, metal e escória às regiões internas do tijolo. A combinação de Al antioxidante e alto teor de carbono, como utilizado no tijolo 2, mostrou-se benéfica para uma maior resistência à oxidação, em ambas atmosferas de queima.

De modo geral, não se observou diferenças significativas nas propriedades dos tijolos queimados e as poucas variações encontradas podem ser melhor explicadas pelas características intrínsecas e de composição química de cada amostra, independentemente do sistema de combustão utilizado. Em contrapartida, as vantagens energéticas e ambientais da oxidação indicam uma alternativa real em economia de combustível e a possibilidade do uso de combustíveis alternativos, o que contribui para reduzir os custos de produção e melhorar a competitividade da indústria.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se realizar testes com diferentes regulagens de ar/gás e oxigênio/gás, simulando diferentes condições de aquecimento da panela, de modo a avaliar a descarbonização de tijolos MgO-C e o seu possível impacto na vida média das panelas.

Propõe-se ainda avaliar o efeito de diferentes taxas de aquecimento nos tijolos refratários; avaliar tijolos MgO-C com propriedades diferentes às utilizadas no presente trabalho; e analisar outros tipos de tijolos, como os tijolos doloma-C tipicamente utilizados em aços de construção.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAGANÇA S.R.; ZIMMER A.; DOS SANTOS L.A.; BERGMANN C.P. Proceedings of 48 Annual Meeting of Braz. Cer. Soc. (2004) 1-12.
2. HU S.; ZHU R.; LIU R.; DONG K. Decarburisation behaviour of high carbon MgO-C refractories in O₂-CO₂ oxidising atmospheres, *Ceram. Int.* 17 (2018) 20641–20647.
3. MAHATO S.; BEHERAN S.K. Oxidation resistance and microstructural evolution in MgO–C refractories with expanded graphite, *Ceramics International* 42 (2016) 7611–7619.
4. TROMMER R.M.; LIMA A.N.; POKORNY A.; VICENZI J.; ZIMMER A.; BRAGANÇA S.R.; BERGMANN C.P. Characterization and evaluation of the wear of magnesian refractory bricks employed in different regions of a steel making, *SAM/CONAMET Symposium* (2007) 1057-1062.
5. HASHEMI B.; NEMATI Z.A.; FAGHIHI-SANI M.A. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks, *Ceramics International* 32 (2006) 313–319.
6. GHOSH N.K.; GHOSH D.N.; JAGANNATHAN K.P. Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures, *British Ceramic Transactions* 99, 3, (2000) 124-128.
7. SADRNEZHAAD S. K.; NEMATI Z. A.; MAHSHID S.; HOSSEINI S.; and HASHEMI B. Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO–C Refractory, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2 (2007) 509–515.
8. VOLKOVA O.; SAHEBKAR B.; HUBALKOVA J.; ANEZIRIS C.G.; SCHELLER P. R. Ladle Heating Procedure and Its Influence on the MgO–C-Oxidation, *Materials and Manufacturing Processes*, Volume 23, 8 (2008) 758-763.
9. TEMLYANTSEV M.V.; MATVEEV M.V. Decarbonization of periclase-carbon refractories during heat treatment of the linings of steel-pouring ladles. *Metallurgist* 54 (2010) 536–539.
10. SCHEFFKNECHT G.; AL-MAKHADMED L.; SCHNELL U.; MAIER J. Oxy-fuel coal combustion– a review of the current state-of-art, *Int. J. Greenh. Gas Control* (2011) S16-S35.

11. OLIVEIRA F.A.D.; CARVALHO JR J.A.; SOBRINHO P.M.; DE CASTRO A. Analysis of oxy-fuel combustion as an alternative to combustion with air in metal reheating furnaces, *Energy* 78 (2014) 290-297.
12. REDECKER L.; SAX A.; QUIRMBACH P.; GE JANSEN H. Reactions of secondary phases with carbon in magnesia-carbon bricks, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (11) (2016) 3761–3769.
13. RASHAD A.; NATH R. Praxair Application Technologies, 17th Middle East Iron and Steel Conference, Dubai, 2013.
14. GODARD H.T.; KOTACSKA L.H.; and WOSINSKI J.F.; WINDER S.M.; GUPTA A.; SELKREGG K.R.; and GOULD S. Refractory corrosion behavior under air-fuel and oxy-fuel Environments, *Ceram. Sci. Proc.*, 18 (1) (1997) 80-207.
15. MOCH W. et al. Investigations and measures to reduce emissions and energy consumption during the preheating of steel ladles, *European Commission* (2008) 43-44.
16. CARVALHO P.S.L.; MESQUITA P.P.D.; MELO L.P.D. Siderurgia. In: *Panoramas setoriais: mudanças climáticas*. Rio de Janeiro : Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2016 p. [63]-71.
17. ROSSI D. Influência da proporção entre as vazões de oxigênio e gás natural do sistema de injeção na eficiência energética de um forno elétrico a arco. 2014. 77f. Trabalho de conclusão (Mestrado) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGE3M. Porto Alegre, 2014.
18. FERREIRA N.F. Controle da temperatura do aço líquido em uma aciaria elétrica. 2000. 127f. Trabalho de conclusão (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de engenharia. PPGEM. Porto Alegre, 2000.
19. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS. ABM: Tratamento térmico das ligas ferrosas. Curso ead. 2013.
20. BRUCH R. Estudo das perdas térmicas de painéis entre o vazamento no forno elétrico a arco e o transporte para o forno painel. 2012. 75f. Trabalho de conclusão (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGE3M. Porto Alegre, 2012.

21. LILGE D.S. Caracterização e análise do desempenho de tijolos refratários na linha de escória de uma panela para produção de aço carbono. 2012. 71f. Trabalho de conclusão (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGEM. Porto Alegre, 2012.
22. ALMEIDA B.V. Refratários magnesianos de panela de aciaria: redução da oxidação inicial, formação da fase espinélio $MgAl_2O_2$ e resistência ao dano por choque térmico. 2016. 227f. Trabalho de conclusão (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Lorena, 2016.
23. CRUZ L.T. Avaliação da camada protetora de silicato dicálcio em refratários doloma-C empregados na produção de aço. 2016. 141f. Trabalho de conclusão (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGE3M. Porto Alegre, 2016.
24. FERREIRA J.P. Estudo do desgaste de refratários dolomíticos aplicados em painéis de aço na produção de aço carbono. 2010. 73f. Trabalho de conclusão (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGEM. Porto Alegre, 2010.
25. ANDRADE F. comparativo entre tijolos MgO-C e dolomíticos para aplicação no revestimento refratário da panela para fabricação de aços de construção mecânica. 2009. 55f. Trabalho de conclusão (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. PPGE3M. Porto Alegre, 2009.
26. BRAGANÇA S.R. Corrosion of refractories used in steel metallurgy. Part II: Refractories physical properties and operating factors. *Cerâmica* 58 (2012) 459-464.
27. BRAGANÇA S.R. Aspectos teóricos e práticos sobre corrosão de refratários utilizados na metalurgia. Caracterização de refratários comerciais. *Cerâmica* 56 (2012) 1116-1127.
28. LEITE F.C.; LUZ A.P.; PANDOLFELLI V.C. Características e mecanismo de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de painéis de aço. *Cerâmica* 60 (2014) 348-365.
29. ZHANG, S. et al. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. *International Materials Reviews* 2000, Vol. 45 No. 2.
30. SEGADÃES, A.M., Refractários. Universidade de Aveiro, 1997.

31. LABADIE M.; CAMELLI S; DIGNANI M.L.; VÁZQUEZ A. “Resistencia a la Oxidación de Ladrillos de MgO-C Bajo Diferentes Atmosferas”, Anais 36º Cong. Asoc. Latinoam. Fabricantes Refractarios, Lima, Peru (2010) 15p.
32. HOCQUET S.; ANDRÉ S.; ERAUW J.P.; TIRLOCQ J. Characterization of Oxidation Phenomena in Carbon Containing Refractory Materials for Metallurgy”, Proc. Unified Int. Tech. Conf. Refractories, Dresden, Alemanha (2007) 226-229.
33. COTTA L.S.; RODRIGUES C.G. Evaluation with refractory coating on steel process. E-xacta, Belo Horizonte, v.7 n.1, p. 185-203, 2014.
34. DUARTE A.K. Mecanismos gerais de desgaste em refratários. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 77-96, mar. 2000.
35. SANTOS A.A.B. Investigação do uso da combustão enriquecida com O₂ em chamas confinadas de gás natural. 2010. 247f. Trabalho de conclusão (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia. Centro interdisciplinar de energia e ambiente. Programa de pós graduação em energia e ambiente. Salvador, 2010.
36. MAIDANA C.F. Avaliação dos efeitos da utilização da combustão enriquecida com oxigênio em turbinas a gás industriais de um eixo. 2011. 106f. Trabalho de conclusão (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de pós graduação em engenharia mecânica. Porto Alegre, 2011.
37. MULLINGER P.; JENKINS B. Industrial and process furnaces: Principles, design and operation. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2008. 524p. ISBN: 978-0-7506-8692-1.
38. LAGEMANN V. Combustão em caldeiras industriais: Óleo & gás combustível. 1 ed. São Paulo: Editora Interciência, 2016. 282p. ISBN: 978-8571933798.
39. TURNS R.S.; Introdução à combustão: Conceitos e Aplicações. 3 ed. Nex York: Editora AMGH, 2013. 424p. ISBN: 0073380199/9780073380193.
40. OLIVEIRA F.A.D.; CARVALHO JR J.A. SOBRINHO P.M.; DE CASTRO A. Analysis of oxy-fuel combustion as an alternative to combustion with air in metal reheating furnaces, Energy 78 (2014) 290-297.

41. KOBAYASHI H.; TSIAVA R. Oxy-fuel burners. In: BAUKAL JR C.E. Industrial Burners Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2003. Cap. 21, p. 693-725. ISBN 13: 978-0-203-48880-5.
42. CATES L. Improved Temperature Uniformity in Batch Reheat Furnaces with Praxair's Dilute Oxygen Combustion (DOC). AISTech Proceedings Volume I (2010) 73-18.
43. COSTA T.R.; ZAGURY P.A.; DA GAMA P.P.; GOMES E.S.; SILVA J.P.; ZANOTELLI V.H.; Sistema de Aquecimento de Panelas Oxidimbução .ABM week 32º encontro de produtores e consumidores de gases industriais (2017) 60-72.
44. ZAGURY P.; NATH R.K.; TASCA A.; MARQUES I.; KOBAYASHI W. Dilute oxygen combustion to improve energy efficiency in steel mills. 34º Seminário de Balanços Energéticos e 28º Seminário de Gases Industriais, São Paulo, (2013) 105-116.
45. YUAN J. et al; Delivering flexible furnace operation with oxygen and oxy-fuel combustion techniques: Copyrighted by Praxair technology, Inc. Shanghai, 2009. 13p.
46. CATES L.; NAKAO T.; SHIMAMOTO T. Performance and results of Praxair's DOC Technology for Lalde Preheating at Steel mill in Japan, 2011 AIST Conference, Indianapolis (2011).
47. ERFURTH J.G. et al; Fuel Savings for Slab Reheating Furnaces through Oxyfuel Combustion. AISTech Proceedings Volume II (2006) 1071-1075.
48. CHARLES E; BAUKAL JR. The John Zink combustion handbook. Boca Raton: CRC Press, 2001. Cap. 06, p. 189-223. ISBN 0-8493-2337-1.
49. LEE W.E.; ZHANG S. Melt Corrosion of Oxide and Oxide-Carbon Refractories, International Materials Reviews, Vol. 44, No. 3, 1999, pp. 77-104.