

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

O REVESTIMENTO REFRAATÓRIO E SEU EFEITO NA VIDA ÚTIL E NO  
CONSUMO ENERGÉTICO DE CALCINADORES DE ALUMINA

Bruno Henrique Teider

São Carlos

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

O REVESTIMENTO REFRAATÓRIO E SEU EFEITO NA VIDA ÚTIL E NO  
CONSUMO ENERGÉTICO DE CALCINADORES DE ALUMINA

Bruno Henrique Teider

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Orgão Financiador: Alcoa Alumínio S.A.

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T262rr

Teider, Bruno Henrique.

O revestimento refratário e seu efeito na vida útil e no consumo energético de calcinadores de alumina / Bruno Henrique Teider. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
120 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Materiais refratários. 2. Calcinadores de leito fluidizado.  
3. Alumina. 4. Energia. 5. Análise de falha. I. Título.

CDD: 553.67 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

À Walter, Cleusa e Simone, por serem o que são e pelo que me tornei.

À Livia, pelo suporte e compreensão inexplicáveis.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais com ênfase em Materiais Cerâmicos pela  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar (2006).

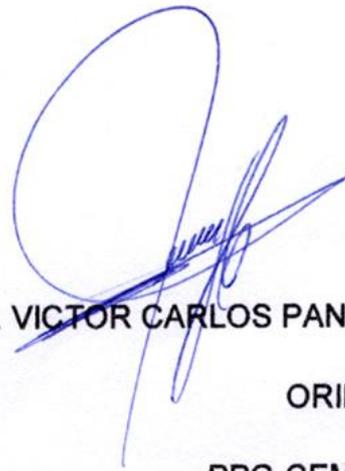


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

BRUNO HENRIQUE TEIDER

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 25 DE JULHO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI

ORIENTADOR

PPG-CEM / UFSCar



PROF. DR. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA

PPG-CEM / UFSCar



DR. JORGE BORGES GALLO

Alcoa Alumínio S.A.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Prof. Pandolfelli e ao Jorge Gallo pelas oportunidades dadas desde o início da minha carreira profissional. Pela disponibilidade, disciplina e seriedade com que encaram a formação das pessoas. Pela constante busca pela excelência.

Ao Consórcio Alumínio do Maranhão, Alumar, e à Alcoa América Latina e Caribe, principalmente nas pessoas de Helder Teixeira, Carlos Neves, Timothy Stonehouse e Otávio Carvalheira, pelo espaço e recursos fornecidos para a realização deste trabalho.

Aos colegas de Alcoa pelas inúmeras discussões técnicas referentes aos calcinadores Mark VII, em especial para Ian Robertson, Bruce Graham, Scott Phegan, Brian Haggerty e Mariana Braulio.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura e seriedade. Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) pela colaboração, idéias e conversas trocadas, em destaque para Ana Paula Luz, Guilherme Morbioli e Dan Miyagi.

Aos demais amigos da Alcoa Alumínio S.A que acompanharam as dificuldades e os sucessos das etapas deste trabalho, em especial a Julio Carvalho, Jean Yamamoto, Marcelo Montini, Alfredo Imagawa, Claudia Brandt, Paulo Braga, Guilherme Benetti, Talita Pelozzi e Pedro Leal.



## RESUMO

Com a crescente necessidade de diminuição do custo de produção das commodities, aumentou-se também a importância de manter os mais elevados níveis de eficiência dos processos e de se obter ganhos de escala em equipamentos. Neste cenário, o controle e a redução do consumo de energia dos processos produtivos alcançou lugar de destaque pelo seu impacto na sustentabilidade econômica, ambiental e social dos negócios das empresas. Na indústria de produção primária de alumina ainda estima-se um excesso no consumo de energia de aproximadamente 30% para o processo de calcinação, ainda que os equipamentos atuais apresentem melhorias significativas quando comparados aos primeiros calcinadores de leito fluidizado disseminados na década de 70. Em paralelo, os aumentos de escala destes mesmos equipamentos diluíram os custos de produção por um lado, mas por outro tornaram a manutenção das suas disponibilidades operacionais um item crítico para obter os ganhos financeiros desejados. Para se ter idéia, atualmente estima-se um potencial de perdas da ordem de 1 milhão de dólares por dia não produtivo por unidade de calcinação. Apesar desta relevância, não são raros os relatos de literatura indicando falha dos materiais refratários como uma das principais causas de paradas indesejadas, destacando a necessidade de utilizar revestimentos refratários de alto desempenho como meio fundamental para se obter campanhas mais longas e menores consumos de energia. Este trabalho estudou um destes casos de falha do revestimento refratário em três novos calcinadores de leito fluidizado, identificou o motivo da curta vida útil do refratário e posteriormente selecionou um novo, que duplicou o tempo das campanhas operacionais, gerando um potencial adicional de receita de 60 milhões de dólares por ano. Para complementar o trabalho, foram quantificados os potenciais de redução do consumo energético para diferentes materiais isolantes de alto desempenho. O estudo é finalizado com a análise de viabilidade econômica da implementação de uma nova concepção de isolamento térmico para estes calcinadores.



## **ABSTRACT**

### **THE REFRACTORY LINING AND ITS EFFECT ON THE LIFE TIME AND ENERGY CONSUMPTION OF ALUMINA CALCINERS**

The increased need of reducing production costs of commodities raised the importance of reaching higher levels of process efficiency and also the consolidation of financial gains due to larger-scale production capacities. In this scenario, the control and reduction of energy consumption is considered one of the most critical issues due to its impact on the companies economical, environmental and social businesses sustainability. In the primary alumina industry, it is estimated that the calcination process still demands 30% in excess of energy to operate, although there have been major improvements in the current calciners when compared to the former versions disseminated in the 70's. In parallel, although the production capacity increased significantly, diluting the overall production costs, they also raised the importance of maintaining their operational availabilities at the maximum level to attain the financial viability of the processes. Currently, daily losses are estimated to be close to 1 million dollars per each nonproductive day of a large-capacity calciner. Despite this critical aspect, it is not rare to find literature reports indicating refractory failure as one of the main causes of unexpected production halts, which highlights the need of high performance linings as a pre-requisite for longer campaigns and lower levels of energy consumption. This project evaluated one of these refractory failure detected in three new large-capacity calciners. The root-cause of the refractory's short life was identified and afterwards a novel more suitable material was selected increasing twofold the operational campaign time, which resulted in additional potential revenue of 60 million dollars per year. In order to complement the study, the overall reduction of energy consumption was quantified for different high performance insulating materials. This project was concluded with an economical viability study for the implementation of this novel insulating lining concept for those three calciners.



## PUBLICAÇÕES

TEIDER, B.H., GRAHAM, B., GALLO, J.B., PANDOLFELLI, V.C. A Specific Critical Analysis on the Life Time of Alumina Calciners Refractories. In: LIGHT METALS – Alumina and Bauxite, 2012, Orlando. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2012. p. 141-146.

TEIDER, B.H., BRAULIO, M.A.L., GALLO, J.B., PANDOLFELLI, V.C. Análise “Post-Mortem” de Refratários para Calcinadores de Alumina e a Importância do Processo de Seleção de Materiais. In: V Congresso Brasileiro do Alumínio, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo. ABAL, 2012.

TEIDER, B.H., BRAULIO, M.A.L., GALLO, J.B., PANDOLFELLI, V.C. O Revestimento Refratário e o seu Efeito no Consumo Energético de Calcinadores de Alumina de Leito Fluidizado. In: V Congresso Brasileiro do Alumínio, 2012, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo. ABAL, 2012.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA: .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 JUSTIFICATIVA .....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
4.1 Evolução do processo industrial de calcinação da alumina pela Alcoa.....	7
4.1.1 Características energéticas do processo de produção da alumina e da etapa de calcinação .....	12
4.1.2 A evolução dos refratários para e suas solicitações .....	15
4.2 Materiais ceramicos refratários .....	17
4.2.1 Propriedades anti-erosivas .....	18
4.2.2 Propriedades termomecânicas .....	21
4.3 Propriedades térmicas .....	27
4.3.1 Condutividades térmicas, dependência da densidade e modos de avaliação.....	31
4.4 O fenômeno de perda térmica aplicada a calcinadores .....	32
4.4.1 Formulação conceitual do problema .....	32

4.4.2	Formulação matemática do problema .....	34
4.4.2.1	Condução de calor em estado estacionário .....	35
4.4.2.2	Perdas térmicas a meios externos ao equipamento.....	36
4.4.2.2.1	Transferência de calor por convecção em estado estacionário ....	36
4.4.2.2.2	Transferência de calor por radiação em estado estacionário .....	37
4.5	Análise crítica da literatura.....	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
5.1	A investigação <i>post-mortem</i> do refratário original.....	41
5.2	O processo de seleção de um novo refratário .....	42
5.3	Simulações de perdas de calor em estado estacionário.....	43
5.4	Análises de viabilidade econômica .....	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1	O efeito do revestimento refratário na vida útil do calcinador .....	49
6.1.1	O revestimento refratário original do calcinador Mark VII .....	49
6.1.2	A configuração dos refratários no interior do equipamento .....	52
6.1.3	O sistema de ancoramento do revestimento .....	56
6.1.4	Inspeções do revestimento refratário do calcinador Mark VII .....	58
6.1.4.1	Vaso pré-aquecedor de ar.....	59
6.1.4.2	Vaso de combustão principal - Forno.....	62
6.1.5	Estimativa da temperatura de trabalho dos refratários nos vasos estudados .....	65
6.1.6	O processo de seleção de um novo refratário para regiões de altas temperaturas .....	74
6.1.7	Desempenho industrial do refratário R2 .....	82
6.2	O efeito do revestimento refratário no consumo energético do calcinador Mark VII .....	89

6.2.1	O potencial de materiais isolantes mais efetivos na redução do consumo de energia.....	89
6.2.2	Simulações térmicas completas do calcinador Mark VII .....	96
6.2.3	A viabilidade econômica do revestimento isolante 11/13 no calcinador Mark VII.....	105
7	CONCLUSÕES .....	109
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	111
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	113



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Energia de calcinação do hidróxido de alumínio Bayer. (Adaptado de [11]).....	13
Tabela 4.2 - Características dimensionais e operacionais dos calcinadores Mark II da Alcoa de Poços de Caldas em 2001. (Adaptado de [17]).....	17
Tabela 4.3 - Coeficientes de radiação e emissividades para diferentes materiais. (Adaptado de [65,69-73]).....	39
Tabela 5.1 – Denominação, agregado base e sistema ligante dos refratários densos analisados no processo de seleção.....	43
Tabela 5.2 – Denominação, matéria-prima base e temperatura máxima de trabalho dos refratários isolantes estudados.....	46
Tabela 6.1 – Informações de projeto dos calcinadores Mark VII.....	51
Tabela 6.2 – Composição química geral do refratário original. ....	68
Tabela 6.3 – Custo de material e instalação dos revestimentos R0 e R2. ....	87
Tabela 6.4 – Coeficientes das equações parabólicas utilizadas para estimar condutividades térmicas dos refratários utilizados em função da temperatura. ....	91
Tabela 6.5 – Perda energética estimada para diferentes materiais isolantes. ...	94
Tabela 6.6 – Resultados da simulação térmica completa com o isolante I0. ....	97
Tabela 6.7 – Resultados das simulações térmicas do revestimento I1/I3, proposto para o calcinador Mark VII. ....	100
Tabela 6.8 – Resultados das simulações térmicas do revestimento I1/I3 em sua primeira etapa de implementação. ....	103
Tabela 6.9 – Custo de materiais e de instalação utilizados na proposta de revestimento I1/I3.....	105



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 – Calcinador Alcoa Mark II de Poços de Caldas, Minas Gerais, adaptado de Lopes [17], indicando as temperaturas de operação para cada segmento da unidade.....	9
Figura 4.2 – Fluxo esquemático do Calcinador Fluid-Flash Alcoa Mark III [11].	10
Figura 4.3 - Esquemático do Calcinador Fluid-Flash Alcoa Mark IV. ....	11
Figura 4.4 - Calcinador Fluid-Flash Alcoa Mark VII da Alumar.....	12
Figura 4.5 - Efeito de Sombreamento [38]. ....	20
Figura 4.6 - (a) Tamanho de trinca e (b) resistência mecânica como função da história térmica. (Adaptado de [42]) .....	24
Figura 4.7 – Condutividade térmica para materiais refratários densos. (Adaptado de [52]) .....	30
Figura 4.8 – Condutividade térmica de materiais cerâmicos em função da temperatura adaptado de Allen [53]. ....	30
Figura 4.9 – Desenho esquemático de transferência de calor em vasos de unidades de calcinação considerado neste trabalho.....	33
Figura 5.1 - Método iterativo de cálculo de perda de calor [67,68]. ....	45
Figura 6.1 – Dutos do calcinador Mark VII revestidos com refratários (delimitados pela linha azul).....	50
Figura 6.2 – Desenho esquemático das sub-divisões do calcinador Mark VII revestidas com material refratário. ....	52
Figura 6.3 – Painél de material refratário de um calcinador Mark VII.....	53
Figura 6.4 – Desenho esquemático de como foram projetadas as juntas de expansão do calcinador Mark VII. ....	55
Figura 6.5 – Exemplo de âncora metálica utilizada nos calcinadores Mark VII,	56
Figura 6.6 – (a) Configuração de ancoragem utilizada nos calcinadores Mark VII e (b) uma situação real onde ela é utilizada, .....	57
Figura 6.7 – Modo de operação e localização do painel danificado no Vaso Pré-Aquecedor de Ar (em vermelho). ....	59
Figura 6.8 – Fusão completa de um painel de material refratário do vaso pré-aquecedor de ar, (a) visão frontal e (b) direcionada a parte inferior do vaso, ...	60

Figura 6.9 – Amostra da parte lateral do painel fundido no pré-aquecedor para realização de análise <i>post-mortem</i> , .....	61
Figura 6.10 – Material refratário danificado por lascamento.....	62
Figura 6.11 – Modo de operação e, destacado em vermelho, as áreas com sinais de alta temperatura no Forno. ....	63
Figura 6.12- Áreas com refratários danificados na parte inferior do Forno,.....	64
Figura 6.13 – Amostra retirada do Forno para análise <i>post-mortem</i> , .....	65
Figura 6.14 – Macrografia das amostras de refratário queimadas a (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C e (d) 1600°C, por 5 horas. ....	66
Figura 6.15 – Difractogramas obtidos com o refratário original sem uso. As letras indicam picos específicos de cada fase: (C) córundum, (M) mulita, (A) anortita e (G) guelenita.....	67
Figura 6.16 – Quantificação de fases presentes no refratário original em função da temperatura obtida no software FactSage.....	69
Figura 6.17 – Amostra de refratário retirada do vaso pré-aquecedor de ar seccionada para análise de identificação de fases,.....	70
Figura 6.18 – Difractogramas obtidos com o refratário retirado do pré-aquecedor de ar. As letras indicam picos específicos de cada fase: (C) córundum, (M) mulita, (A) anortita e (G) guelenita.....	71
Figura 6.19 – Visão superior da amostra retirada do Forno, já seccionada para realização da análise <i>post-mortem</i> . ....	72
Figura 6.20 – Difractogramas obtidos com o refratário retirado do Forno. As letras indicam picos específicos de cada fase: (C) córundum, (M) mulita, (A) anortita e (G) guelenita. ....	73
Figura 6.21 – Curva (a) completa de refratariedade sob carga e (b) considerando apenas a deformação à partir do ponto máximo. ....	75
Figura 6.22 – Resultados do ensaio de módulo de ruptura à quente para os refratários avaliados. ....	77
Figura 6.23 – Curva (a) original e (b) residual do ensaio de resistência do dano por choque térmico. ....	78
Figura 6.24 – Compósito Mulita/Vidro formado pelo aquecimento de uma partícula de andalusita à 1600°C [78]. ....	79

Figura 6.25 – Micrografia de um concreto à base de bauxita refratária mostrando os grãos de córundo (C) e mulita (M) da microestrutura [79].	80
Figura 6.26 – Resultados do ensaio de módulo de ruptura à quente para os refratários avaliados.	81
Figura 6.27 – Áreas do Forno (FR) e Vaso Pré-Aquecedor de Ar (PF) onde o material R0 foi substituído pelo material R2, destacado em verde.	82
Figura 6.28 – Termografias do dia 19 de março de 2012. Seções do Forno: (a) norte, (b) sul, (c) leste, (d) oeste e (e) Vaso Pré-Aquecedor de Ar.	83
Figura 6.29 – Valores de taxa de produção e temperatura externa das áreas revestidas com o refratário R2 durante 9 meses de operação.	84
Figura 6.30 – (a) Refratário original, R0, após 7 meses de operação e (b) refratário R2 após 9 meses de operação no Forno.	85
Figura 6.31 – (a) Refratário original, R0, após 7 meses de operação e (b) refratário R2 após 9 meses de operação no vaso pré-aquecedor de ar.	86
Figura 6.32 – Valor presente líquido pela substituição do revestimento R0 pelo R2 para cada calcinador Mark VII.	88
Figura 6.33 – Condutividade térmica em função da temperatura obtidos das fichas técnicas comerciais para os materiais utilizados.	90
Figura 6.34 – Perfis térmicos de diferentes materiais isolantes (a) sem e (b) com ajustes de espessura para atender a temperatura máxima de trabalho.	92
Figura 6.35 – Fluxos de calor e redução percentual para cada isolante avaliado, segundo as espessuras mostradas na Figura 6.34(b).	93
Figura 6.36 – Ganhos estimados em energia em função do material isolante utilizado e do custo da energia.	95
Figura 6.37 – Desenho esquemático das sub-divisões do calcinador Mark VII com revestimento isolante original que concentram 72% das perdas energéticas.	98
Figura 6.38 – Desenho esquemático das sub-divisões do calcinador Mark VII indicando as áreas a serem substituídas na primeira parte da implementação do revestimento I1/I3.	101
Figura 6.39 – Redução do custo energético por tonelada de alumina.	104

Figura 6.40 – Valor presente líquido em função do tempo de implementação do projeto para três cenários de implantação do novo revestimento..... 107

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

### Letras Romanas

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Guelenita
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Mulita
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio ou alumina
b	Largura do corpo de prova (unidade de comprimento)
CaO	Óxido de cálcio ou cálcia
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Anortita
D	Tamanho de poro (unidades de comprimento)
e	Número de Euler
e	Aumento unilateral de um painel após expansão térmica
E	Módulo elástico do material (unidade de pressão)
$e_i$	Espessura da camada i de refratário
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro +3 ou óxido férrico
GWh	Gigawatt hora
h	Altura do corpo de prova (unidade de comprimento)
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$h_c$	Coeficiente de transferência de calor por convecção ( $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ )
$h_r$	Coeficiente de transferência de calor por radiação ( $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ )
i	Período de tempo para cálculo do valor presente líquido

$k$	Condutividade térmica (W/m.K)
$K_2O$	Óxido de potássio
$k_i$	Condutividade térmica da camada $i$ de refratário (W/m.K)
$k_{\text{poro}}$	Condutividade térmica do poro (W/m.K)
$k_v$	Coefficiente de velocidade para cálculo de $h_c$ ( $m/s^{1/2}$ )
$L$	Distância entre apoios no corpo de prova (m)
$l_f$	Dimensão do painel após queima (m)
$l_i$	Dimensão do painel à verde (m)
$l_r$	Caminho livre médio da energia radiante (m)
$MgO$	Óxido de magnésio ou magnésia
$n$	Índice de refração (adimensional)
$Na_2O$	Óxido de sódio
$P$	Carga final aplicada no corpo de prova (N)
$P_2O_5$	Óxido de fósforo
$q$	Fluxo de calor ( $W/m^2$ )
$r$	Varição linear permanente após queima (adimensional)
$R$	Parâmetro de tensão térmica ( $^{\circ}C$ )
$R''''$	Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico em propagação cinética de trinca (m)
$r_e$	Raio externo (m)
$r_i$	Raio da camada $i$ de refratário (m)
$r_{i+1}$	Raio da camada $i+1$ de refratário (m)

$R_i$	Resistência térmica da camada $i$ de refratário ( $m^2.K/W$ )
$R_{st}$	Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico em propagação quasi-estática de trinca ( $^{\circ}C.m^{1/2}$ )
$R_T$	Resistência térmica total do refratário ( $m^2.K/W$ )
$SiO_2$	Óxido de silício ou sílica
$T$	Temperatura (K)
$T_0$	Temperatura interna ( $^{\circ}C$ ou K)
$t_a$	Temperatura ambiente ( $^{\circ}C$ )
$T_a$	Temperatura ambiente (K)
$T_{AMB}$	Tempetura ambiente ( $^{\circ}C$ )
$t_e$	Temperatura do material externo ao vaso ( $^{\circ}C$ )
$T_e$	Temperatura do material externo ao vaso (K)
$T_i$	Temperatura de interface da camada $i$ e $i+1$
$T_m$	Temperatura média do poro (K)
$T_{OP}$	Temperatura de operação ( $^{\circ}C$ )
$TiO_2$	Óxido de titânio ou titânia
$v$	Velocidade do ar externo ao vaso (m/s)
$VF$	Valor futuro do fluxo de caixa
$VFi$	Valor futuro do fluxo de caixa do período $i$
$VP$	Valor presente do fluxo de caixa
$VPL$	Valor presente líquido
$Z$	Fator superficial de emissão de calor radiante ( $J.s^2/m^2$ )

ZrO<sub>2</sub>

Óxido de zircônio ou zircônia

**Letras Gregas**

$\alpha$	Coeficiente de expansão térmica reversível ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fase alumina alfa ou córundum
$\varepsilon$	Emissividade do meio quente (adimensional)
$\Delta l$	Variação dimensional total do painel (unidade de comprimento)
$\overline{\Delta\gamma}$	Energia de fratura de superfície por fatores microestruturais ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$\Delta T_c$	Gradiente térmico para propagação cinética de trinca ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta T'_c$	Gradiente térmico para propagação quasi-estática de trinca ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\gamma$	Taxa de desconto para cálculo do valor presente (adimensional)
$\gamma_{\text{wof}}$	Energia de fratura de superfície ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$\gamma_o$	Energia de ruptura de ligações químicas ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$\gamma_p$	Energia de deformação plástica na ponta de uma trinca ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$\rho_v$	Densidade volumétrica do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzman ( $\text{kg}/\text{s}^3 \cdot \text{K}^4$ )
$\sigma_f$	Máxima tensão suportada antes da fratura catastrófica (Pa)



## 1 INTRODUÇÃO

O processo industrial de refino da bauxita consiste basicamente na reação do minério; constituído de cristais de hidróxidos de alumínio, argilas e outras impurezas; com uma solução de hidróxido de sódio a temperaturas e pressões acima das condições ambiente para dissolução do  $\text{Al(OH)}_3$  e sua posterior recuperação em etapas posteriores. Este processo recebe o nome comercial de Bayer e sua característica operacional é de ser fechado e em regime contínuo.

A etapa de produção industrial do metal alumínio, processo denominado Hall-Herout, demanda a utilização de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e não o  $\text{Al(OH)}_3$  obtido ao final do refino da bauxita, para o processo de redução eletrolítica. Desta forma, após o refino da bauxita existe uma etapa adicional chamada calcinação, onde ocorre a decomposição térmica do hidróxido de alumínio em seu respectivo óxido.

Os objetivos de uma área operacional de calcinação consistem em:

a) Entregar de maneira consistente, constante e no volume necessário o óxido de alumínio com características microestruturais ideais para o processo Hall-Herout, controladas por meio de especificações das seguintes propriedades principais: granulometria, área superficial, teor de umidade, teor de hidróxido de alumínio remanescente e teor de óxido de alumínio na fase alfa;

b) Fornecer o produto ao cliente a uma margem financeira compatível e competitiva com a situação de mercado vigente.

A primeira exigência para atingir estes dois objetivos é que o processo produtivo seja eficiente e eficaz, e a segunda que os custos de operação sejam os mínimos possíveis sem impactar a viabilidade técnica do processo a médio e longo prazo. Em ambos aspectos os materiais refratários são importantes para manutenção destas exigências, já que se caracterizam como a última barreira física para manutenção do fluxo do produto sendo fabricado, podendo, portanto, a produção ser interrompida em caso de falhas inesperadas, o que

prejudica o desempenho operacional da fábrica e o suprimento de matéria-prima aos clientes.

Em paralelo, o mesmo revestimento refratário é responsável pelo isolamento térmico do equipamento, auxiliando na redução do consumo de energia e nas melhores condições de trabalho dos operadores.

## 2 OBJETIVOS

O primeiro objetivo deste estudo foi investigar as causas da curta vida útil de um material refratário utilizado nos calcinadores de leito fluidizado Alcoa Mark VII, visando a identificação das solicitações sofridas, o estabelecimento de novos critérios de seleção para estes materiais e aumentar a campanha dos equipamentos.

Em paralelo, também foi decidido avaliar, por meio de cálculos de transferência de calor, os benefícios potenciais proporcionados pelo melhoramento do isolamento térmico deste equipamento pela utilização de materiais isolantes de alto desempenho técnico disponíveis no mercado.



### 3 JUSTIFICATIVA

Há alguns anos muita atenção e esforços tem sido focados em diminuir os custos operacionais e de investimento de refinarias de alumina [1-4]. Muitos trabalhos enfatizam os benefícios de projetos de expansão das fábricas atuais [5,6] como um modo de aumentar a capacidade de produção e diluir os custos sem a necessidade de construir uma nova fábrica por completo.

Paralelo à tendência de expansão de fábricas já existentes, também é observado o aumento da capacidade dos equipamentos com o intuito de diluir os custos de produção. Na etapa de calcinação, onde quase um terço da energia para produção da alumina é utilizada [7-9], a tecnologia de leito fluidizado teve sua capacidade produtiva aumentada de 300-500 toneladas por dia no início do seu desenvolvimento [10-12], para unidades que facilmente alcançam mais de 3 mil toneladas por dia [13,14], com citações de unidades que chegam a 4,5 mil toneladas de capacidade [15].

Ainda que bem sucedida em minimizar o consumo energético específico e diluir os custos produtivos, o aumento de escala de calcinadores também resultou na necessidade de um processo muito mais controlado e estável para evitar períodos ociosos não planejados, que representam atualmente um impacto financeiro muito maior do que quando comparados com as unidades menores.

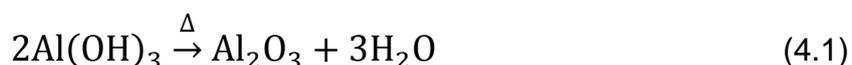
Várias causas de paradas inesperadas em calcinadores são citadas na literatura [4] e não são raros os relatos das falhas mais prejudiciais serem relacionadas ao mal desempenho do revestimento. O tempo necessário entre resfriar o equipamento e sinterizar os novos refratários pode representar mais de 14 dias de perda de produção. Dependendo da capacidade do calcinador e das condições de mercado, este tipo de parada representa entre 5 e 15 milhões de dólares de receita não realizada, evidenciando que a vida do refratário é uma questão crítica para qualquer refinaria de alumina.



## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Evolução do processo industrial de calcinação da alumina pela Alcoa

O processo de remoção das hidroxilas estruturais dos cristais de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por decomposição térmica é denominado calcinação, e resulta no óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou alumina, conforme a reação química abaixo.



Hudson [11] descreve os primeiros equipamentos para produção industrial de alumina como fornos de reverbero, no final do século 19 e início do século 20. Esta tecnologia se caracterizava pelo aquecimento indireto da carga de alumina via convecção gasosa e radiação térmica em uma câmara fechada como ilustrado em uma patente da década de 40 [16]. Na época esta tecnologia apresentava baixa capacidade de produção, pois era constituída em sua maioria de fornos intermitentes que possuíam baixa eficiência energética.

Tanto Hudson quanto Fish [10] relatam que até meados da década de 40, a tecnologia utilizada pela Alcoa para produção da alumina já era a de calcinadores rotativos. Esta tecnologia, apesar de passar por melhorias em termos de eficiência energética, ainda apresentavam consumo energético muito superior ao valor teórico aproximado de 2 GigaJoules (GJ) por tonelada de alumina, para a calcinação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . O consumo energético dos fornos rotativos ainda alcançavam aproximadamente 5 GJ por tonelada de alumina produzida [11].

Nesta época, a indústria petrolífera já aplicava com sucesso a tecnologia de leito fluidizado para os processos de refino do petróleo. Esta, por se caracterizar como uma tecnologia de produção em equipamento estático com alta eficiência de troca térmica, representava um grande potencial de melhorias

em eficiência energética para a produção da alumina, além de ter potencial para diminuir custos de investimento e de manutenção em relação a tecnologia de fornos rotativos utilizadas até então.

Tendo estas oportunidades em vista, na mesma década de 40 a Alcoa iniciou o investimento de recursos para adaptação da tecnologia de leito fluidizado para produção de óxido de alumínio. Nesta época é citada a primeira preocupação com a capacidade do revestimento refratário em suportar solicitações de erosão [11], pouco significativas nas duas tecnologias anteriores.

Ao final de 1952 foi instalada a primeira unidade piloto de calcinação de alumina da Alcoa, na antiga fábrica da cidade de Bauxite, Arkansas, EUA. Esta possuía capacidade de 300 toneladas por dia e velocidade de transporte de alumina de aproximadamente 0,5 metros por segundo. Era constituída de dois estágios de troca de calor ao final da alimentação, duas zonas de combustão e cinco estágios de resfriamento [10]. Hudson [11] descreve que o equipamento foi desativado devido a falhas relativas ao filtro de secagem do hidróxido de alumínio que alimentava a unidade.

A segunda geração de calcinadores estáticos da Alcoa, desenvolvida entre as décadas de 50 e 60, focava na adaptação da tecnologia de sistemas de fases dispersas [10], onde o material a ser transportado é diluído em um meio fluido, neste caso ar, para serem trabalhados fisicamente como apenas uma fase. Esta tecnologia foi denominada em inglês *fluid-flash calciner*. Esta adaptação permitiu o aumento de capacidade de produção em relação ao leito fluidizado tradicional pela possibilidade de se trabalhar com maiores velocidades de transporte e resultou na construção das primeiras unidades comerciais de calcinação nas refinarias da Alcoa em Paramaribo, no Suriname, em Kwinana, na Austrália e na primeira refinaria da Alcoa no Brasil em Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais.

Esta segunda versão da tecnologia foi batizada de Mark II e ainda se encontra em operação. Em Poços de Caldas os dois calcinadores instalados operam desde o ano de 1970. O esquema da Figura 4.1 ilustra seus vasos principais e temperaturas de operação.

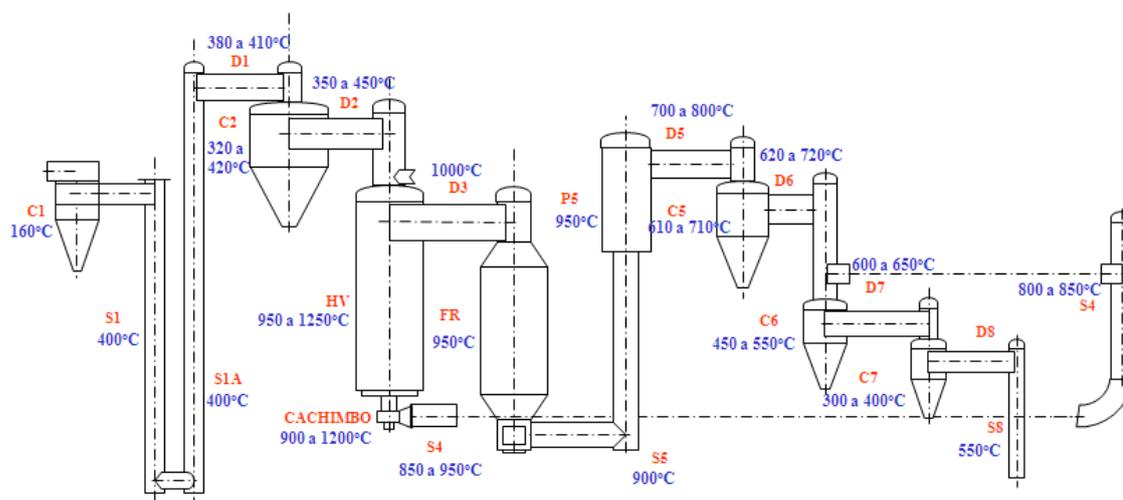


Figura 4.1 – Calcinador Alcoa Mark II de Poços de Caldas, Minas Gerais, adaptado de Lopes [17], indicando as temperaturas de operação para cada segmento da unidade.

As unidades Mark II de Poços de Caldas não são dedicadas apenas pela produção de alumina para produção de alumínio, mas atendem também os segmentos de refratários, cerâmicas, abrasivos industriais, odontológicos e outros. Sua capacidade de produção é 250 toneladas por dia para aluminas especiais e 500 toneladas por dia para produção de alumina de grau metalúrgico. Existem, no entanto, calcinadores Mark II redimensionados para operar com capacidade diária de até 900 toneladas por dia.

Após a implantação de calcinadores Mark II, estudos adicionais da Divisão de Alumina e Produtos Químicos da Alcoa nos Estados Unidos levaram ao desenvolvimento do calcinador Mark III [10], mostrado esquematicamente na Figura 4.2.

Este calcinador foi projetado [11] para produção de aproximadamente 1.500 toneladas por dia e apresentava melhorias de processo para facilitação da operação e aumento da eficiência energética. À partir desta versão os calcinadores de leito fluidizado foram extensamente disseminados pelo sistema Alcoa. Estes ainda se encontram em operação nas refinarias da Alcoa em Point

Comfort, nos Estados Unidos, San Ciprian, na Espanha, Kingston, na Jamaica, e Pinjarra, na Austrália.

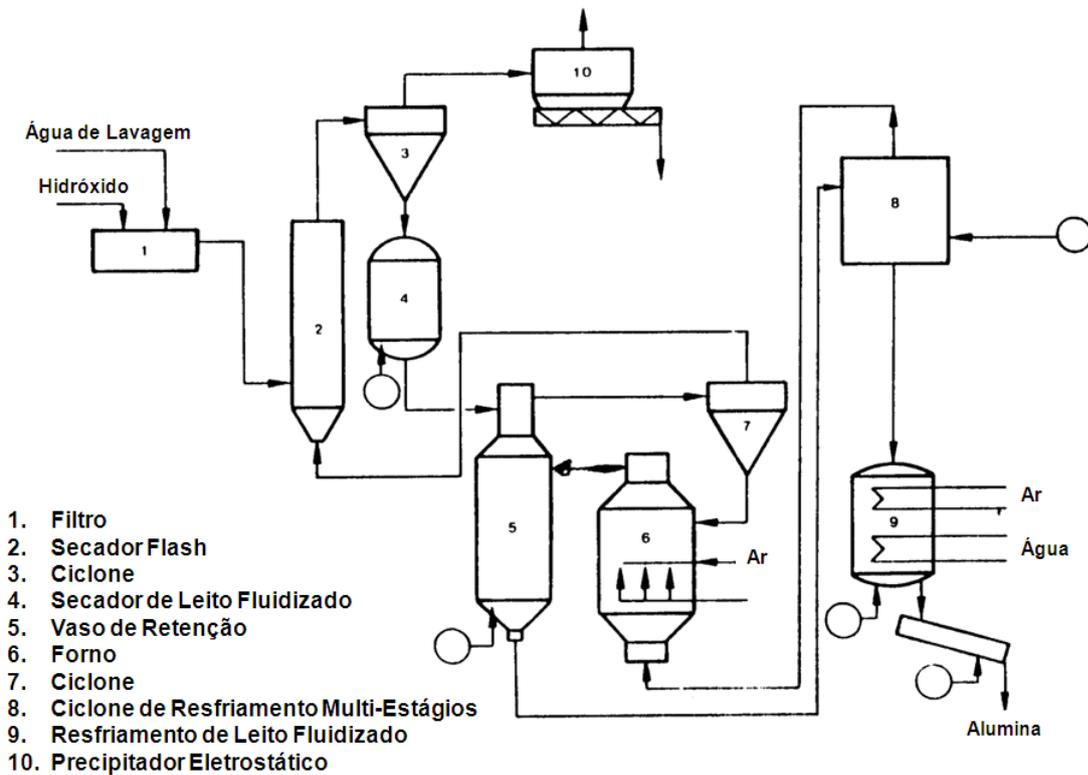


Figura 4.2 – Fluxo esquemático do Calcinador Fluid-Flash Alcoa Mark III [11].

Uma nova versão dos calcinadores de leito fluidizado foi desenvolvida na década de 80 e recebeu a denominação de Mark IV. A Figura 4.3 ilustra o projeto de um calcinador desta versão instalado na fábrica do Consórcio Alumínio do Maranhão (Alumar), na cidade de São Luis. O aumento da capacidade produtiva foi a maior alteração realizada. Esta versão conta com capacidade de aproximadamente 2 mil toneladas por dia. Além da Alumar, a refinaria da Alcoa em Wagerup, na Austrália, também opera com esta tecnologia.

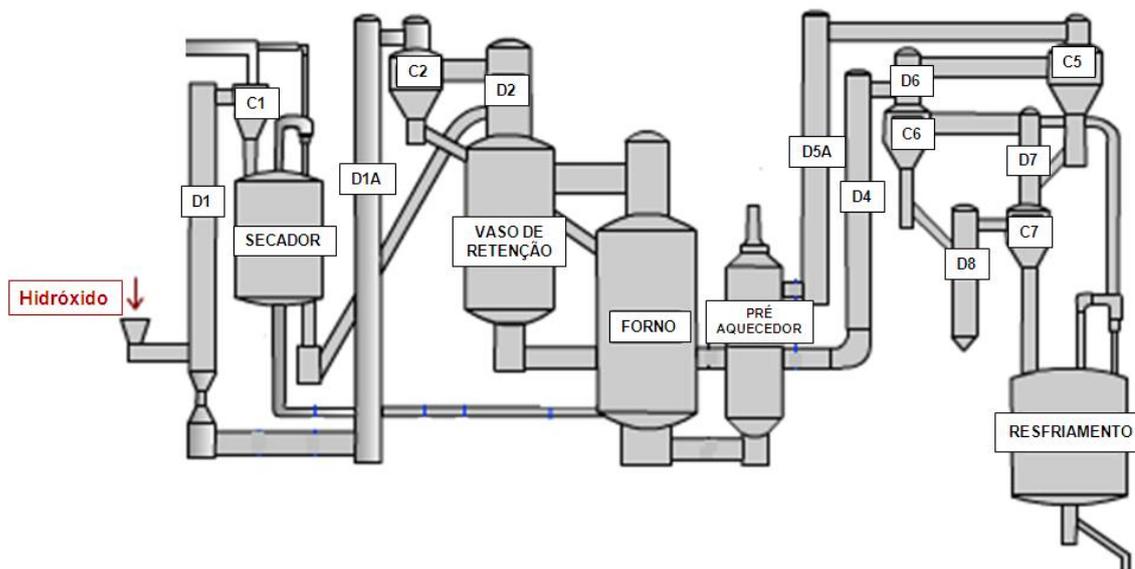


Figura 4.3 - Esquemático do Calcinador Fluid-Flash Alcoa Mark IV.

Após o calcinador Mark IV, a Alcoa ainda instalou uma versão do calcinador Mark V na refinaria de Wagerup antes de desenvolver duas versões de calcinadores com capacidades produtivas acima de 3 mil toneladas diárias. As unidades Mark VI em operação estão localizadas em Point Comfort, nos Estados Unidos, e em Pinjarra e Wagerup, na Austrália. As unidades Mark VII se encontram em operação no Consórcio Alumínio do Maranhão, Alumar, em São Luis.

Na Alumar, três calcinadores Mark VII foram construídos no último projeto de expansão de capacidade, e operam a aproximadamente 3,5 mil toneladas por dia. Dessa forma, esta refinaria gerenciada pela Alcoa passou a ter capacidade final de produção de 3,5 milhões de toneladas por ano [18]. Um desenho esquemático do calcinador Mark VII pode ser visto na Figura 4.4.

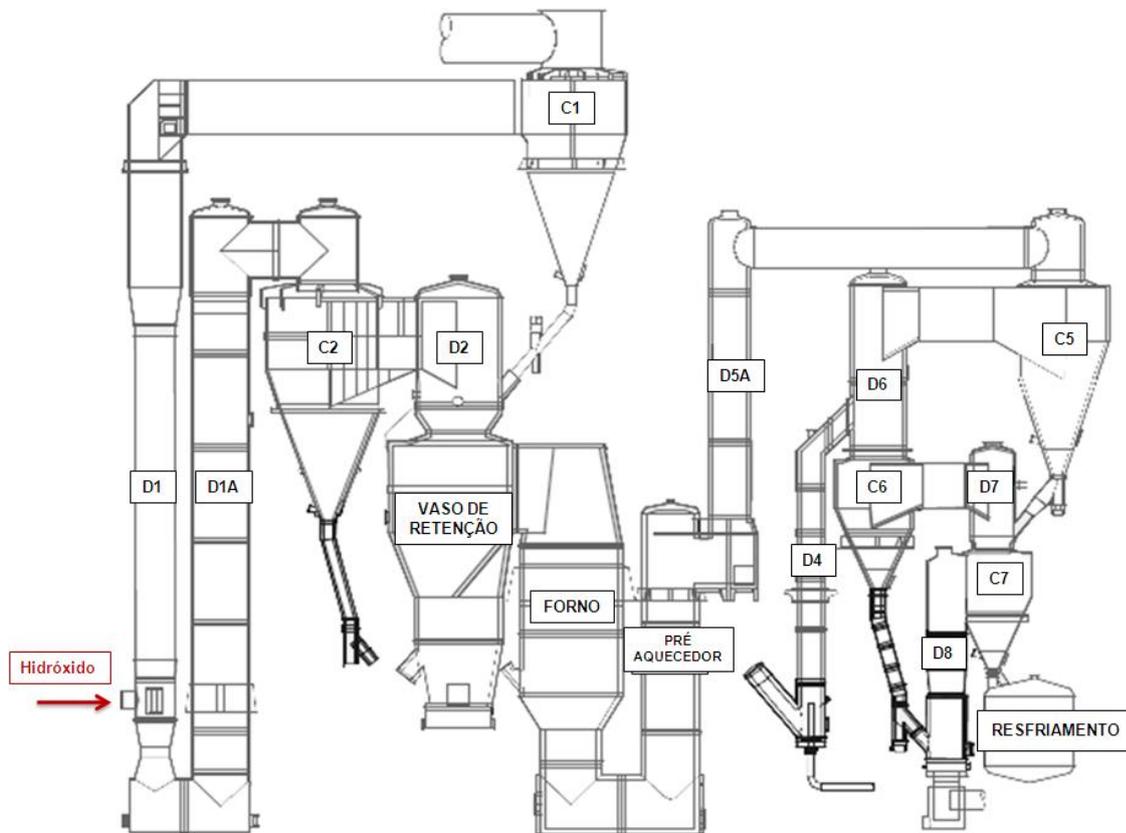


Figura 4.4 - Calcinador Fluid-Flash Alcoa Mark VII da Alumar.

Em resumo, o desenvolvimento de equipamentos estáticos para produção de alumina calcinada proporcionou, em comparação com os calcinadores rotativos, menores gastos de capital por capacidade de produção, menores custos operacionais devido à menor solicitação termomecânica sofrida pelos materiais refratários, e menor consumo de energia no processo, aspectos que receberão uma abordagem específica nas próximas seções.

#### 4.1.1 Características energéticas do processo de produção da alumina e da etapa de calcinação

Henrickson [7] cita que energia é o maior custo de produção de alumina (20%-40%), seguido da própria bauxita (15%-30%) e da soda cáustica (10%-20%), evidenciando que o aumento da eficiência energética do processo como

um todo pode criar um importante diferencial competitivo entre as empresas produtoras de alumina, o que também é avaliado por Wischnewski et al [9].

Estatísticas apresentadas em 2010 [19] mostram que a quantidade média de energia utilizada em todo o processo, por continente, variou entre 9,8 e 15,4GJ por tonelada de alumina, sendo o menor consumo mensurado na América do Sul.

Na etapa de calcinação, apesar de já serem mencionados equipamentos operando a níveis próximos de 2,79GJ/ton [9], valores representativos para calcinadores de leito fluidizado ainda se encontram próximos a 3GJ/ton, correspondendo aproximadamente a 30% do consumo total de energia do processo de produção da alumina. Em comparação com a tecnologia de fornos rotativos, tais valores representam uma redução no consumo de energia na calcinação de aproximadamente um terço, como mostra a Tabela 4.1 adaptada de Hudson [11].

Tabela 4.1 - Energia de calcinação do hidróxido de alumínio Bayer. (Adaptado de [11])

	Consumo Energético por Tonelada de Alumina, GJ		Redução Percentual de Energia
	Rotativo	Estático	
Energia de Reação	2,06	2,06	0
Energia na Alumina Produzida	0,74	0,15	80
Energia nos Gases de Exaustão	1,44	0,90	38
Radiação*	0,55	0,15	73
<b>Consumo Energético Total</b>	<b>4,79</b>	<b>3,26</b>	<b>32</b>

\*As perdas pelo revestimento refratário em [1] são citadas como perdas por radiação.

Neste trabalho, Hudson [11] indica que a utilização da tecnologia de leito fluidizado economizou aproximadamente 80% da energia previamente perdida na temperatura final de alumina produzida, 73% de economia nas perdas pelo revestimento refratário e aproximadamente 38% de economia de energia previamente perdida do calor dos gases de exaustão.

Observa-se que mesmo com a mudança de tecnologia ainda são utilizados em excesso aproximadamente 1,2GJ/ton da energia requerida para

decomposição dos cristais de hidróxido. Ou seja, pouco mais de um terço da energia demandada pelo processo de calcinação não é efetivamente utilizada para a produção de alumina. E a maior parcela desta perda se dá pelos gases de exaustão, aproximadamente 75%, liberados para a atmosfera a temperaturas entre 150°C a 250°C.

Com este cenário, não é raro observar trabalhos na literatura visando o aumento da eficiência energética deste processo. Entre as opções normalmente avaliadas por produtores de equipamentos [20,21] está a modificação do projeto e design dos calcinadores ou alteração das etapas de processo. Como exemplo, cita-se o desvio de hidrato e a recuperação de calor no vaso de resfriamento em leito fluidizado. No primeiro, o calor da alumina recém calcinada é utilizado diretamente para aquecer quantidades adicionais de hidróxido sem consumo adicional de combustível. No segundo, trocadores de calor são instalados para gerar vapor que será utilizado em outras etapas do processo.

Apesar de já ter sido considerado como fontes de ganhos energéticos para outra etapa da cadeia produtiva do alumínio [22] e para a indústria siderúrgica [23], o revestimento refratário geralmente não é citado em estudos para reduzir o consumo energético em calcinadores. Com exceção dos trabalhos de Fish [10] e Hudson [11], nos quais a perda energética por radiação dos vasos (0,15GJ/ton) é citada, na literatura encontrada neste trabalho somente o trabalho de Songqing et al [8] menciona que o isolamento térmico poderia trazer ganhos energéticos para calcinadores de alumina, porém sem nenhum estudo específico do tema.

Sobre as perdas pelo revestimento refratário dos calcinadores, é possível observar na Tabela 4.1 que as perdas por radiação ainda somam aproximadamente 5% de toda energia necessária para a calcinação da alumina, o que resulta em uma perda de 150 mil GJ, ou 42 GWh, por ano para cada um milhão de toneladas de alumina produzida. Este valor equivale ao consumo domiciliar aproximado de uma cidade de 75 mil habitantes no Brasil

[24] por ano, justificando a necessidade de uma abordagem mais profunda do tema.

Apesar de serem os materiais isolantes os responsáveis pela manutenção do calor no interior do equipamento, os refratários de trabalho possuem função fundamental de proteção termomecânica dos materiais isolantes, e por isso o estudo e conhecimento dos produtos historicamente utilizados nestas solicitações é fundamental caso se almeje ganhos de eficiência energética e de longevidade dos equipamentos.

#### **4.1.2 A evolução dos refratários para e suas solicitações**

Tijolos sílico aluminosos foram os primeiros materiais refratários utilizados como revestimento de equipamentos para calcinação de minerais [25,26] e estiveram presentes de forma predominante em fornos de reverbero e rotativos até a década de 60.

Somente após a evolução das propriedades dos refratários monolíticos estes começaram a ser utilizados de maneira mais abrangente, primeiramente como massas plásticas e posteriormente como concretos [27,28].

Com a utilização da tecnologia de leito fluidizado para produção de alumina de grau metalúrgico a partir da década de 60, o mecanismo de desgaste por erosão se tornou extremamente importante para as refinarias de alumina, o que era tido como uma solicitação para utilização de refratários formados, ou seja, tijolos ou outras peças prensadas.

Lee [28] cita que foi a partir da mesma década de 60 que refratários monolíticos começaram a ser utilizados em ambientes erosivos, o que começou a viabilizar este tipo de aplicação. Como referencia, massas plásticas que possuíam perda por erosão da ordem de 15 a 20cm<sup>3</sup>, medidas pela norma ASTM C-704 [29], foram substituídas gradualmente por concretos refratários aluminosos com baixo teor de cimento que atualmente alcançam de 5 a 10cm<sup>3</sup>.

Estudos recentes de Lopes [17] ilustram a transição do uso de refratários plásticos para concretos na refinaria da Alcoa de Poços de Caldas, Tabela 4.2, resultando em ganhos significativos em disponibilidade operacional

e redução nas despesas com manutenção. Posteriormente, Valenzuela et al [30] mostram a transição de concretos escoantes para projetáveis nesta mesma refinaria.

Enfatiza-se também o aumento significativo das velocidades de transporte da alumina destas unidades (10-30m/s) quando comparadas às do início do desenvolvimento da tecnologia (0,5m/s), confirmando a importância das propriedades anti-erosivas do revestimento refratário.

Outra solicitação relevante para estes equipamentos é o choque térmico sofrido pelos refratários quando ar a temperatura ambiente é injetado em vasos ainda quentes nas etapas de resfriamento da alumina. Tal solicitação é confirmada Carniglia e Barna [31] para equipamentos similares. Além desta situação, os refratários também podem sofrer tensões térmicas durante os procedimentos de resfriamento e reaquecimento das unidades, quando excessivamente rápidos, e em períodos de descontrole ou variação do processo de combustão.

Apesar de mostrado que as temperaturas de operação comuns para o processo de calcinação podem atingir 1250°C, é possível deduzir que em áreas próximas aos queimadores as temperaturas podem alcançar valores maiores devido à proximidade com a chama dos queimadores, levantando também a importância da refratariedade dos produtos nestes locais.

É importante também destacar que as resistências mecânicas dos produtos sob diferentes solicitações devem ser condizentes com a temperatura de operação nas diferentes áreas do calcinador.

Em resumo, erosão por partículas sólidas, resistência ao choque térmico e refratariedade são listados neste trabalho como as principais solicitações sofridas pelos refratários de face quente em calcinadores. Em paralelo com as propriedades térmicas dos materiais isolantes, são as principais propriedades a serem compreendidas com o intuito de maximizar a eficiência sistêmica do revestimento interno destes equipamentos.

Tabela 4.2 - Características dimensionais e operacionais dos calcinadores Mark II da Alcoa de Poços de Caldas em 2001. (Adaptado de [17]).

Vaso ou duto	Espessura do material, mm		Temperatura interna, °C	Velocidade, m/s	
	Isolante	Refratário			
Ciclone 1 (C1)	n.a.	n.a.	183	16	
Duto 1 (D1)	n.a.	n.a.	180	13	
Duto 1A (D1A)	n.a.	102 (concreto)	422	13	
C2/D1A	n.a.	102 (concreto)	422	23	
Ciclone 2 (C2)	n.a.	152 (concreto)	280	23	
D2/C2	n.a.	152 (concreto)	405	15	
HV-1	114 (concreto)	305 (massa plástica)	1043 (a 1250 - pico)	24	
FR/HV	102 (concreto)	229 (massa plástica)	1012 (a 1250 - pico)	15	
FR-1	114 (concreto)	229 (massa plástica)	1013 (a 1250 - pico)	7	
PFS/FR	102 (concreto)	152 (concreto)	885	30	
PFS	89 (concreto)	229 (massa plástica)	885	10	
C5/PFS	102 (concreto)	102 (concreto)	700	25	
Ciclone 5 (C5)	102 (concreto)	102 (concreto)	655 (a 770)	13	
D6/C5	102 (concreto)	102 (concreto)	760	25	
Duto 6 (D6)	102 (concreto)	102 (concreto)	760	25	
Ciclone 6 (C6)	76 (concreto)	102 (concreto)	492 (a 760)	15	
C7/C6	76 (concreto)	102 (concreto)	655	20,41	14
Ciclone 7 (C7)	n.a.	102 (concreto)	372	31,58	27
Duto 8 (D8)	n.a.	102 (concreto)	n.m. (entre 60 e 100 estimado)	22,11	12
Duto 4 (D4)	152 (concreto)	102 (concreto)	760	22,26	20

Nas próximas seções são apresentados alguns conceitos sobre materiais cerâmicos refratários, sobre a origem das suas propriedades termomecânicas e térmicas.

#### 4.2 Materiais cerâmicos refratários

Por definição, materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, que sofrem tratamento térmico de sinterização durante seu processo de fabricação ou uso. Por analogia, materiais cerâmicos refratários são as cerâmicas projetadas para trabalhar em temperaturas elevadas.

De maneira geral, identifica-se um potencial material refratário primeiramente pela sua temperatura de fusão [32,33], propriedade cuja origem está relacionada à força das ligações químicas entre os átomos constituintes de cada fase presente.

Apesar da natureza apresentar uma série de fases cerâmicas com ligações químicas fortes, as que atendem simultaneamente às solicitações técnicas e econômicas para serem aplicadas como refratários em processos industriais são geralmente óxidos, nitretos, carbetos e boretos de cátions alumínio, silício, cálcio e magnésio, além do carbono em suas diferentes fases alotrópicas.

Os materiais refratários são utilizados pelo homem desde o início dos processos de transformações metalúrgicas [34,35], de forma que sempre foram responsáveis pela viabilização de processos em alta temperatura. Em sua evolução, diversas matérias-primas, naturais e sintéticas, foram e continuam sendo desenvolvidas para suprir necessidades específicas de cada aplicação.

Decorrente da grande variedade de materiais refratários disponíveis no mercado e da exigência crescente dos processos produtivos, as metodologias de avaliação e caracterização dos produtos também evoluíram e hoje permitem um melhor entendimento do efeito das características microestruturais nas propriedades, resultando em processos de seleção mais precisos e confiáveis.

Dentro deste contexto, algumas correlações entre características microestruturais e propriedades serão apresentadas para que posteriormente sejam entendidos os procedimentos para avaliação.

#### **4.2.1 Propriedades anti-erosivas**

O estudo dos processos erosivos em materiais refratários é relativamente recente. A literatura mostra que historicamente a pesquisa sobre processos de desgaste está mais fortemente relacionada ao âmbito tribológico dos materiais metálicos e cerâmicas técnicas do que aos refratários. Neste sentido, Wiederhorn [36] indica que o estudo de erosão em materiais refratários

se iniciou na indústria petroquímica e migrou posteriormente para outros segmentos.

Como conceito, qualquer processo que cause desgaste físico e superficial em um material pode ser classificado como um processo erosivo. A ASTM [37] estabelece terminologias específicas para os diversos mecanismos de erosão, dentre os quais o que é foco neste trabalho é o processo por impacto de partículas sólidas.

A movimentação de partículas com capacidade erosiva em um meio fluido e o conseqüente impacto destas na superfície de um material alvo resulta no desgaste por erosão deste último. A intensidade do desgaste está relacionada às propriedades [36] do fluido transportador (viscosidade, densidade e reatividade química frente as partículas erosivas e o material alvo), das partículas erosivas (tamanho e formato, concentração, velocidade, ângulo de impacto, composição química e mineralógica, tamanho, tipo e distribuição de fases) e do material alvo (composição química e mineralógica, tamanho, tipo e distribuição de fases).

Diferentes comportamentos frente à erosão são observados em materiais dúteis e frágeis frente à processos erosivos, e ambos são utilizados complementarmente para explicar o comportamento de materiais refratários.

Materiais dúteis e frágeis se diferenciam principalmente frente ao desgaste para diferentes ângulos de impacto. É verificado na literatura [36, 38, 39] que a perda erosiva máxima em materiais dúteis se encontra em ângulos entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$ , onde o processo erosivo se inicia com a deformação plástica da camada superficial do material, fragilização e fratura. Genericamente os metais possuem este tipo de comportamento, porém, como os refratários comerciais tendem a formar fases líquidas em altas temperaturas [28], espera-se que nestas condições estes materiais tenham certa plasticidade e, portanto, apresentem perda máxima por erosão em ângulos próximos aos citados anteriormente.

Por outro lado, materiais frágeis possuem perda máxima em ângulos próximos a  $90^\circ$  e seu processo erosivo está ligado a formação e propagação de trincas na superfície do material. Considerando este efeito, pode-se inferir que

um material cerâmico terá uma maior capacidade de suportar solicitações erosivas quanto maior for a coesão das partículas formadoras do material, por retardar a geração e propagação de trincas.

Primeiramente é intuitivo considerar que em refratários compostos por diferentes fases mineralógicas os menores desgastes serão obtidos pelas fases com as maiores durezas. No entanto, também é possível deduzir que o menor desgaste também está relacionado a menor quantidade e concentração de defeitos na superfície de impacto das partículas erosivas. O balanço entre estes dois fatores resultará na capacidade de um material em suportar diferentes solicitações erosivas.

Como, de maneira geral, as matrizes de materiais refratários são conhecidas por concentrar a maior parte dos defeitos microestruturais do produto, como trincas e porosidade, evidencia-se que esta região do refratário é a mais vulnerável a sofrer desgastes erosivos. No processo de desgaste preferencial da matriz, onde se expoe os agregados remanescentes, ilustra-se o que se chama na literatura de efeito de sombreamento. Este efeito é apresentado por Wiederhorn [36] e é mostrado na Figura 4.5 [38].

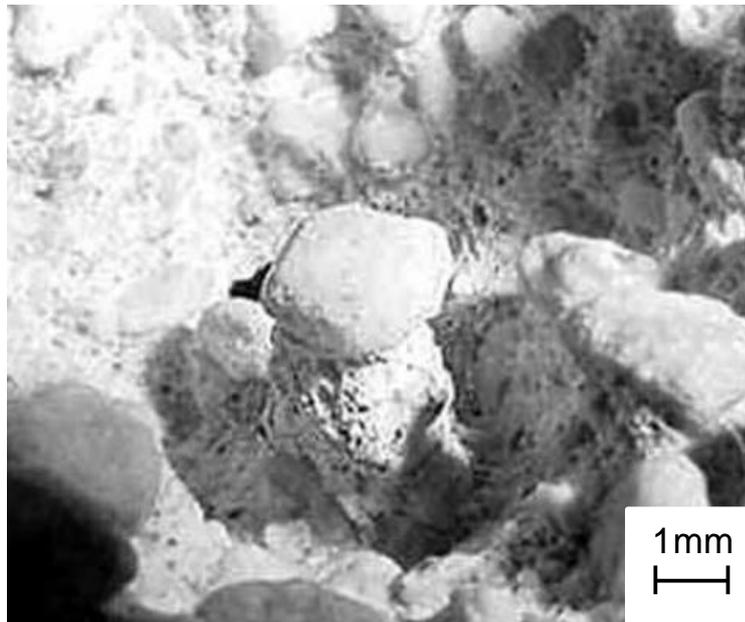


Figura 4.5 - Efeito de Sombreamento [38].

Devido ao fato de ser a região mais vulnerável à erosão, uma das principais mudanças microestruturais da matriz do refratário, com o intuito de aumentar sua resistência ao desgaste, é a utilização de matérias-primas com menor tamanho de partícula para resultar em um melhor empacotamento e redução da porosidade. Além deste, processos de queima ou sinterização mais efetivos também resultam em melhores coesões, menores porosidades, e também tendem a melhorar esta propriedade.

É importante enfatizar que as mudanças microestruturais decorrentes dos mecanismos de aumento de resistência ao desgaste erosivo tem efeito em outras propriedades do produto e, portanto, devem ser analisadas sistemicamente durante qualquer processo de seleção de refratários.

#### **4.2.2 Propriedades termomecânicas**

Conforme já mencionado, a resposta mecânica das fases presentes a variações bruscas de temperatura é de extrema importancia na manutenção da integridade estrutural do revestimento e, portanto, da vida útil dos calcinadores.

Pelo fato da fratura ocorrer pela geração e propagação de trincas, de maneira geral o estudo da resistência dos refratários à fratura ou ao dano por choque térmico foca no entendimento destes dois fenômenos para que assim possam ser evitados ou retardados [40-43].

Resumidamente, pode-se considerar três relações principais para se entender quantitativamente a resistência ao dano por choque térmico de materiais refratários. A primeira delas explicita o gradiente térmico necessário para que um material cerâmico com restrição uniaxial de expansão ou contração atinja sua tensão de fratura e sofra uma fratura catastrófica. Este é conhecido como parâmetro R [42]:

$$R = \frac{\sigma_f}{E \cdot \alpha} \quad (4.2)$$

sendo que  $R$  representa a resistência à fratura por choque térmico em  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura do refratário em MPa,  $E$  é o módulo elástico do material em MPa e  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica reversível em  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

É importante notar por este parâmetro que para se evitar a fratura o material deve possuir resistência mecânica elevada, aliada a um módulo elástico e expansão térmica baixos o suficiente para minimizar as tensões geradas pela variação de temperatura.

Diferentemente do parâmetro  $R$ , que foca na fratura catastrófica do material, os dois outros parâmetros indicam quais propriedades devem ser controladas para se evitar, ou retardar, a propagação de trincas já presentes na microestrutura. Assim, a forma correta de classificá-los é como parâmetros que avaliam a capacidade do material em retardar o dano, e não a fratura, por choque térmico.

Com o intuito de propagar uma trinca, tensões térmicas geradas devem ter energia suficiente para gerar duas novas superfícies onde anteriormente havia uma estrutura coesa. A energia de fratura,  $\gamma_{wof}$ , representa a energia total necessária para este processo e é representada matematicamente pela Equação (4.3) [42]:

$$\gamma_{wof} = \gamma_o + \gamma_p + \overline{\Delta\gamma} \quad (4.3)$$

onde,  $\gamma_{wof}$  é a energia de fratura,  $\gamma_o$  é a energia necessária para romper as ligações químicas das fases presentes,  $\gamma_p$  é a energia de deformação plástica na ponta da trinca e  $\overline{\Delta\gamma}$  é a energia necessária para sobrepujar as características microestruturais do refratário que dificultam a geração das duas superfícies de propagação da trinca. Todas as grandezas são dimensionadas como energia por unidade de área,  $\text{J}/\text{m}^2$  no sistema internacional de unidades.

Hasselmann [42] mostra que existem duas situações distintas em que as propriedades responsáveis pela resistência à propagação de trincas diferem. A primeira situação acontece quando existe acúmulo de energia elástica que é

liberada no momento da fratura, resultando em uma propagação de trinca em alta velocidade, e por isso é chamada propagação cinética de trinca. E a segunda situação ocorre quando a maior parte da tensão gerada é imediatamente relaxada pelo aumento diferencial e quase instantâneo do tamanho das trincas já presentes, com mínimo acúmulo de energia elástica. Esta segunda situação é denominada de propagação quasi-estática de trinca. Estas duas situações são mais facilmente visualizadas na Figura 4.6.

Refratários com tamanhos pequenos de trinca e, portanto, com resistência mecânica mais elevada, se comportam de acordo com a primeira situação. Normamente, refratários neste estágio possuem maior resistência ao início de propagação da trinca, mantendo sua resistência e acumulando energia elástica até que um gradiente crítico de temperatura,  $(\Delta T)_c$ , seja alcançado. À partir do aumento deste gradiente térmico, a energia elástica é liberada majoritariamente como energia cinética, causando a propagação súbita das trincas a velocidades elevadas, gerando um decréscimo instantâneo na resistência mecânica do material.

O parâmetro utilizado para quantificar a resistência do material ao dano por choque térmico nesta situação é denominado  $R''''$ , e é expresso segundo a Equação (4.4) [42]:

$$R'''' = \frac{\gamma_{wof} \cdot E}{\sigma_f^2} \quad (4.4)$$

onde,  $R''''$  (m) é a resistência ao dano por choque térmico com trincas iniciais curtas,  $\gamma_{wof}$  (J/m<sup>2</sup>) representa a energia de fratura do material e os parâmetros E e  $\sigma_f$  são os mesmos apresentados na Equação (4.1).

Observa-se que o parâmetro  $R''''$  é proporcional à razão entre a energia de fratura,  $\gamma_{wof}$ , e a energia elástica armazenada no momento da propagação da trinca ( $\sigma_f^2/2E$ ), de modo que é possível deduzir que a maior resistência ao dano pelo choque térmico nesta situação resulta da maximização da

dificuldade de criar as superfícies de fratura, aumento de  $\gamma_{wof}$ , e da minimização da energia elástica armazenada neste instante, redução de  $\sigma_f^2/2E$ .

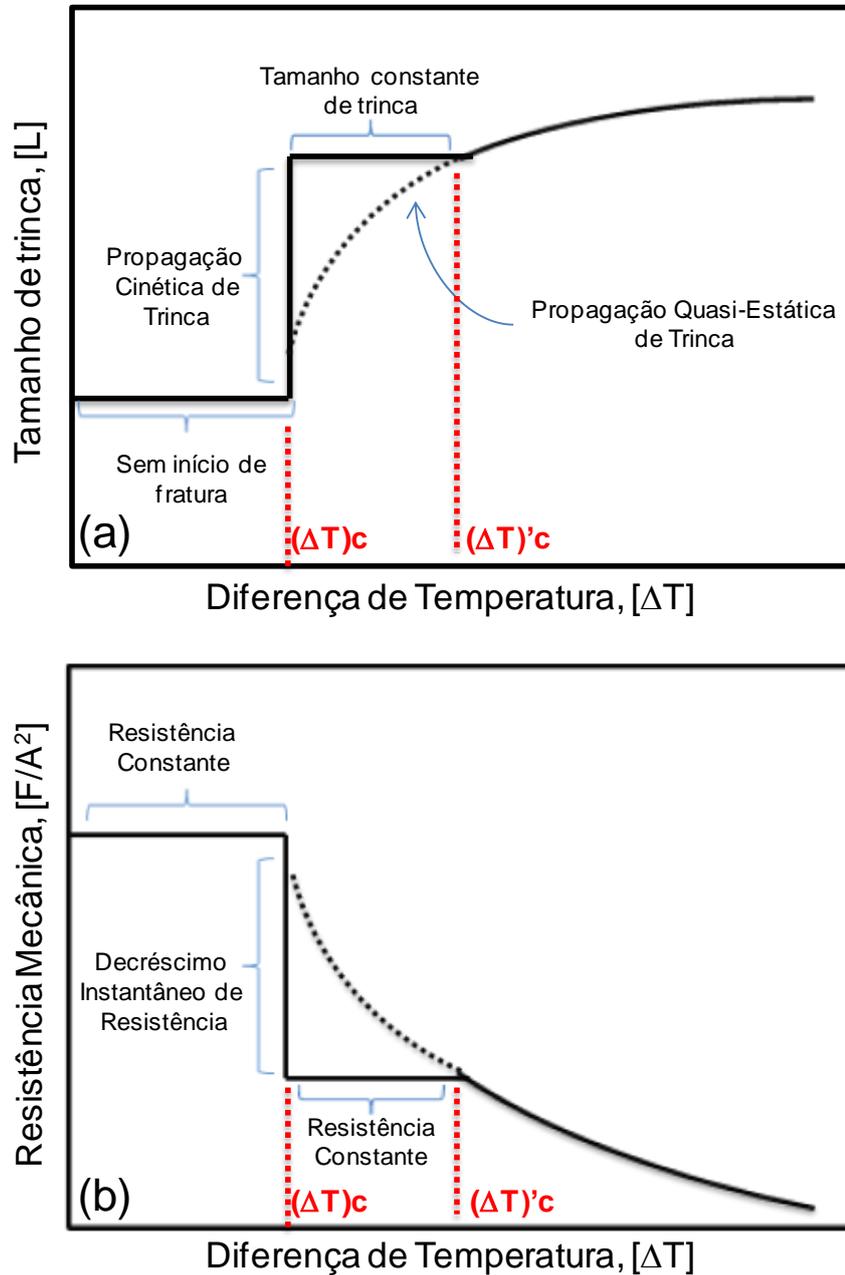


Figura 4.6 - (a) Tamanho de trinca e (b) resistência mecânica como função da história térmica. (Adaptado de [42])

É válido enfatizar que devido à energia elástica armazenada por tensões térmicas ser diretamente proporcional ao quadrado da tensão de fratura, neste

tipo de situação e para materiais com módulos elásticos semelhantes, menores resistências mecânicas tendem a ter melhores capacidades de suportar ciclagens térmicas, por resultar em menor acúmulo de energia elástica.

Por outro lado, a situação em que ocorre o crescimento quasi-estático de trincas é observada em materiais refratários quando estas já estão longas o suficiente para não mais ser mais possível armazenar alta quantidade de energia elástica com o aumento do gradiente térmico aplicado ao material.

Graficamente esta condição é alcançada após o segundo gradiente crítico de temperatura,  $(\Delta T)'_c$ , na Figura 4.6. Neste caso, cada acúmulo pequeno de energia elástica é imediatamente dissipado pelo aumento diferencial do comprimento das trincas. O principal benefício deste mecanismo é que dificilmente haverá um aumento súbito de tamanho de trinca, a fratura catastrófica do material, a ponto de inutilizar o revestimento refratário de um equipamento sem que haja alguma evidência observável para que contra-medidas sejam definidas.

O parâmetro que estima a resistência do material à propagação da trinca nestas circunstâncias é denominado  $R_{st}$  e é expresso matematicamente pela relação (4.5) [42]:

$$R_{st} = \left( \frac{Y_{wof}}{E \cdot \alpha^2} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

onde,  $R_{st}$  ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) representa a resistência do material ao dano por choque térmico com a presença de trincas longas e as demais propriedades são as mesmas representadas nas Equações (4.2) e (4.3).

Nesta relação se nota a ausência da tensão de fratura como parâmetro de avaliação do dano por choque térmico. Isto se deve ao fato do gradiente de temperatura aplicado não resultar em fratura completa do material.

Neste caso, induz-se que baixos módulos de elasticidade resultam em maiores resistência à propagação de trincas por acomodarem as tensões

geradas por meio de deformação elástica antes que aconteça a geração das superfícies relativas à propagação das trincas.

Importante notar que quanto menor for o coeficiente de expansão térmica reversível do material, menor  $\alpha$ , menor será a geração de tensões térmicas e, portanto, menor será a propagação de trincas na microestrutura e o dano do refratário. Esta propriedade é especialmente importante para a etapa de crescimento quasi-estático da trinca, o que se verifica matematicamente pelo parâmetro  $\alpha$  estar elevado a primeira potência, enquanto os outros estão elevados a 0,5.

Apesar da aparente facilidade em selecionar materiais com baixo coeficiente de expansão térmica reversível, verifica-se que em situações práticas normalmente esta é uma variável com pouca liberdade de ajuste devido à necessidade de composições químicas e mineralógicas específicas para cada aplicação. Em decorrência deste fato, a maximização do fator  $R_{ST}$  normalmente decorre do aumento da dificuldade em criar superfícies de fratura no material, da energia de fratura, mais especificamente do parâmetro  $\overline{\Delta\gamma}$  da Equação (4.3).

Os mecanismos que aumentam a energia necessária para fraturar o refratário,  $\overline{\Delta\gamma}$ , são conhecidos comumente como mecanismos de tenacificação e podem resultar de várias fontes. É possível citar, por exemplo, agregados maiores, mais fortes ou com maior capacidade de deflexão de trincas [28,44], adição de fibras metálicas para impedir a propagação destas [28], microtrincamento deliberado, fechamento de trincas por transformações expansivas de fases [45], mudança da viscosidade das fases líquidas a altas temperaturas [46], entre outros.

Como relato, é conhecido que a maior parte dos refratários projetados para aplicações de choque térmico já se encontram na situação de trincas longas, comportamento após o gradiente  $(\Delta T)'_c$  na Figura 4.6, de modo que, como regra geral, as propriedades a serem buscadas para maiores resistências ao dano por choque térmico são as relacionadas ao crescimento quasi-estático de trincas e, por consequência, não necessariamente maiores resistências mecânicas.

Experimentalmente, a quantificação precisa e confiável da energia de fratura em refratários tem complexidade considerável e ainda é pouco utilizada em atividades rotineiras de avaliação da resistência ao choque térmico de materiais comerciais. Devido a este fato, procedimentos alternativos são encontrados na literatura [47] e apresentam diferentes maneiras de realizar esta avaliação.

Um procedimento encontrado [48-50], e o utilizado neste estudo, é a quantificação do módulo elástico do material, parâmetro  $E$ , via ressonância ultrassônica de barras antes e após diferentes ciclos controlados de choque térmico. Este método se baseia na premissa de que módulos elásticos decrescem com aumento da quantidade de vazios ou trincas da microestrutura, fenômeno bem conhecido para materiais cerâmicos [51].

Assim, a cada ciclo de choque térmico espera-se uma queda do módulo elástico do material pela propagação de trincas em seu volume. A interpretação dos dados indica que quanto menor a queda de  $E$ , melhor é a capacidade do material em suportar estas solicitações. Embora apenas a diminuição de  $E$  seja mensurada, esta já representa os efeitos das variações de  $\gamma_{wof}$ ,  $E$  e  $\alpha$  do material após as sucessivas aplicações dos ciclos térmicos.

### **4.3 Propriedades térmicas**

A maioria dos equipamentos industriais que operam a temperaturas acima da ambiente possui revestimentos internos compostos por cerâmicas refratárias para confinar a energia térmica do processo, visando à proteção dos operadores dos equipamentos e a minimização uso de fontes de energia térmica.

Normalmente os revestimentos refratários são compostos por camadas duplas de materiais. A primeira, imediatamente ao lado da estrutura metálica dos vasos, é composta por um refratário poroso cuja finalidade é dificultar a transferência de calor através do revestimento, e a segunda camada, composta por outro produto com baixa porosidade, tem como objetivo proteger o

refratário poroso das solicitações termomecânicas geradas durante a operação do equipamento.

Devido a estes aspectos o entendimento dos mecanismos de transferência de calor em materiais com diferentes porosidades se torna de importância fundamental para manter uma operação segura a custos aceitáveis.

Primeiramente, os refratários são caracterizados por serem materiais multifásicos, independentemente da quantidade de porosidade. Suas microestruturas são compostas por fases sólidas, cristalinas ou não, de diferentes tamanhos, formatos e comportamentos térmicos. Além destes, materiais cerâmicos também possuem uma fase porosa com características térmicas próprias [52]. As propriedades térmicas finais de qualquer refratário sempre resultam da interação das propriedades de suas fases constituintes.

Diferentemente dos metais, que possuem elétrons livres responsáveis pela maior parte da condução do calor, nas fases cerâmicas e em temperaturas relativamente baixas esta decorre da transmissão mecânica da vibração dos átomos. Este mecanismo de transferência de calor pode ser entendido como a interação entre *quanta* de energia denominados fônons, ou como a propagação de ondas elásticas através da estrutura reticular das fases constituintes.

Pela natureza mecânica deste processo, a capacidade de um refratário em conduzir calor por este mecanismo depende muito da quantidade de pontos de espalhamento encontrados na microestrutura do material. Dentre estes, podem ser salientados [53] a vibração natural dos átomos, além do tamanho, formato, quantidade e distribuição dos poros.

Uma análise do primeiro tipo de ponto de espalhamento induz que quanto maior for a vibração natural dos átomos menor será a capacidade do reticulado de transmitir fônons e, portanto, conclui-se que por este mecanismo a condutividade térmica dos refratários diminui com o aumento da temperatura.

De maneira correlata, a maior quantidade de espaços vazios na microestrutura do material também diminui sua capacidade de transmitir fônons e, portanto, também conclui-se que a condutividade térmica é inversamente proporcional a porosidade do material.

Além da transferência de calor por processo mecânico, via fônons, também é conhecido que há transferência de calor via radiação eletromagnética em materiais cerâmicos [52,53]. Este mecanismo é preponderante em temperaturas elevadas devido à sua dependência da temperatura elevada à terceira potência, como mostrado por Allen [53] e apresentado na Equação (4.6):

$$k_r = \frac{16 \cdot \sigma \cdot n^2 \cdot T^3 \cdot l_r}{3} \quad (4.6)$$

onde,  $k_r$  é o coeficiente de transferência de calor por radiação térmica (W/m.K),  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzman ( $\text{kg/s}^3 \cdot \text{K}^4$ ),  $n$  é o índice de refração (adimensional),  $T$  a temperatura (K) e  $l_r$  o caminho livre médio da energia radiante (m).

A consequência deste segundo mecanismo é que a condutividade térmica resultante de materiais cerâmicos aumenta em temperaturas elevadas devido ao mecanismo de radiação, como mostrado na Figura 4.7, também adaptada do trabalho de Allen [53], para óxidos densos policristalinos de alta simetria.

Neste mesmo trabalho, Allen também indica que a condutividade térmica de cada poro,  $k_{\text{poro}}$ , depende majoritariamente de sua temperatura média, de seu tamanho, índice de refração e de fatores superficiais:

$$k_{\text{poro}} = 4 \cdot d \cdot n^2 \cdot \sigma \cdot Z \cdot T_m^3 \quad (4.7)$$

onde,  $T_m$  é a temperatura média do poro (K),  $d$  é o tamanho do poro (m) e  $Z$  é o fator superficial de emissão de calor radiante ( $\text{J} \cdot \text{s}^2 / \text{m}^2$ ). Os fatores  $n$  e  $s$  são os mesmos representados na Equação (4.6).

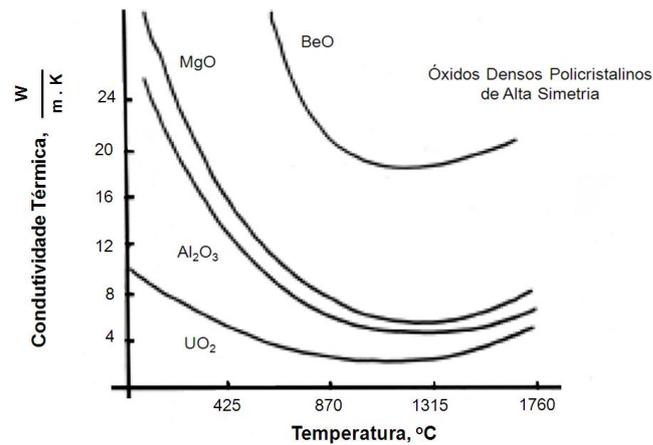


Figura 4.7 – Condutividade térmica para materiais refratários densos.  
(Adaptado de [52])

Destaca-se para a análise de materiais refratários isolantes de alto desempenho que, para uma mesma porosidade total, menores tamanhos de poro resultarão em maior número de pontos de espalhamento, resultando na redução mais efetiva da condutividade térmica.

Em resumo, a condutividade térmica de materiais refratários, majoritariamente densos ou porosos, pode ser ilustrada de acordo com a Figura 4.8.

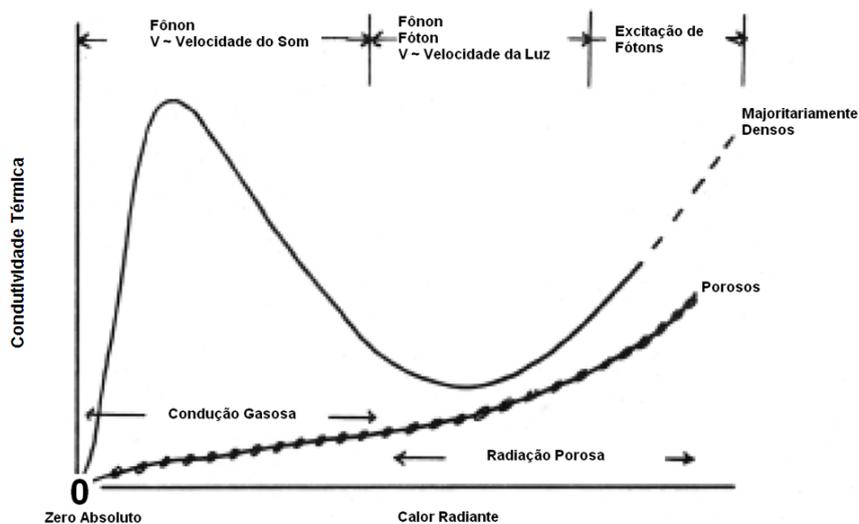


Figura 4.8 – Condutividade térmica de materiais cerâmicos em função da temperatura adaptado de Allen [53].

### 4.3.1 Condutividades térmicas, dependência da densidade e modos de avaliação

Como referência, valores típicos de condutividade térmica para materiais metálicos se encontram normalmente na faixa de 20 a 400 W/m.K e de fases cerâmicas densas entre 2 a 30 W/m.K [54]. No entanto, existem produtos isolantes atualmente no mercado com porosidades entre 50% e 90% com condutividades térmicas muito inferiores ao valor de 2 W/m.K referenciado.

Como exemplo, é possível citar materiais cerâmicos microporosos, com tamanhos de poro próximos a 0,1µm e porosidade total entre 85-90%, em que seus valores de condutividade térmica são reportados como próximos a 0,02-0,08 W/m.K para temperaturas entre 200-600°C [55].

Pelo fato da condutividade térmica ser muito dependente da porosidade e esta ter relação inversa a densidade para composição químicas e mineralógicas similares, é normal encontrar citações de diferentes classes de isolantes pela menção de suas densidades [55].

Apesar do conceito não estar correto, já que a condutividade também depende da composição química e mineralógica das fases presentes assim como do tamanho, formato e distribuição dos poros, a classificação de isolantes pela sua densidade normalmente possui aplicações importantes devido à sua praticidade. Uma destas é justamente a possibilidade de estimar condutividades térmicas de um certo grupo de refratários por meio da medida de sua densidade volumétrica, sem que seja necessário realizar a mensuração desta propriedade para todos os refratários comerciais.

Com este fim, Akiyoshi et al [56,57] obtiveram uma correlação empírica da condutividade térmica pela densidade volumétrica de vários refratários sílico aluminosos e aluminosos em função da temperatura (para o intervalo entre 25 e 1200°C), resultando na expressão (4.8):

$$k = e^{[-2,892 + 1,543 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,908 \cdot 10^{-7} \cdot T^2](1,555 - 9,277 \cdot 10^{-4} \cdot T + 4,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) \cdot \rho_V}$$

(4.8)

onde,  $k$  é a condutividade térmica (W/m.K),  $e$  é o número de Euler,  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $\rho_v$  é a densidade volumétrica do material ( $\text{g/cm}^3$ ). Akiyoshi obteve esta correlação em materiais com densidades entre  $0,55 \text{ g/cm}^3$  e  $3,14 \text{ g/cm}^3$  e teores de alumina de 36% a 94% em peso.

Cabe mencionar que na Equação (4.8) está implícito que toda variação das características microestruturais estão consideradas pela presença do fator  $\rho_v$ , densidade volumétrica. Akiyoshi encontrou empiricamente esta correlação para os materiais que estudou, porém esta correlação pode não ser necessariamente verdadeira para outros sistemas de materiais cerâmicos ou refratários, de forma que a decisão por se utilizar esta relação para prever a perda energética de revestimentos refratários deve contemplar esta fonte de imprecisão.

Ainda assim, Palmer [58,59] confirmou a validade das análises de Akiyoshi por meio de cálculos teóricos de transferência de calor via análise de elementos finitos, por considerações de design do revestimento estudado e pela observação de equipamentos industriais em operação, comprovando ainda a estimativa de condutividades térmicas pelo método do fio quente paralelo [60].

Além deste método, existem outras normas para medida de condutividades térmicas em refratários [61-64], cada uma com suas particularidades e aplicabilidades. De maneira geral, ao se comparar materiais diferentes é fundamental primeiramente manter um único procedimento para que o julgamento seja válido, da mesma forma que para julgar diferentes métodos é interessante manter o mesmo material de referência.

#### **4.4 O fenômeno de perda térmica aplicada a calcinadores**

##### **4.4.1 Formulação conceitual do problema**

O desenho esquemático da Figura 4.9 ilustra um vaso hipotético de uma unidade de calcinação transportando alumina, ar e produtos de combustão.

Destaca-se o revestimento refratário do vaso, com suas temperaturas de operação e mecanismos de transferência de calor.

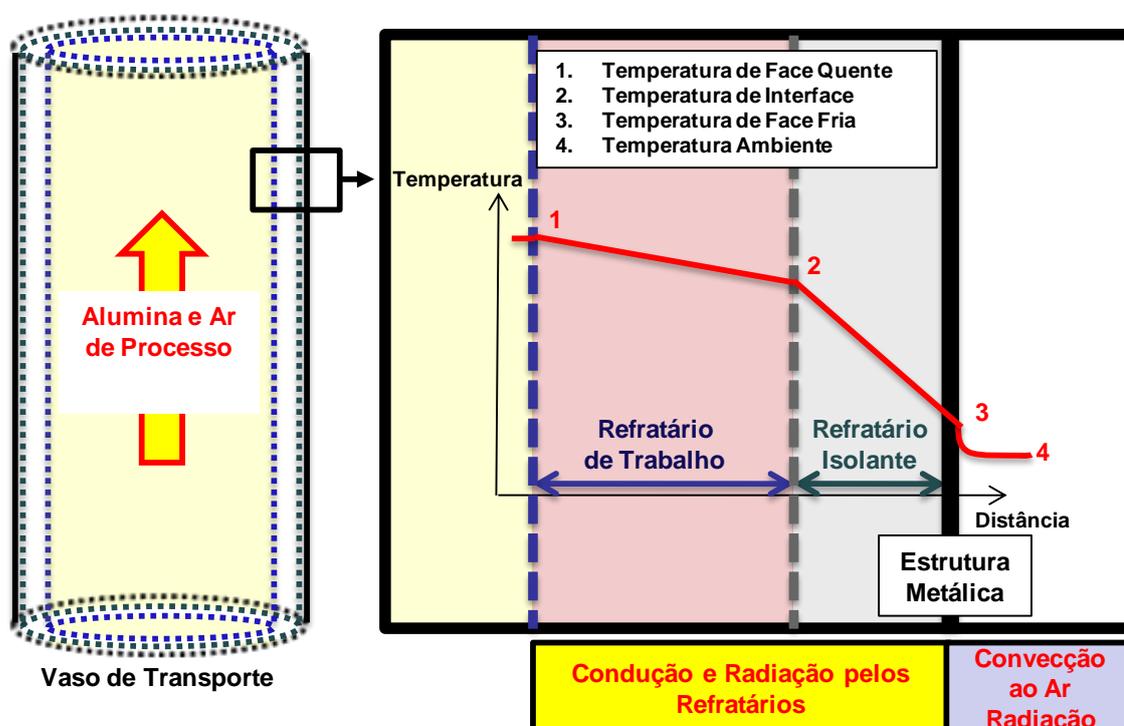


Figura 4.9 – Desenho esquemático de transferência de calor em vasos de unidades de calcinação considerado neste trabalho.

Primeiramente sabe-se que há uma intensa troca interna de calor entre os materiais que são transportados dentro do vaso, no entanto, como o intuito é estimar somente a quantidade de calor que é transferida para fora do equipamento, considera-se o volume de controle iniciando na superfície do refratário denso e encerrando no ambiente externo ao equipamento, desconsiderando as trocas internas de calor. Com esta simplificação, estas serão consideradas apenas por meio de um único parâmetro, a temperatura na superfície do refratário denso, também chamada de temperatura de face quente.

Após a transferência de calor por condução e radiação através dos materiais refratários e da estrutura metálica externa do vaso, para o meio

externo os mecanismos considerados são os de convecção forçada ao ar e de radiação térmica entre a estrutura metálica e o ambiente.

#### **4.4.2 Formulação matemática do problema**

A quantificação da perda térmica de equipamentos operando a altas temperaturas tem grande aplicação industrial. Seus objetivos podem ter tanto foco energético, visando a redução do consumo de combustíveis, como de design e projeto visando facilitar a operação do equipamento ou aumentar a produtividade. Independentemente do foco, todos os estudos tem como pré-requisito o conhecimento dos mecanismos de transferência de calor existentes em cada parte dos equipamentos.

Apesar de possuir acuracidade mais baixa, cálculos unidimensionais e em estado estacionário dos mecanismos de condução, convecção e radiação ainda são utilizados para gerar informações para tomada de decisões [65,66]. Quando cálculos estruturais e outras aplicações exigem maior precisão, ferramentas e teorias mais complexas são utilizadas. Para estes casos normalmente são utilizadas análises de transferência de calor em estado transiente e tridimensionais, como no trabalho de Palmer [58,59]. Nestes casos, o método numérico de elementos finitos é um dos mais utilizados.

Qualquer que seja a teoria utilizada, no entanto, a intensidade do fluxo térmico será sempre proporcional ao gradiente de temperatura entre os dois pontos que trocam calor e à capacidade de transferência térmica entre eles. Esta capacidade está ligada às propriedades dos materiais que compõem o volume de controle, além das suas dimensões e formato, e afetam a intensidade do fluxo térmico tanto do mecanismo de condução, quanto de convecção e de radiação do sistema, que serão apresentados na seção 4.4.2.2.

#### 4.4.2.1 Condução de calor em estado estacionário

O conceito de condução térmica de materiais é bem conhecido da literatura [64] e é o principal mecanismo de transferência de calor em sólidos em baixas temperaturas. Sua formulação matemática é descrita pela equação abaixo:

$$q = - \frac{\Delta T}{R_T} \quad (4.9)$$

onde  $q$  é o fluxo de calor em  $W/m^2$ ,  $\Delta T$  e  $R_T$  são o gradiente de temperatura, em  $^{\circ}C$ , e a resistência térmica, em  $m^2.K/W$ .

A resistência térmica é o parâmetro que determinará matematicamente a capacidade de isolamento térmico de um equipamento. É dependente tanto das propriedades térmicas dos materiais constituintes quanto das suas dimensões. Em revestimentos refratários de paredes planas sem efeito de bordas sua quantificação se dá pela fórmula:

$$R_T = \sum \frac{e_i}{k_i} \quad (4.10)$$

nesta equação,  $e_i$  é a espessura da camada  $i$ , e  $k_i$  a condutividade térmica do mesmo material. Para paredes cilíndricas a equação toma a forma abaixo [65]:

$$R_T = r_e \cdot \left[ \sum \frac{1}{k_i} \cdot \left( \ln \frac{r_{i+1}}{r_i} \right) \right] \quad (4.11)$$

onde,  $r_i$  é o raio da camada  $i$ ,  $r_{i+1}$  o raio da camada  $i+1$ , e assim por diante, e  $r_e$  o raio externo.  $k_i$  representa a mesma grandeza mencionada anteriormente.

Para análises simples, estas equações também podem ser utilizadas para aproximar as relações de perda térmica em vasos com formato de troncos de cone dependendo da razão entre o raio maior e o menor do vaso, cuja relação exata resultaria em equações complexas, simplificando a formulação matemática do problema.

#### **4.4.2.2 Perdas térmicas a meios externos ao equipamento**

Nas faces externas de equipamentos industriais, onde o calor é dissipado ao meio que o cerca, existe transferência de energia térmica por convecção, devido à interação com o meio fluido circuntante, e por radiação eletromagnética. Cada um destes fenômenos será discutido separadamente.

##### **4.4.2.2.1 Transferência de calor por convecção em estado estacionário**

De maneira geral, a transmissão de energia da superfície externa do vaso ao ambiente pode ocorrer pela simples variação da densidade decorrente de variações de temperatura, e neste caso a convecção é classificada como natural, ou por aplicação externa do fluido contra vaso, e neste caso a convecção é classificada como forçada.

Devido ao fato de serem equipamentos instalados ao ar livre e, portanto, sujeitos a variações das condições atmosféricas, as perdas térmicas para calcinadores de alumina são normalmente tratadas como convecção forçada.

Genericamente, o fluxo de calor por convecção em estágio estacionário segue a mesma relação da Equação (4.9), no entanto a resistência térmica é estimada diferentemente [65]:

$$R_T = \frac{1}{h_c} \quad (4.12)$$

onde,  $h_c$  é o coeficiente de transferência de calor em  $m^2.K/W$ .

O coeficiente de transferência de calor é estimado normalmente de maneira empírica pelo tipo e meio em que a transporte do calor e massa ocorrem. É o principal fator experimental que viabiliza o estudo de perdas térmicas por convecção. Existem muitas correlações conhecidas na literatura [65] e é necessário estudar quais delas são mais coerentes para cada tipo de simulação.

Bonadia [67] e Braulio [68] utilizaram as relações abaixo com boa correlação para cadinhos cilíndricos de transporte de alumínio líquido:

$$h_c = 2,2 \cdot \left( \sqrt[4]{t_e - t_a} \cdot k_v \right) \quad (4.13)$$

onde,  $t_e$  a temperatura do material externo ao vaso em graus Celsius e  $t_a$  a temperatura ambiente em graus Celsius, e  $k_v$  é o coeficiente de velocidade em  $m/s^{1/2}$ , cujo cálculo se dá pela relação abaixo:

$$k_v = \sqrt{\frac{v+0,348}{0,348}} \quad (4.14)$$

onde,  $v$  (m/s) é a velocidade do ar externo que atinge o vaso perpendicularmente.

#### 4.4.2.2.2 Transferência de calor por radiação em estado estacionário

Este mecanismo consiste na transferência de calor via radiação eletromagnética devido à diferença de temperatura entre a superfície externa do vaso e a do ambiente.

Novamente o fluxo de calor em estado estacionário para corpos emitindo radiação segue a Equação (4.9). No entanto, para um corpo relativamente

pequeno que perde calor para suas redondezas, a literatura [65,69] mostra que o fluxo de calor também é expresso de acordo com Equação (4.15):

$$q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_e^4 - T_a^4) \quad (4.15)$$

onde,  $\varepsilon$  é a emissividade do material em contato com o meio ambiente,  $\sigma$  o coeficiente de radiação do corpo negro ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$  entre  $0^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ ) e  $T_e$  e  $T_a$  as temperaturas externa do corpo e do ambiente em Kelvin ou graus Celsius.

Evidencia-se a dependência à quarta potência do fluxo de calor pelas temperaturas absolutas dos dois pontos que trocam calor, indicando que quanto maiores as temperaturas externa ao vaso, maior será a contribuição do mecanismo de radiação na perda externa quando comparado a convecção.

No mesmo trabalho sobre cadinhos de transporte de alumínio líquido, Bonadia [67] e Braulio [68] utilizaram a relação abaixo para estimativa da resistência térmica entre a superfície do equipamento e o ambiente sofrendo transferência de calor por radiação térmica:

$$\frac{1}{R_T} = h_r = \frac{4,88 \cdot \varepsilon \cdot \left[ \left( \frac{T_e}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_a}{100} \right)^4 \right]}{t_e - t_a} \quad (4.16)$$

neste caso,  $h_r$  é o coeficiente de transferência de calor via radiação térmica,  $T_e$  e  $T_a$  são as temperaturas externa e do ambiente em Kelvin, e  $t_e$  e  $t_a$  são as mesmas temperaturas em graus Celsius e  $\varepsilon$  é a mesma grandeza mostrada na Equação (4.15). A Tabela 4.3 mostra alguns valores de emissividade retirados da literatura [65,69-73].

Tabela 4.3 - Coeficientes de radiação e emissividades para diferentes materiais. (Adaptado de [65,69-73]).

Superfície	Emissividade $\epsilon$ , adimensional
Corpo Negro	1
Tinta Preta Fosca	0,96 – 0,99 (38°C – 93°C)
Carbeto de Silício	0,83 – 0,96 (147°C – 647°C)
	0,87 (827°C)
Vidro Liso	0,94 (22°C)
Tijolo de Construção	0,93 (21°C)
Quartzo Fundido	0,93 (21°C)
Aço com superfície laminada ou fundida	0,78
Tijolo Refratário	0,75 (1000°C)
Aço, superfície enferrujada	0,69
Óxido de Alumínio	0,5 (827°C)

Importante mencionar que a emissividade de um material depende de fatores superficiais que normalmente não são constantes com o tempo, por exemplo, quando uma superfície metálica lisa inicia um processo de desgaste pela ação do tempo ou quando começa a oxidar. Estes fatores devem ser considerados ao se estimar a perda de calor com o tempo.

#### 4.5 Análise crítica da literatura

Muitas informações sobre os diversos sistemas de materiais refratários possíveis de serem utilizados em calcinadores podem ser correlacionadas com o processo de produção industrial da alumina e com o desempenho da operação e manutenção dos equipamentos. No entanto, observa-se que estas análises não são comuns, resultando em poucos relatos de investigações de causas raízes de problemas ou na falta de informações sobre a capacidade de melhorar a vida útil e a eficiência energética do processo com diferentes tipos de refratários.

Também não foram encontradas na literatura muitas informações sobre as matérias-primas principais utilizadas em refratários para calcinadores, mas apenas aquelas referentes aos métodos de instalação e sistemas ligantes.

Este aspecto pode estar relacionado ao desconhecimento do assunto, à sua complexidade ou à questões estratégicas que impedem a divulgação das informações para gerar diferencial competitivo às empresas.

Algumas destas informações foram divulgadas neste trabalho, mantendo a confidencialidade das questões de mercado, com o intuito de trazer maiores informações e permitir investigações mais precisas dos assuntos deste trabalho.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira parte do trabalho foi dividida entre a investigação da causa da curta vida útil do refratário original do calcinador Mark VII seguido pelo processo de seleção de um novo material refratário para suas áreas críticas e seus respectivos ganhos.

A segunda parte do trabalho tratou das simulações térmicas do calcinador em com diferentes materiais isolantes e da análise econômica de diferentes situações de implementação de uma nova proposta de revestimento.

### 5.1 A investigação *post-mortem* do refratário original

Para identificação das fases decorrentes das diferentes temperaturas de operação do refratário a técnica de difração de raios X foi utilizada. As análises foram realizadas no equipamento Rigaku Rotaflex, modelo RU-200B com tubo de cobre e filtro de níquel e os resultados foram tratados usando-se o programa Brucker Difrac Plus.

Com o intuito de quantificar os componentes químicos do material refratário foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X em um equipamento PW1440 da Phillips.

Objetivando-se a comprovação dos resultados da técnica de difratometria de raios-X foram realizadas simulações termodinâmicas com o software FactSage®, um banco de dados integrado de termodinâmica química desenvolvido pela Universidade de Montreal, Canadá, em parceria com a Universidade RWTH de Aachen, Alemanha.

Para correlacionar a temperatura de trabalho estimada pelas técnicas de identificação de fase com a resistência à altas temperaturas do refratário original, a temperatura máxima de trabalho foi estimada utilizando a norma DIN 51053, similar a norma ASTM C832 de Refratariedade sob Carga. Neste ensaio, amostras de 50 milímetros de diâmetro por 50 milímetros de altura com um orifício central passante foram submetidas a um aquecimento de 5°C/min até temperaturas próximas a 1500°C sob compressão de 0,2MPa e suas

deformações gravadas durante o ensaio. Parâmetros padronizados foram utilizados para comparação com outros materiais. O ponto máximo da curva se classifica como a temperatura de amolecimento,  $T_{SOFT}$ , e a temperatura em que a amostra retrai 0,5% em relação a suas dimensões iniciais a partir do ponto de amolecimento foi o parâmetro utilizado para temperatura máxima de trabalho,  $T_{0,5\%}$ .

## 5.2 O processo de seleção de um novo refratário

Além do ensaio de Refratariedade sob Carga, citado anteriormente, a medição de outras três propriedades compuseram o processo de avaliação do novo material refratário.

Resistência à flexão em 3 pontos a alta temperatura: o teste foi realizado utilizando-se o equipamento Netzsch Thermal Analysis Tasc 414/3 com taxa de carga de 12,5N/s seguindo a norma ASTM C583. Para cada material, amostras de dimensões 150x25x25mm foram analisadas. A expressão (5.1) foi utilizada para cálculo da tensão de fratura para este ensaio:

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{P \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \quad (5.1)$$

onde,  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura (MPa), P a carga (N), L a distância entre apoios (mm), b a largura do corpo (mm) e h a altura do corpo (mm).

Resistência ao choque térmico: este ensaio consistiu na ciclagem térmica dos materiais com  $\Delta T$  de 1000°C. Cada ciclo está associado ao tratamento do corpo de prova por 15 minutos a 1025°C e 15 minutos a temperatura ambiente (25°C) em amostras de 150x25x25mm<sup>3</sup>.

A avaliação do dano pela ciclagem térmica foi avaliada pelo decréscimo do módulo elástico da amostra decorrente da geração de microtrincas em seu volume. Para a estimativa de módulo elástico, utilizou-se o método de ressonância de barras no equipamento Escanelastic, desenvolvido em parceria

entre o Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, e a ATCP do Brasil [48].

Resistência à Erosão: os ensaios foram executados de acordo com a norma ASTM C704 em um equipamento Solotest, onde partículas de carbetos de silício são projetadas durante 450 segundos, a uma pressão de 53,2 kPa, sobre a superfície da amostra por meio de um tubo de vidro a um ângulo de impacto de 90°.

Neste processo, além do material original do calcinador Mark VII, à partir de agora denominado R0, outros três materiais comerciais foram avaliados. A Tabela 5.1 mostra informações de cada um deles.

Tabela 5.1 – Denominação, agregado base e sistema ligante dos refratários densos analisados no processo de seleção.

Material	R0	R1	R2	R3
<b>Agregado Base</b>	Classe 70% de Alumina	Classe 85% de Alumina (Bauxita Calcinada)	Classe 60% de Alumina (Andalusita)	Classe 70% de Alumina e Alumina Eletrofundida
<b>Sistema Ligante</b>	Cimento de Aluminato de Cálcio	Cimento de Aluminato de Cálcio	Cimento de Aluminato de Cálcio	Alumina Coloidal [74]

### 5.3 Simulações de perdas de calor em estado estacionário

Foram utilizados os mesmos procedimentos apresentados por Bonadia [67] e Braulio [68] em seus trabalhos para cadinhos de transporte de alumínio.

O fluxo de calor total via condução, convecção e radiação foi estimado de acordo com a Equação (5.2):

$$q = \frac{\Delta T}{R_T} \quad (5.2)$$

onde,  $q$  é o fluxo de calor em  $W/m^2$ ,  $\Delta T$  a diferença de temperatura entre a parede interna do vaso e a temperatura ambiente externa em graus Celsius, e  $R_T$  a resistência térmica total do sistema em  $m^2 \cdot ^\circ C/W$  para o revestimento refratário e para as perdas externas. Esta relação para vasos cilíndricos é mostrada abaixo:

$$R_T = \frac{1}{h} + r_e \cdot \left[ \sum \frac{1}{k_i} \cdot \left( \ln \frac{r_{i+1}}{r_i} \right) \right] \quad (5.3)$$

onde,  $h$  é o coeficiente de transferência de calor para o ambiente externo em  $W/m^2 \cdot ^\circ C$ ,  $r_e$  é o raio externo do vaso,  $k_i$  é a condutividade térmica do material da camada  $i$  ( $W/m \cdot K$ ),  $r_{i+1}$  é o raio da camada  $i+1$  e  $r_i$  é o raio da camada  $i$ .

O fator  $r_e \cdot \left[ \sum \frac{1}{k_i} \cdot \left( \ln \frac{r_{i+1}}{r_i} \right) \right]$  se refere à resistência térmica do revestimento refratário de formato cilíndrico. No caso de perdas térmicas em paredes planas, a expressão  $\left[ \sum \frac{e_i}{k_i} \right]$  será utilizada, onde  $e_i$  é a espessura da camada  $i$  em metros e  $k_i$  é a condutividade térmica da mesma camada em  $W/m \cdot ^\circ C$  ou  $W/m \cdot K$ .

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor, a seguinte relação foi utilizada:

$$h = h_r + h_c \quad (5.4)$$

onde,  $h_r$  é o coeficiente de transferência de calor por radiação e  $h_c$  o coeficiente de transferência de calor por convecção externa, conforme Equações (4.13) e (4.16) já apresentadas na seção de revisão bibliográfica.

Por meio da estimativa do fluxo de calor,  $q$ , as temperaturas de interface entre camadas foram estimadas pela relação abaixo:

$$T_i = T_0 - q \cdot \sum_{i=1}^n R_i \quad (5.5)$$

onde,  $T_i$  é a temperatura de interface da camada  $i$ ,  $T_0$  é a temperatura interna,  $q$  é o fluxo de calor e  $\sum_{i=1}^n R_i$  é a resistência térmica cumulativa do revestimento à partir da face quente até a interface de estudo.

As determinações finais do fluxo de calor foram obtidas iterativamente após definidos inicialmente os parâmetros de contorno e sugeridos valores iniciais para a temperatura de face fria,  $T_e$ . O esquema do processo iterativo é mostrado na Figura 5.1.

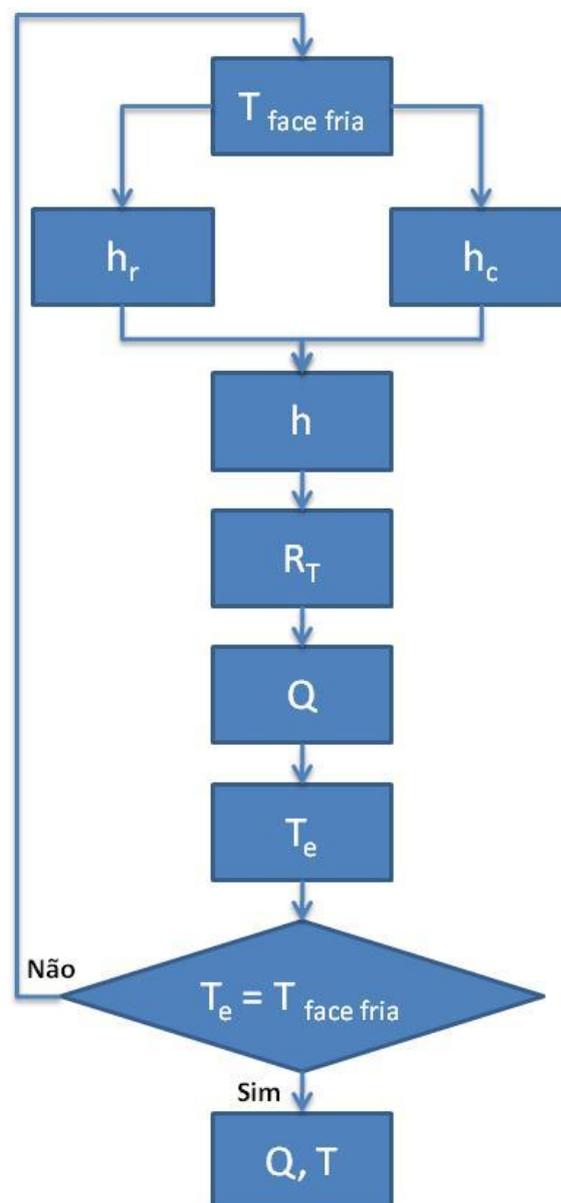


Figura 5.1 - Método iterativo de cálculo de perda de calor [67,68].

Para o estudo de melhoramento do isolamento térmico, além do isolante original, denominado à partir de agora de I0, quatro outros isolantes foram avaliados e a Tabela 5.2 resume as características principais de cada um deles.

Tabela 5.2 – Denominação, matéria-prima base e temperatura máxima de trabalho dos refratários isolantes estudados.

Material	I0	I1	I2	I3	I4
Matéria-Prima Base	Chamote Poroso	Alumina Microporosa	Silicato de Cálcio	Fibra Cerâmica	Fibra Cerâmica
Temperatura Máxima de Trabalho	1100°C	1150°C	1100°C	1300°C	1100°C

Após a análise técnica, objetivou-se a análise de viabilidade econômica do novo revestimento isolante.

#### 5.4 Análises de viabilidade econômica

A ferramenta do Valor Presente Líquido (VPL) já é conhecida e utilizada amplamente para a análise de viabilidade econômica de projetos [75-77] e se baseia no valor financeiro dos ganhos do projeto em função do tempo a juros compostos.

Este método basicamente estima o valor presente dos ganhos e investimentos presentes e futuros frente a uma taxa previamente estabelecida, cujo significado é o de um retorno mínimo do investimento durante o período avaliado. O cálculo do valor presente se dá pela expressão (5.6):

$$VP = \frac{VF}{(1+\gamma)^i} \quad (5.6)$$

onde,  $\gamma$  é a taxa de desconto pré-estabelecida por um período de tempo,  $i$  é o período de tempo em questão,  $VP$  é o valor presente do fluxo de caixa,  $VF$  é o valor futuro do fluxo de caixa.

Assim, o cálculo do valor presente líquido total dos ganhos ou perdas financeiras é realizado somando o valor presente de cada período de tempo:

$$VPL = \sum_{i=1}^n \frac{VF_i}{(1+\gamma)^i} \quad (5.7)$$

neste caso,  $VPL$  é o valor presente líquido,  $VF_i$  é o valor futuro do fluxo de caixa do período  $i$  e  $n$  é o último período considerado.

Com esta relação, o  $VPL$  positivo indica que o projeto em questão resulta maior retorno financeiro que outro investimento com retorno  $\gamma$  com periodicidade  $i$  e, portanto, deve ser realizado. Caso negativo, o investimento de retorno trás maior benefício financeiro e o projeto não deve ser executado. Caso o valor do  $VPL$  seja zero, ambos tem o mesmo retorno financeiro no tempo, cabendo a outros critérios de decisão a realização ou não do projeto.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados inicia-se com o detalhamento do revestimento refratário original do calcinador Mark VII, seguido pelas inspeções de campo, análise *post-mortem*, seleção de um novo material cerâmico refratário para as áreas com maiores danos, análise de desempenho deste novo material no calcinador e é finalizado com a quantificação dos ganhos financeiros.

Na segunda parte do trabalho, o potencial de ganhos energéticos decorrentes da utilização de isolantes térmicos de alto desempenho foi quantificado analisando a condutividade térmica dos materiais e posteriormente pela simulação térmica de um novo revestimento isolante a ser instalado em todos os vasos do calcinador Mark VII. O estudo é concluído com uma análise de viabilidade econômica deste novo revestimento.

### 6.1 O efeito do revestimento refratário na vida útil do calcinador

#### 6.1.1 O revestimento refratário original do calcinador Mark VII

Esta versão do calcinador de leito fluidizado da Alcoa foi concebida com 17 vasos, envolvendo desde a inserção do hidróxido de alumínio até o vaso de resfriamento por leito fluidizado da alumina. O equipamento foi projetado para receber revestimento refratário em 11 deles, particularmente aqueles que demandam isolamento térmico adicional para manter a temperatura externa próxima a 150°C. Estes dutos são apresentados na Figura 6.1.

Cada duto possui revestimento interno duplo, composto por um refratário poroso aplicado imediatamente sobre a estrutura metálica do vaso e um refratário denso de trabalho (também chamado de refratário de face quente) instalado na parte interna do equipamento para suportar as solicitações termomecânicas do processo.

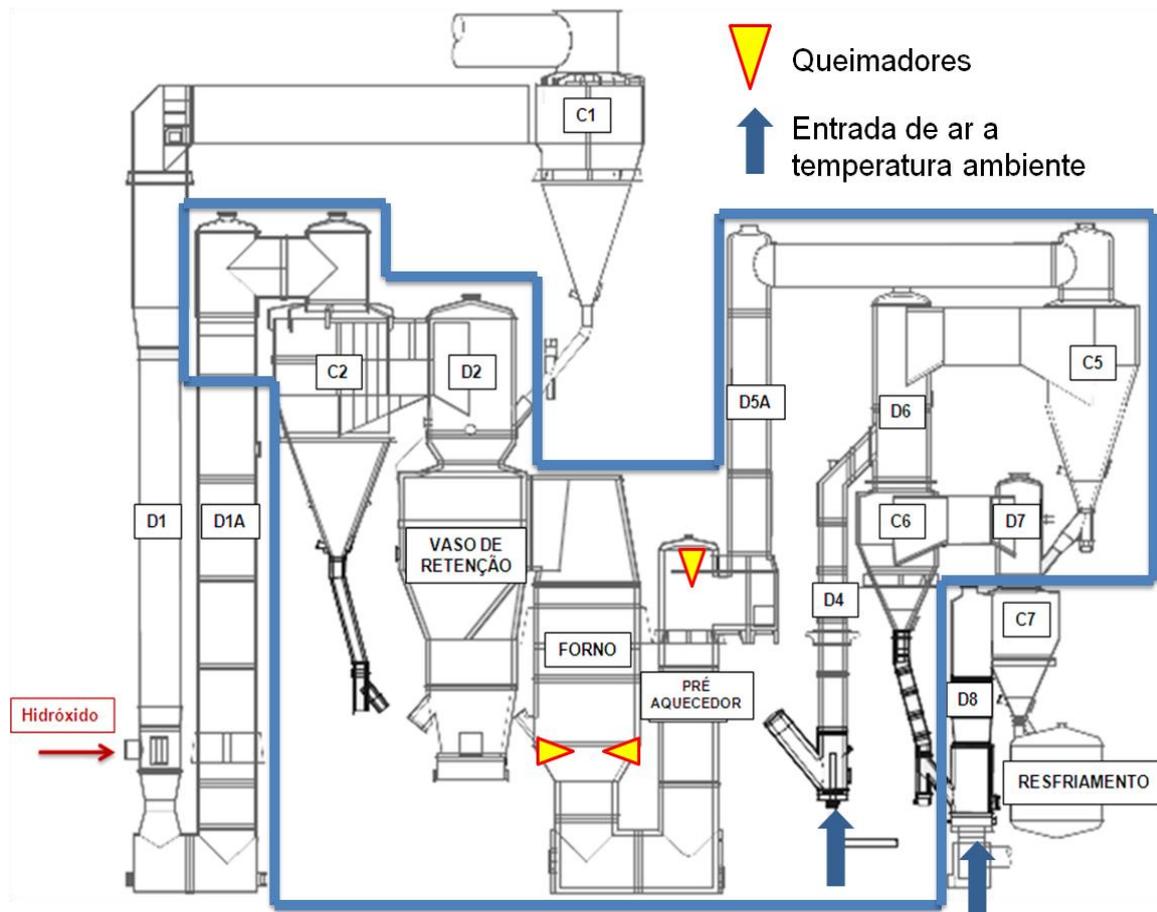


Figura 6.1 – Dutos do calcinador Mark VII revestidos com refratários (delimitados pela linha azul).

Como cada vaso possui diferentes temperaturas internas, dimensões e utilizam somente um tipo de refratário denso e isolante, o objetivo de se obter temperaturas externas próximas a  $150^{\circ}\text{C}$  demanda uma variação na espessura desses dois materiais. Este ajuste é detalhado na Tabela 6.1, onde também é apresentado como os vasos do calcinador foram divididos para esta análise, além de suas dimensões e temperaturas internas. Os vasos revestidos com refratários são mostrados na Figura 6.2.

Tabela 6.1 – Informações de projeto dos calcinadores Mark VII.

Vaso	Diâm, Ext, ou Raio maior, m	Raio menor, m	Altura ou comp., m	Área Lateral, m <sup>2</sup>	Temp, interna, °C	Isolante, mm	Refratário denso, mm
1	3	-	7,7	72,6	331	25	100
2	3	-	4,6	43,4	350	25	100
3	3	-	3,7	34,9	350	25	100
4	5,4	0,8	8	179,7	350	25	100
4b	0,7	-	9,3	20,5	350	25	100
5	3	-	4	37,7	344	25	100
6	3,5	-	5	55,0	800	25	100
7	4,5	-	7	99,0	500	25	100
8	4,9	3,6	1,5	53,0	950	100	150
9	4	-	5	62,8	950	100	125
9b	3,7	3,7	2,7	62,8	987	100	125
10	4,3	-	6	81,1	1000	100	125
10b	3,7	-		10,8	1000	75	125
11	3	-	2	18,8	950	100	125
12	4	-	5,5	69,1	950	100	125
13	5,3	-	4,5	74,9	1175	100	125
14	5,3	-	3,3	54,9	1400	100	125
14b	5,2	3,1	1,8	72,1	1400	100	125
15	3	-	5,5	51,8	1400	100	125
16	3	-	2,5	23,6	1050	100	125
17	3	-	11	103,7	1100	100	125
18	3	-	6,5	61,3	1300	100	150
19	2	-	18	113,1	500	50	100
20	2,5	-	3,5	27,5	500	50	100
21	3,5	-	4,8	52,8	500	50	100
22	4	0,7	5,2	90,9	500	50	100
23	0,7	-	4	8,8	400	50	100
24	2,8	-	10	88,0	575	50	100
25	3	-	4,7	44,3	300	50	100
26	3,5	0,7	3,2	56,1	300	50	100
27	0,7	-	9	19,8	325	50	100
28	2	-	3,3	20,7	350	50	100
29	2,3	-	5	36,1	400	50	100
30	1,4	-	16,5	72,6	887	75	125
31	1,4	-	2,5	11,0	925	75	125
32	1,4	-		1,5	925	100	125
33	1,1	-	4,1	14,2	962	100	125

Como existem diferenças nas configurações do revestimento, cada vaso possui sua própria eficiência e vida útil. Dessa forma, as propostas de melhoria devem focar as regiões com maiores potenciais de ganhos.

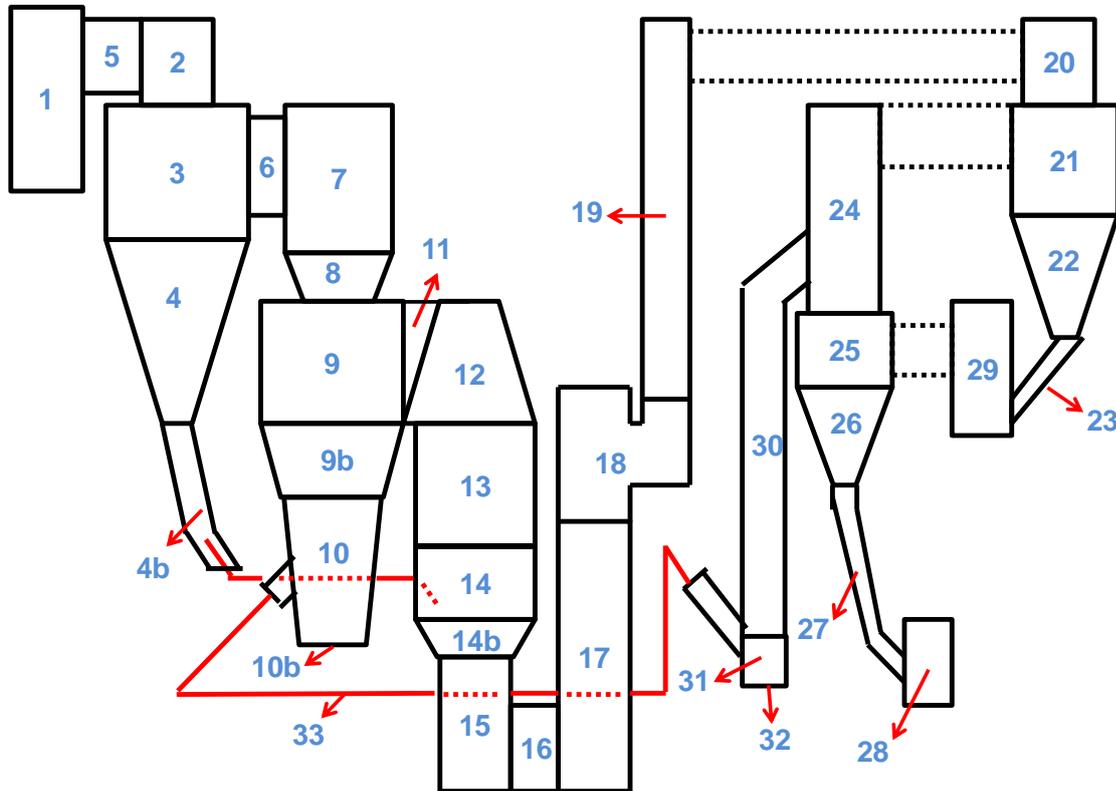


Figura 6.2 – Desenho esquemático das sub-divisões do calcinador Mark VII revestidas com material refratário.

Para finalizar o estágio de entendimento do projeto do revestimento refratário, uma breve descrição do tamanho e formato dos painéis é apresentada, assim como o dimensionamento das juntas de expansão e a seleção do sistema de ancoramento utilizado.

### 6.1.2 A configuração dos refratários no interior do equipamento

Os materiais porosos foram instalados de forma monolítica no interior do equipamento, sem a presença de juntas de expansão. Já os materiais densos

foram aplicados em painéis retangulares de área aproximada de  $1\text{m}^2$ , como ilustra a Figura 6.3.



Figura 6.3 – Painél de material refratário de um calcinador Mark VII.

As juntas de expansão foram projetadas de acordo com as propriedades do refratário e o tamanho inicial de cada painél. Primeiramente se considerou que uma peça de tamanho inicial,  $l_i$ , sofreria uma variação linear,  $r$ , nesta dimensão após aquecimento à temperatura de operação. Desta forma, a largura real deste refratário após queima é indicada pela Equação (6.2):

$$l_f = l_i - l_i \cdot r \quad (6.1)$$

↓

$$l_f = l_i \cdot (1 - r) \quad (6.2)$$

onde  $l_f$  é o tamanho final do painel após aquecimento (mm),  $l_i$  o tamanho do painel à verde (mm) e  $r$  é o valor de variação linear dimensional (grandeza adimensional).

Após sinterização, o painel com dimensão  $l_f$  expande termica e reversivelmente até a temperatura de operação de acordo com a Equação (6.3):

$$\Delta l = l_f \cdot \alpha \cdot (T_{OP} - T_{AMB}) \quad (6.3)$$

onde  $\Delta l$  é a variação dimensional total do painel (mm),  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica do refratário ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ),  $T_{OP}$  é a temperatura de operação ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $T_{AMB}$  é a temperatura ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ ).

O termo  $\Delta l$  representa a expansão total da dimensão do painel. No entanto, a expansão lateral em cada lado da peça,  $e$  (mm), é a metade deste valor, representado pela Equação (6.4).

$$e = \frac{\Delta l}{2} \quad (6.4)$$

Dessa forma, a contribuição de um painel de refratário para o dimensionamento de uma junta de expansão resulta das Equações (6.2), (6.3) e (6.4), e é apresentada na Equação (6.5):

$$e = \frac{l_i \cdot (1-r) \cdot \alpha \cdot (T_{OP} - T_{AMB})}{2} \quad (6.5)$$

onde,  $e$  é a expansão lateral do painel após aquecimento na temperatura de operação (mm),  $l_i$  é o tamanho inicial do painel à verde (mm),  $r$  é variação linear dimensional do material (adimensional) para a temperatura de operação em questão em relação ao material à verde,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica do refratário ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), e  $\Delta T$  é o gradiente de temperatura entre a de operação e a ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ ). A Figura 6.4 ilustra a aplicação da Equação (6.5) no cálculo das juntas de expansão de dois painéis adjacentes. Neste caso, a junta de expansão é a soma do parâmetro  $e_1$  com o parâmetro  $e_2$ .

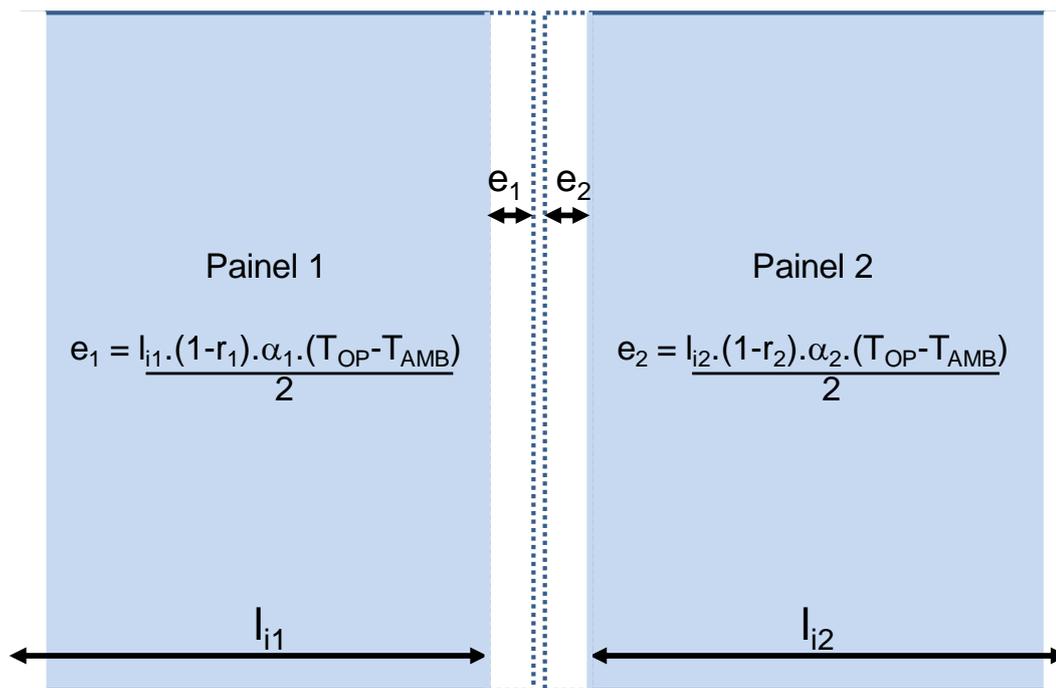


Figura 6.4 – Desenho esquemático de como foram projetadas as juntas de expansão do calcinador Mark VII.

Como a maioria dos revestimentos monolíticos, estes painéis possuem sistema de ancoragem fixado na estrutura metálica para a sustentação de seus

materiais. Estes também seguiram alguns critérios de seleção para que o revestimento tenha seu desempenho otimizado.

### 6.1.3 O sistema de ancoramento do revestimento

A sustentação dos refratários foi realizada inteiramente por âncoras metálicas, Figura 6.5, fixadas por soldagem na estrutura mecânica dos vasos.

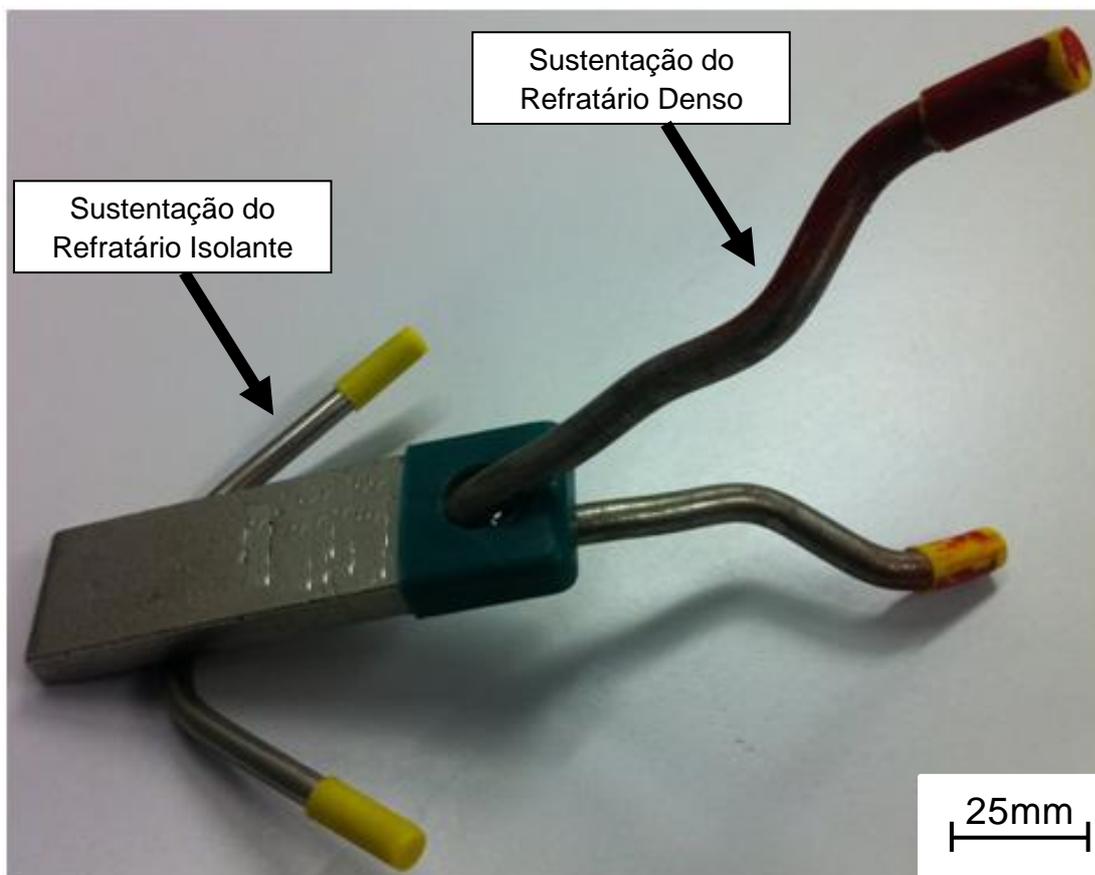


Figura 6.5 – Exemplo de âncora metálica utilizada nos calcinadores Mark VII,

Os dois braços próximos à base da âncora são responsáveis pela sustentação do refratário poroso. Os braços em “V” fixados à partir do orifício na ponta da base da âncora são responsáveis pela sustentação do refratário denso, e seu comprimento é 25mm inferior à espessura do refratário denso, conforme Figura 6.6. Esta figura também apresenta, de maneira geral, como

estas âncoras são dispostas no interior dos painéis com uma fotografia de uma situação real durante a construção de uma parte do revestimento.

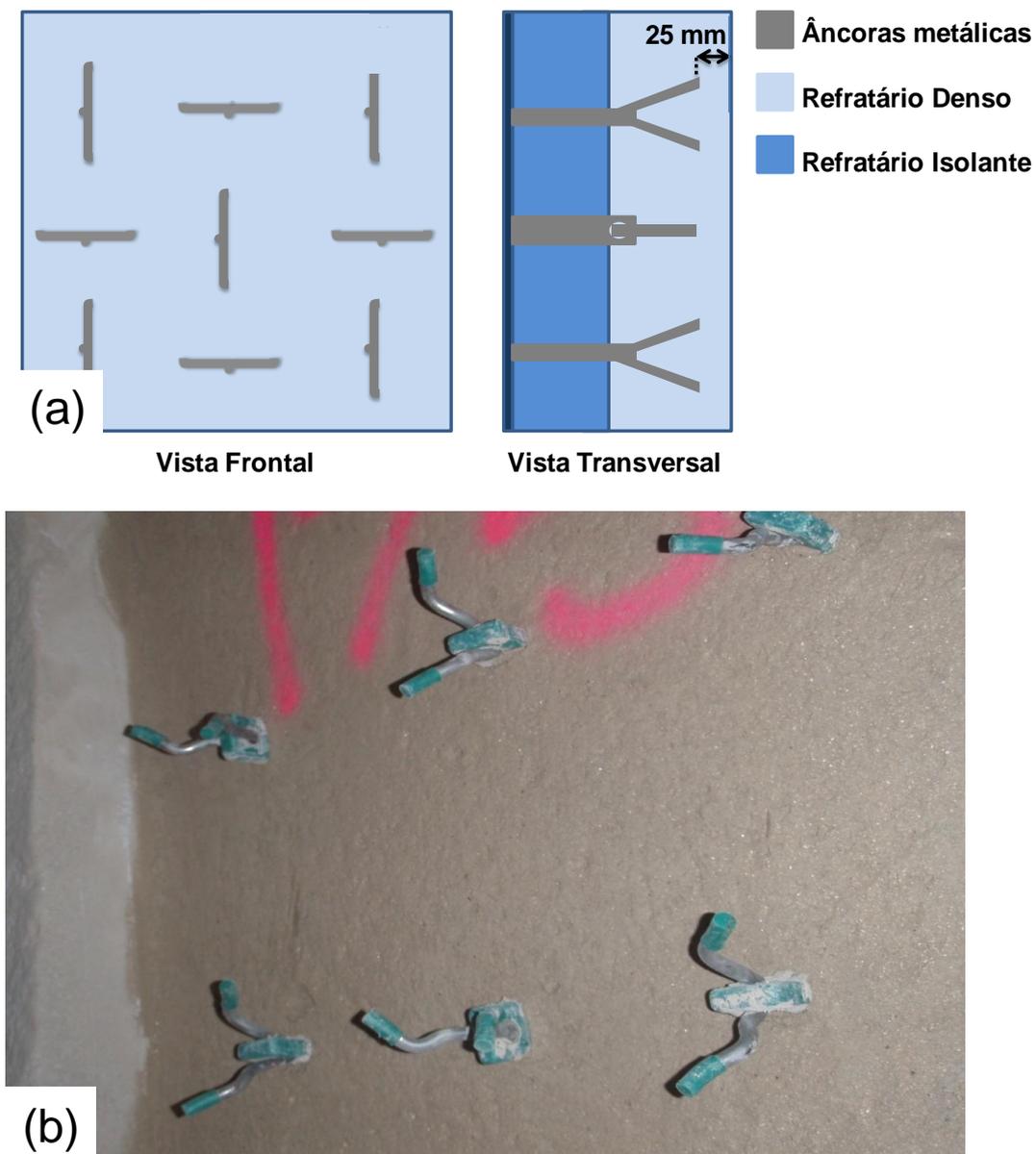


Figura 6.6 – (a) Configuração de ancoragem utilizada nos calcinadores Mark VII e (b) uma situação real onde ela é utilizada,

A concentração de âncoras por unidade de área também seguiu um valor ótimo para que o sistema tivesse resistência o suficiente para sustentar o peso dos materiais, evitando-se que o seu número excessivo causasse

trincamento dos refratários e o colapso do revestimento devido à interação entre as tensões geradas. Neste caso, uma concentração aproximada de 15 âncoras por metro quadrado foi utilizada.

Evitou-se também que as pontas das âncoras estivessem alinhadas em uma única direção, visando dificultar que as trincas geradas no interior do material refratário pudessem se conectar e resultar em um defeito maior que se estenda por todo painel.

Para este projeto, foi considerado que estas informações seriam suficientes para identificar os danos provocados por particularidades da configuração dos painéis e das juntas de expansão, quanto comparados aos danos decorrentes das características dos materiais refratários. Com estas informações, iniciou-se a avaliação *in loco* das falhas do revestimento dos calcinadores.

#### **6.1.4 Inspeções do revestimento refratário do calcinador Mark VII**

Conforme mencionado, durante o início de operação do calcinador foi constatado que o Forno (FR) e o vaso Pré-Aquecedor de Ar (PF) apresentavam temperaturas externas significativamente elevadas para a vida do equipamento, indicando um possível dano ao seu revestimento interno.

Especificamente, temperaturas externas muito elevadas no vaso PF levaram a falha do revestimento, da estrutura metálica do equipamento e ao desligamento da unidade.

Como preparação para a inspeção, foi considerado que os materiais poderiam ter sofrido os efeitos de temperaturas elevadas, seguidas de choque térmico, já que o ar a temperaturas mais baixas, 500°C para o PF e 1000°C para o FR, é inserido próximo à chama dos queimadores, onde a temperatura é mais elevada, aproximadamente 1300°C para o PF e 1400°C para o FR.

Devido à esta possível solicitação por choque térmico, trincas e lascamentos também estavam sendo esperados. Danos por erosão de refratários foram inicialmente descartados no planejamento das inspeções uma

vez que as velocidades de transporte de alumina neste local são relativamente baixas (10-20m/s).

As descrições das inspeções se iniciam com um breve relato sobre o modo de operação de cada vaso, apresentação do tipo de dano encontrado com a respectiva documentação fotográfica e a análise qualitativa da possível causa do dano.

#### 6.1.4.1 Vaso pré-aquecedor de ar

Neste vaso, ar à temperatura aproximada de 500°C entra no equipamento e é aquecido a 1000°C para a combustão principal do processo, conforme mostra a Figura 6.7, que ocorre dentro do Forno. O destaque em vermelho destaca a localização da área da falha da estrutura metálica do vaso.

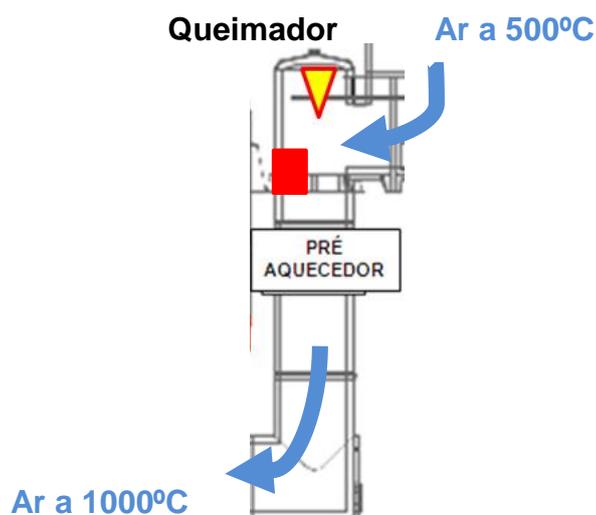


Figura 6.7 – Modo de operação e localização do painel danificado no Vaso Pré-Aquecedor de Ar (em vermelho).

Apesar de se esperar algum dano devido à alta temperatura e ao choque térmico, a ocorrência de um painéis completamente fundidos não era esperada. Este dano foi encontrado e é mostrado na Figura 6.8. É possível verificar a fusão do refratário pelas marcas de escoamento de material nas paredes do vaso, Figura 6.8(b).

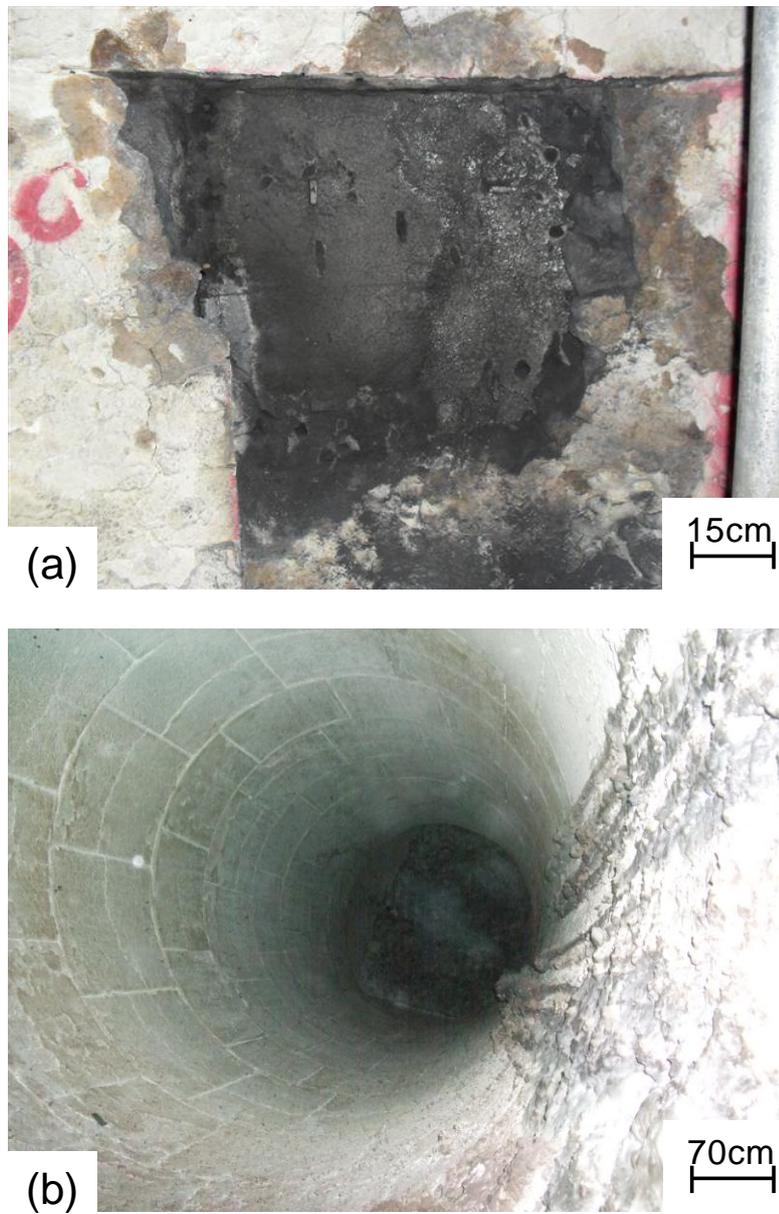


Figura 6.8 – Fusão completa de um painel de material refratário do vaso pré-aquecedor de ar, (a) visão frontal e (b) direcionada a parte inferior do vaso,

Uma amostra remanescente do painel fundido foi coletada para a realização de análise *post-mortem*. A Figura 6.9 mostra o material retirado do vaso.



Figura 6.9 – Amostra da parte lateral do painel fundido no pré-aquecedor para realização de análise *post-mortem*,

Outras áreas sofreram lascamentos provocados por choque térmico, conforme mostra a Figura 6.10. No entanto, foi considerado que os danos decorrentes das altas temperaturas tinha maior relevância neste caso e, desta forma, somente a amostra do painel fundido foi coletada.

Além disso, como a avaliação do dano por choque térmico de refratários alternativos já estava prevista, assumiu-se que os problemas de lascamento seriam minimizados com o novo refratário a ser selecionado.

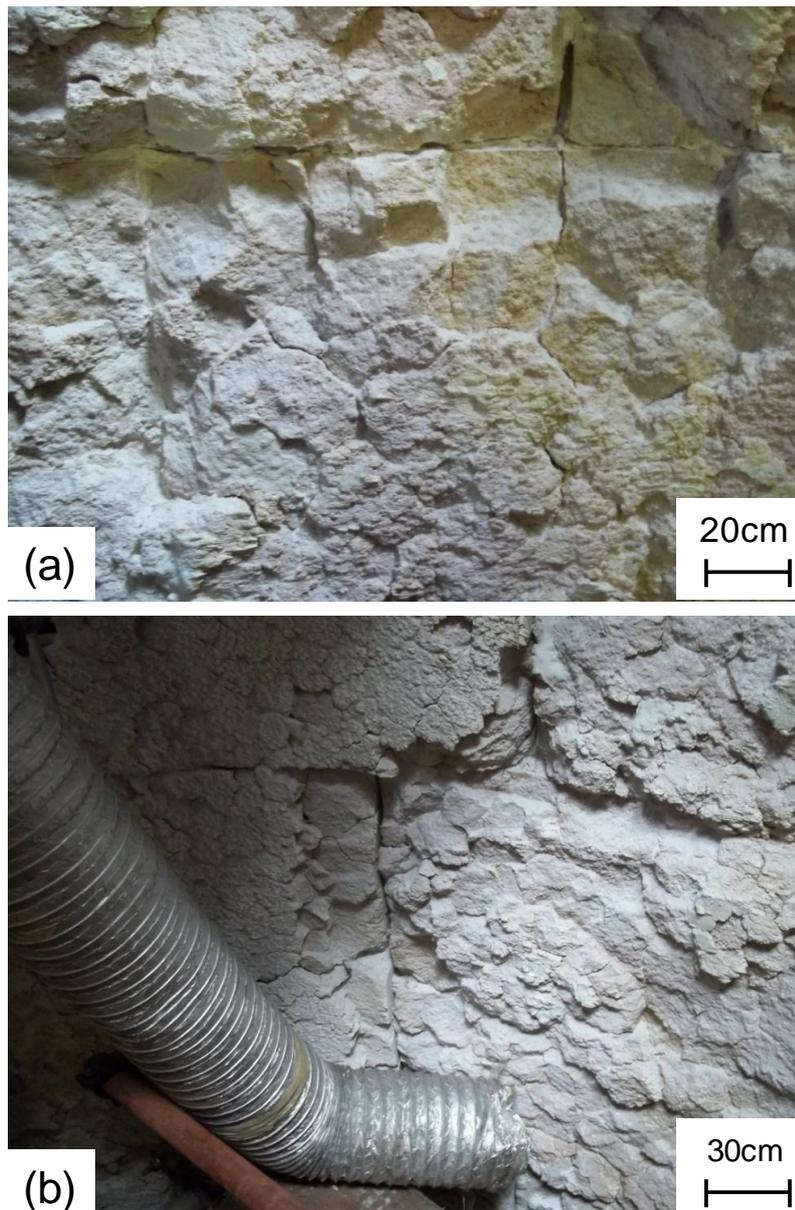


Figura 6.10 – Material refratário danificado por lascamento.

Em nenhuma área do vaso pré-aquecedor de ar foram encontrados sinais de erosão, o que foi coerente com as análises previamente realizadas.

#### 6.1.4.2 Vaso de combustão principal - Forno

Neste vaso, o processo se inicia com ar a temperatura aproximada de 1000°C sendo inserido na sua parte inferior, acima do qual seis (6)

queimadores injetam óleo combustível para o processo exotérmico de combustão que fornece a energia necessária para a calcinação do hidróxido de alumínio.

Nesta parte do equipamento também foram encontrados sinais de que o refratário operou em temperaturas muito elevadas, no entanto, sem que os painéis fossem completamente danificados, como no Vaso Pré-Aquecedor de Ar. A localização dos danos críticos e um desenho esquemático da operação deste vaso são mostrados na Figura 6.11.

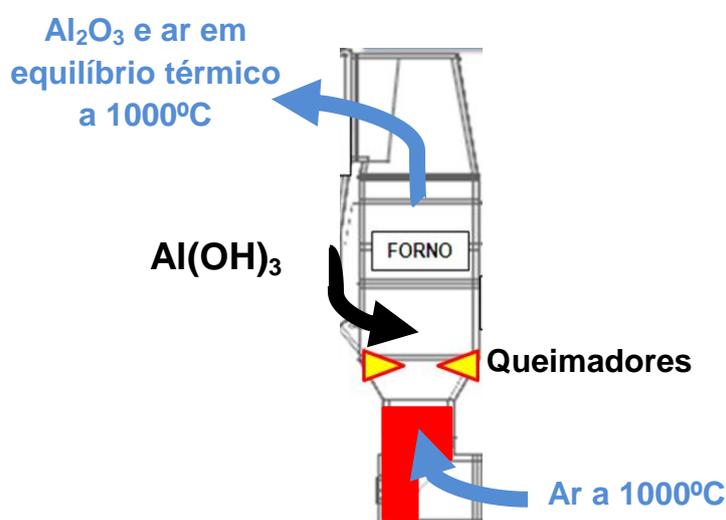


Figura 6.11 – Modo de operação e, destacado em vermelho, as áreas com sinais de alta temperatura no Forno.

A Figura 6.12 ilustra a característica principal dos danos encontrados nesta área do equipamento após 5 meses de operação. Uma região significativa do revestimento estava com aparência ondulada na superfície, similar a um líquido que foi solidificado, o que foi interpretado como sendo um dano causado pelas altas temperaturas provenientes dos queimadores.



Figura 6.12- Áreas com refratários danificados na parte inferior do Forno,

É importante enfatizar que estes danos se encontram na parte inferior do equipamento, abaixo da inserção de óleo combustível indicada na Figura 6.17. Tal fato permitiu inferir que existia uma falha no processo de mistura do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ar e combustível, causando transporte de calor para as áreas inferiores do vaso, danificando o refratário.

Da mesma forma que no Vaso Pré-Aquecedor de Ar, uma amostra deste local foi retirada para a estimativa da temperatura de operação do refratário. A Figura 6.13 mostra o material retirado deste local para avaliação.



Figura 6.13 – Amostra retirada do Forno para análise *post-mortem*,

Para estimar as temperaturas de trabalho dos refratários, foi realizada uma análise comparativa entre as fases presentes dos refratários extraídos do equipamento e as naturalmente presentes no refratário sinterizado em laboratório em diferentes temperaturas.

#### **6.1.5 Estimativa da temperatura de trabalho dos refratários nos vasos estudados**

Primeiramente, buscou-se elaborar uma referência que permitisse indicar a mudança da presença de fases em função da temperatura do refratário original. Prepararam-se oito corpos de prova, dois para cada temperatura de queima, pelo tratamento térmico das amostras entre 1000°C e 1600°C, com 5 horas de patamar, sendo suas fases posteriormente identificadas. As macroestruturas das amostras são mostradas na Figura 6.14.

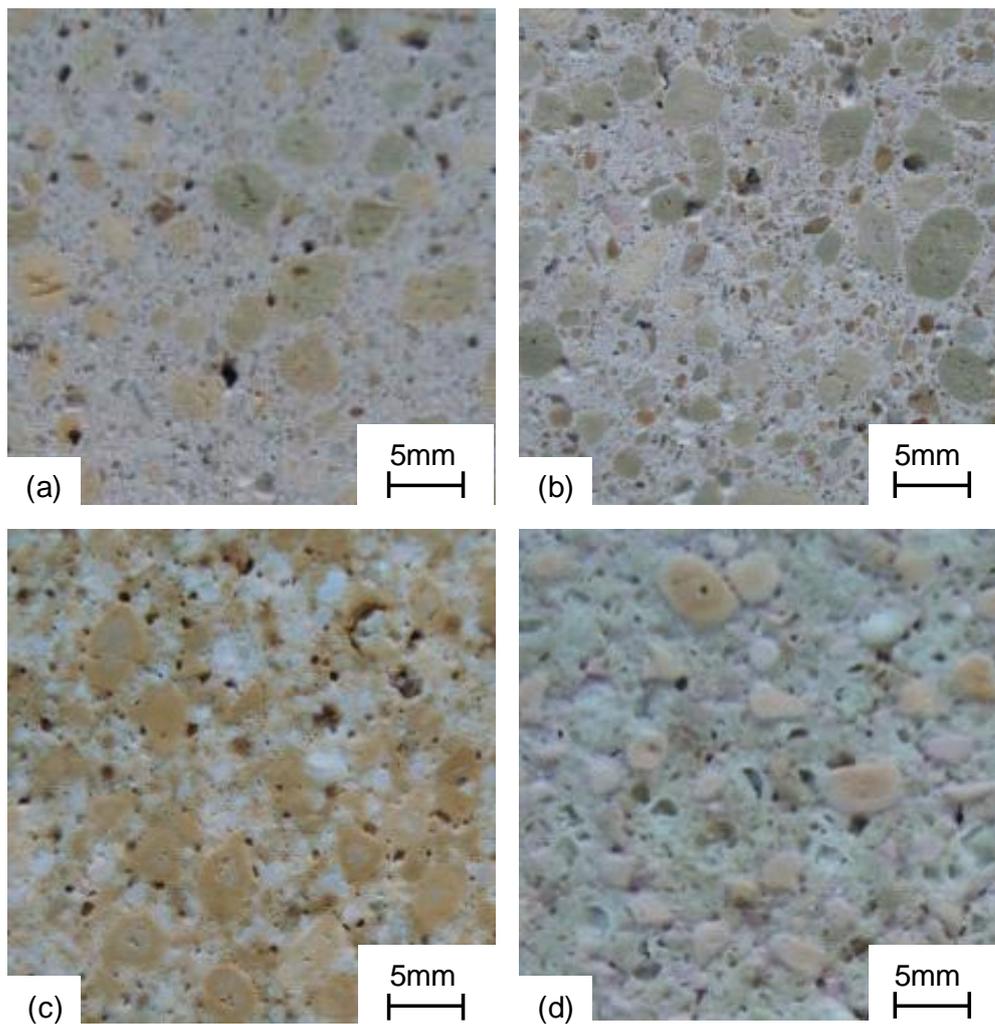


Figura 6.14 – Macrografia das amostras de refratário queimadas a (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C e (d) 1600°C, por 5 horas.

Pela análise visual das macrografias é possível verificar uma intensa mudança de coloração entre 1200°C e 1400°C, além de alteração na interface entre os agregados maiores e a matriz do refratário.

À 1600°C a coloração da amostra se alterou novamente, as arestas dos agregados se tornaram levemente mais arredondadas e sua superfície se tornou mais rugosa que as tratadas termicamente em temperaturas inferiores, possivelmente indicando a presença significativa de fase líquida nesta temperatura. Após a sinterização, suas fases foram identificadas pelo método de difração de raios-X e os resultados são apresentados na Figura 6.15.

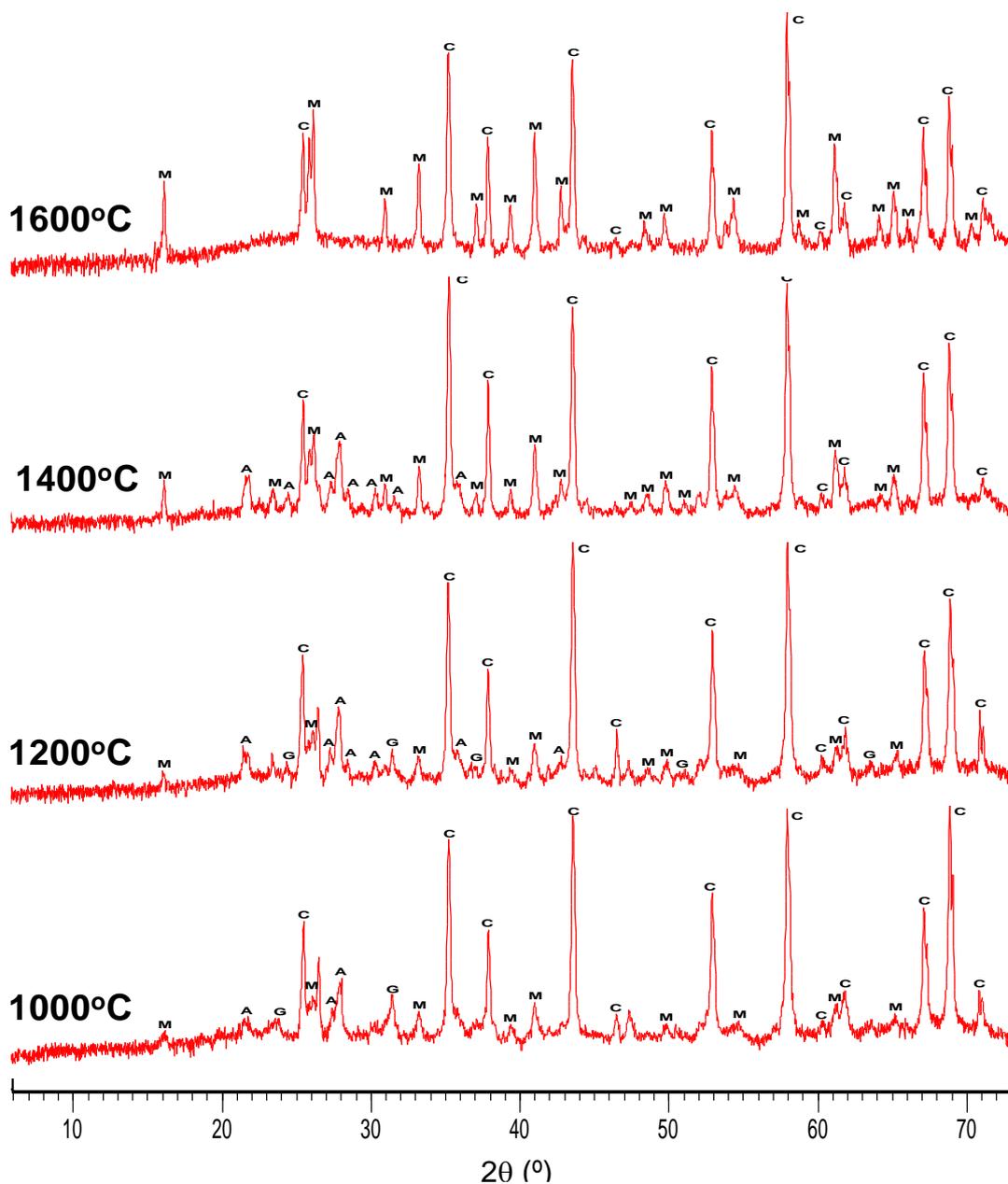


Figura 6.15 – Difratogramas obtidos com o refratário original sem uso. As letras indicam picos específicos de cada fase: (C) corundum, (M) mulita, (A) anortita e (G) guelenita.

Os difratogramas mostram a presença de quatro fases cristalinas. Como majoritárias o corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e a mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), e em menor quantidade as fases anortita ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) e guelenita ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ).

Pelo fato de ser constituído em boa parte de agregados de 70% de alumina, inferiu-se que a presença da fase mulita decorreria da utilização dos agregados aluminosos e da fase córundum da utilização de matérias-primas aluminosas na matriz do refratário. Induziu-se também que as fases minoritárias derivaram da reação entre o cimento de aluminato de cálcio do sistema ligante e da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) presente em outras matérias-primas da matriz do material.

Verificou-se a presença da guelenita apenas nas amostras queimadas a  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , significando que sua temperatura de fusão ou decomposição se encontrou entre  $1200^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ . Tal resultado indicou a hipótese de que a fase líquida poderia ter sido uma das causas da mudança de coloração observada na Figura 6.14(c).

Observou-se também que a fase anortita estava ausente apenas nas amostras queimadas a  $1600^\circ\text{C}$ , indicando que sua temperatura de fusão ou decomposição desta fase se encontrou acima de  $1400^\circ\text{C}$ , o que também gerou a possibilidade de que a fase líquida resultante da possível fusão da guelenita e da anortita poderia ter sido uma das causas da mudança de coloração e arredondamento das arestas dos agregados mostrado na Figura 6.14(d).

Os resultados obtidos na difratometria de raios X foram comparadas com simulações termodinâmicas obtidas à partir da composição química deste refratário, mostrada na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Composição química geral do refratário original.

Composição Química									
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
24,32	67,01	0,53	1,45	3,41	0,77	0,34	0,3	0,13	0,11

A estimativa das quantidades de fases presentes neste sistema em função da temperatura confirmou os dados obtidos pelo ensaio de difração de raios X, indicando uma temperatura de desaparecimento da guelenita à  $1350^\circ\text{C}$  e da anortita à  $1450^\circ\text{C}$ , aproximadamente.

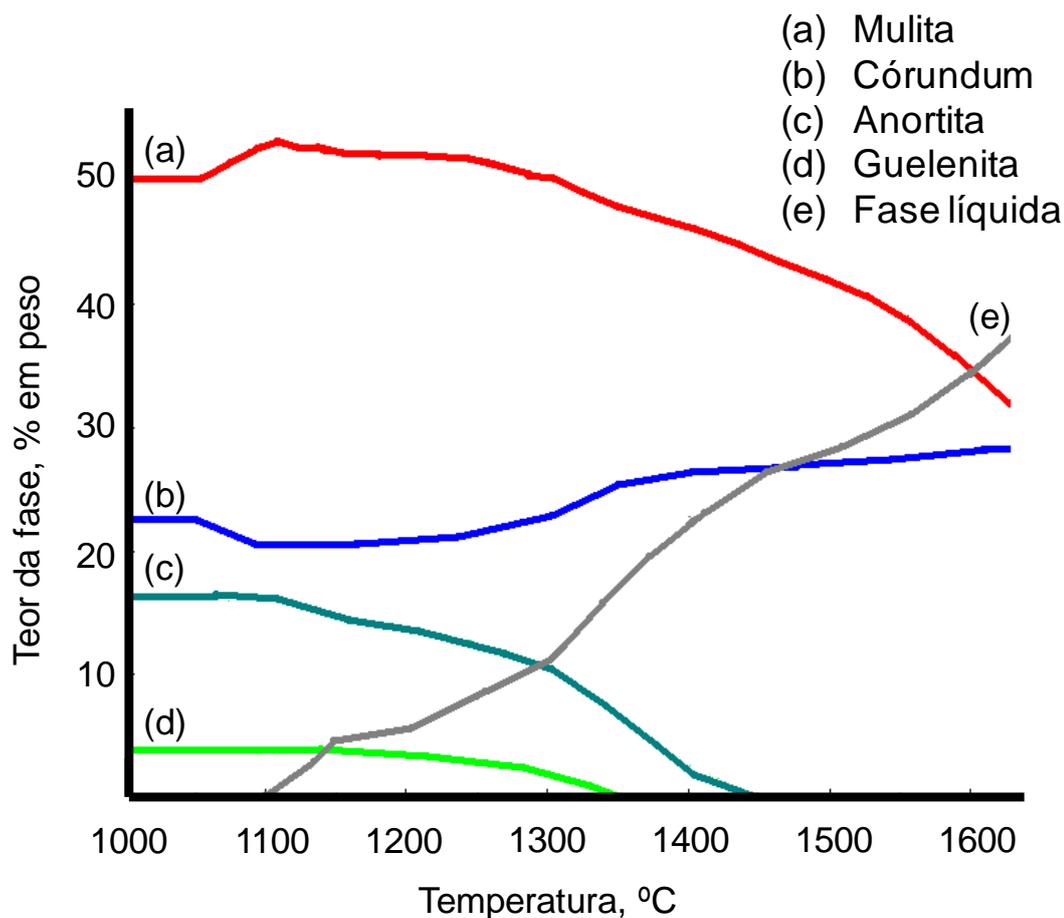


Figura 6.16 – Quantificação de fases presentes no refratário original em função da temperatura obtida no software FactSage.

Após esta validação, o processo de identificação de fases pela técnica de difratometria de raios X também foi aplicado nas amostras retiradas do equipamento de calcinação.

A amostra da Figura 6.9 retirada do vaso pré-aquecedor de ar foi seccionada em 4 partes menores, conforme Figura 6.17.

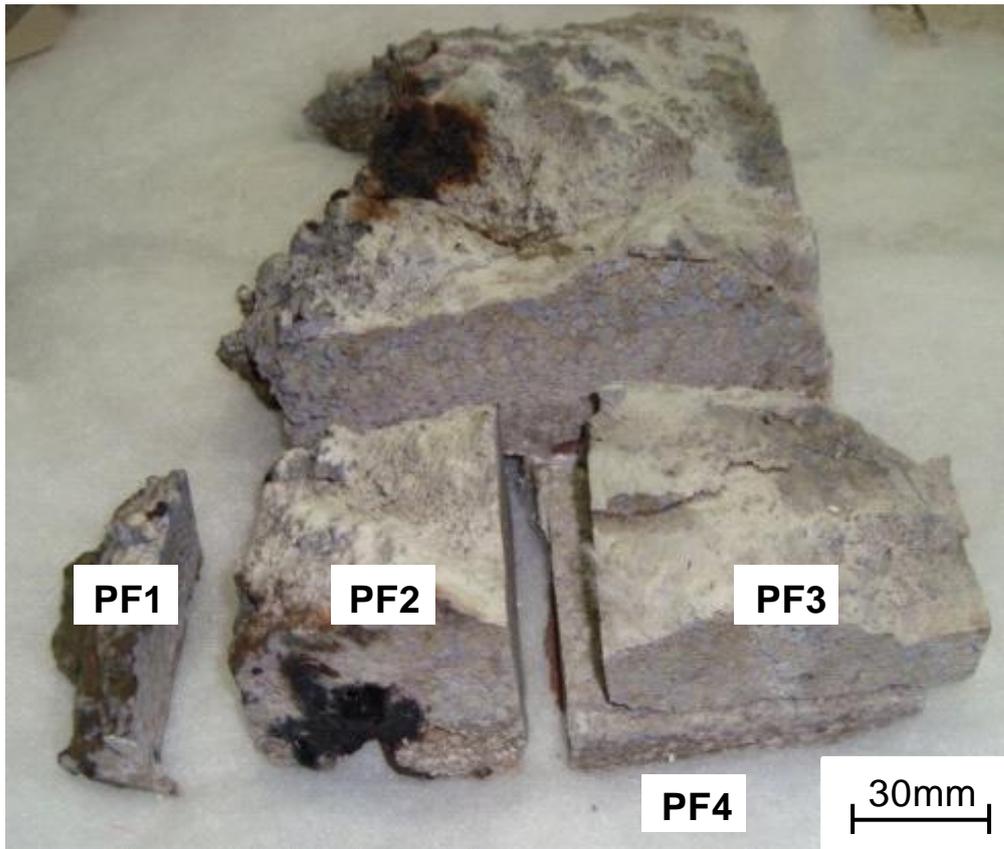


Figura 6.17 – Amostra de refratário retirada do vaso pré-aquecedor de ar seccionada para análise de identificação de fases,

Os difratogramas mostraram a ausência da fase guelenita em todas as amostras ensaiadas, indicando primeiramente que nesta área o refratário foi submetido a temperaturas acima de 1350°C.

Em segundo lugar, analisando os difratogramas é possível deduzir que as amostras PF1 e PF4 não operaram acima de 1450°C, já que se observou a presença de anortita. Entretanto, a ausência desta fase nas amostras PF2 e PF3 indica picos de temperatura de operação acima de 1450°C.

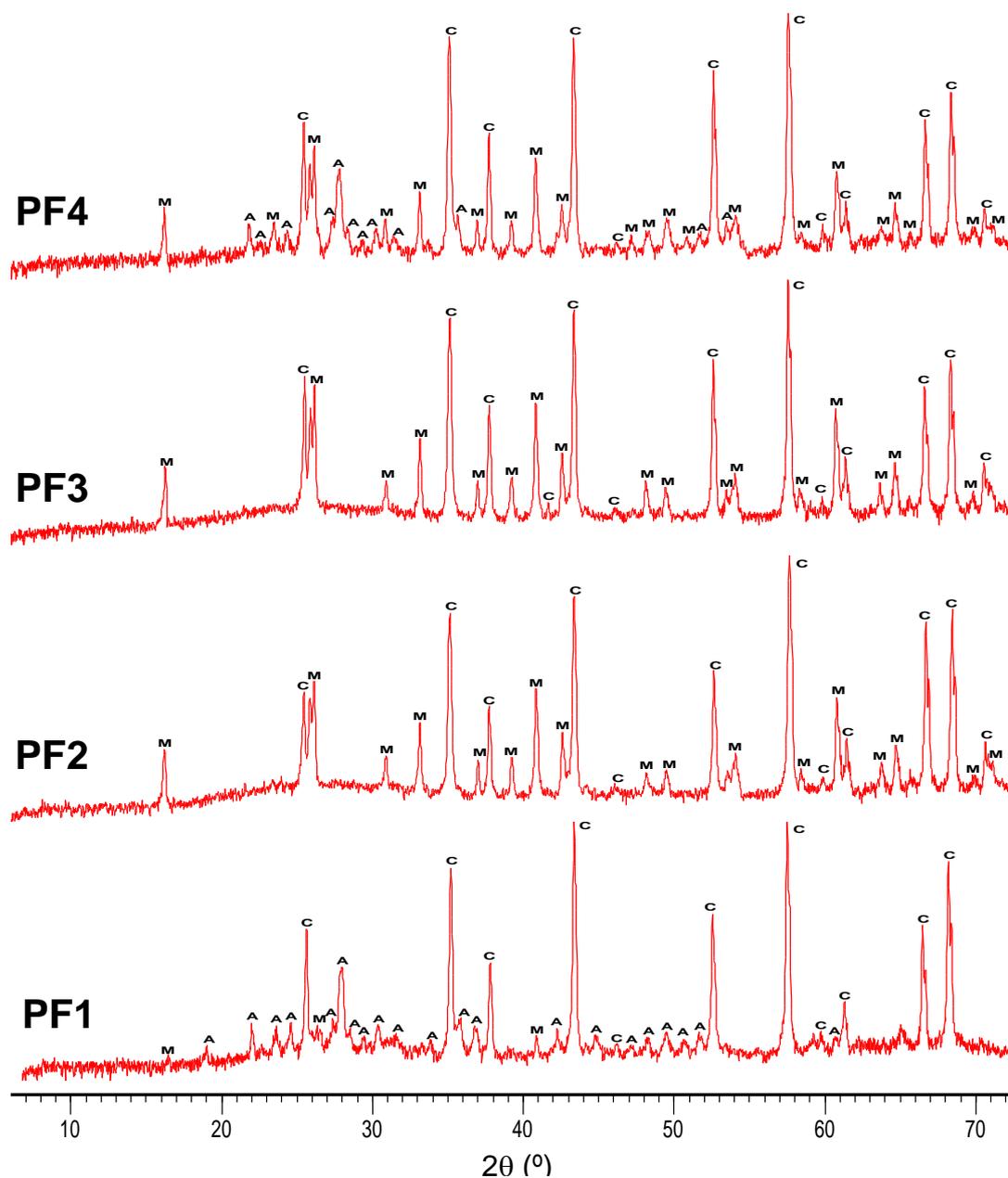


Figura 6.18 – Difractogramas obtidos com o refratário retirado do pré-aquecedor de ar. As letras indicam picos específicos de cada fase: (C) córundum, (M) mulita, (A) anortita e (G) guelenita.

Diferentemente das amostras retiradas do PF, os resultados das amostras retiradas do Forno, Figura 6.19, mostram uma homogeneidade na temperatura de trabalho em toda a espessura do revestimento. Os

difratogramas apresentaram o mesmo padrão de picos, indicando as mesmas fases presentes, Figura 6.20.

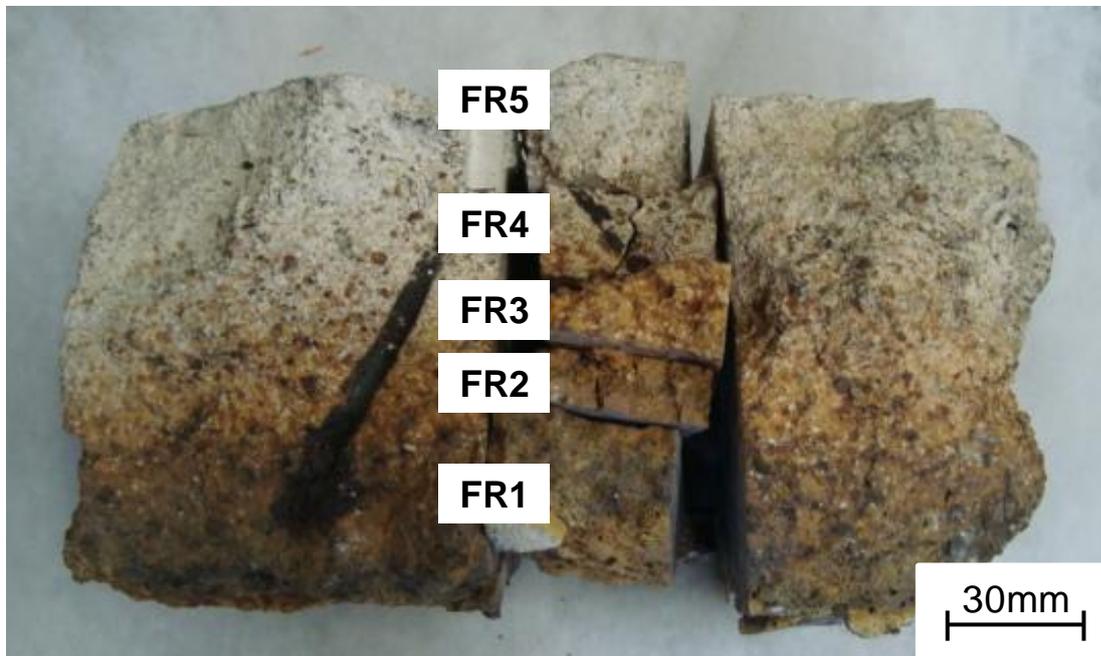


Figura 6.19 – Visão superior da amostra retirada do Forno, já seccionada para realização da análise *post-mortem*.

Mesmo a amostra FR5, que foi retirada da interface entre o refratário denso e o refratário isolante, onde se esperava uma temperatura de operação menor, a ausência de guelenita e presença de anortita indicaram temperaturas de operação acima de 1350°C, porém inferiores a 1450°C.

Como conclusão, verificou-se que as temperaturas de operação nestas áreas do equipamento se encontravam na faixa de 1350°C e 1450°C, com regiões no vaso pré-aquecedor de ar podendo alcançar valores acima de 1450°C.

Devido à observação visual dos danos por temperaturas elevadas, foi descartada a possibilidade da falha do revestimento ter ocorrido por erros de instalação, já que geração de fase líquida é definida majoritariamente pelas propriedades químicas do refratário.

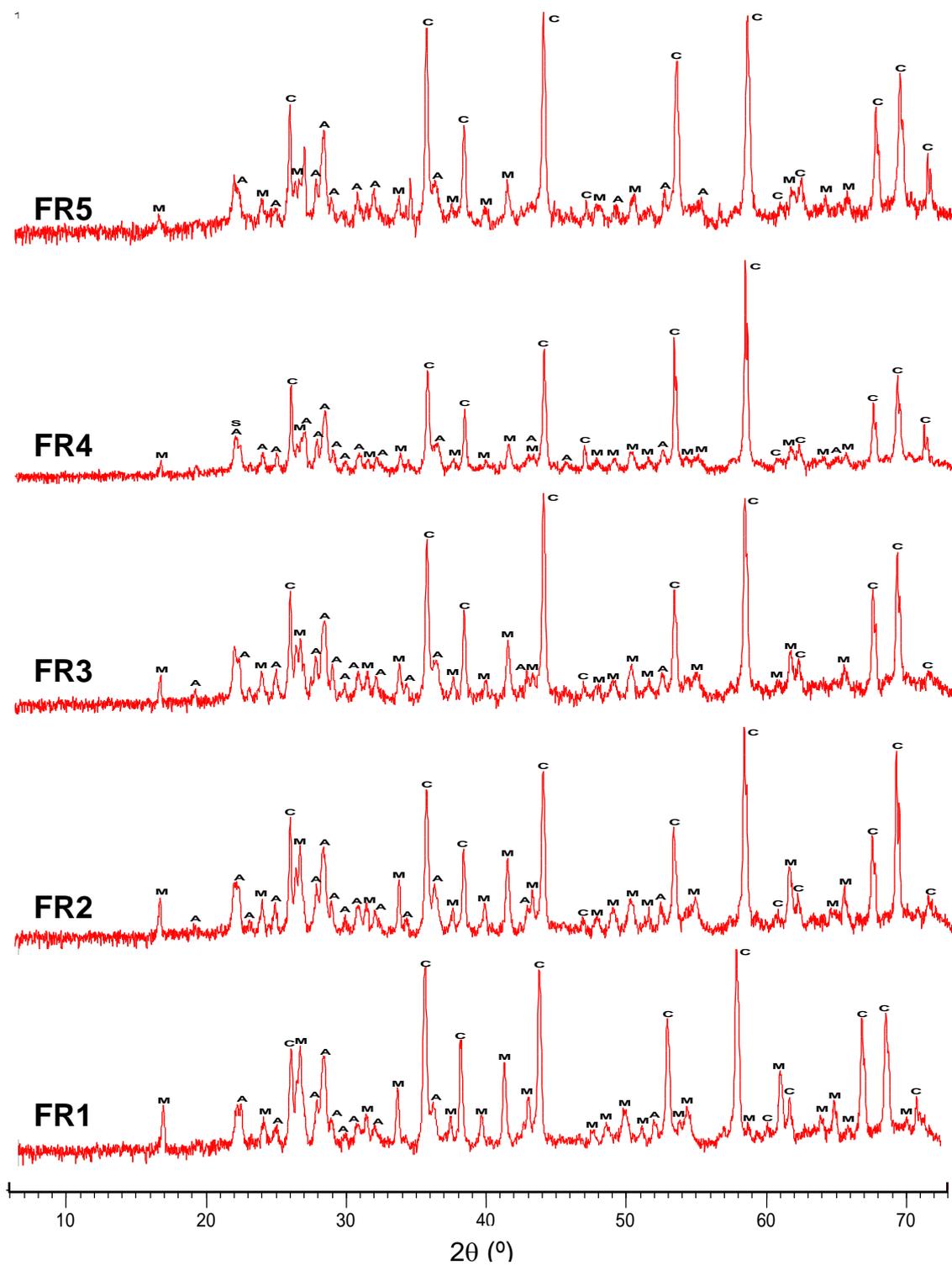


Figura 6.20 – Difratogramas obtidos com o refratário retirado do Forno. As letras indicam picos específicos de cada fase: (C) córundum, (M) mulita, (A) anortita e (G) guelenita.

Pela estimativa das temperaturas de operação, foi definido que a principal propriedade a ser avaliada na tentativa de aumentar a vida útil destas áreas do calcinador era a resistência a degradação por altas temperaturas, a refratariedade sob carga. Entretanto, as propriedades de resistência mecânica em altas temperaturas, resistência ao dano por choque térmico e resistência à erosão também foram consideradas no processo de seleção de um refratário mais adequado para esta aplicação.

#### **6.1.6 O processo de seleção de um novo refratário para regiões de altas temperaturas**

Conforme mencionado na seção Materiais e Métodos, três refratários foram selecionados previamente para terem suas propriedades mensuradas em laboratório e seu desempenho potencial estimado.

O processo de análise se iniciou com os ensaios de refratariedade sob carga, devido à relevância para este caso. Os resultados, mostrados na Figura 6.21, estimaram uma temperatura máxima de trabalho para o refratário original, R0, de 1256°C, aproximadamente 100°C abaixo da temperatura de operação estimada para o Forno e 200°C da estimada para o vaso pré-aquecedor de ar. Estes resultados mostraram que a alta temperatura associada com a menor refratariedade do material usado pode realmente ter sido um dos principais fatores para a curta vida útil do revestimento.

É importante enfatizar que na simulação termodinâmica estimou-se que em temperaturas próximas a 1250°C haveria somente 10% em peso de fase líquida na microestrutura do material R0, indicando que esta quantidade já foi suficiente para afetar significativamente a refratariedade sob carga.

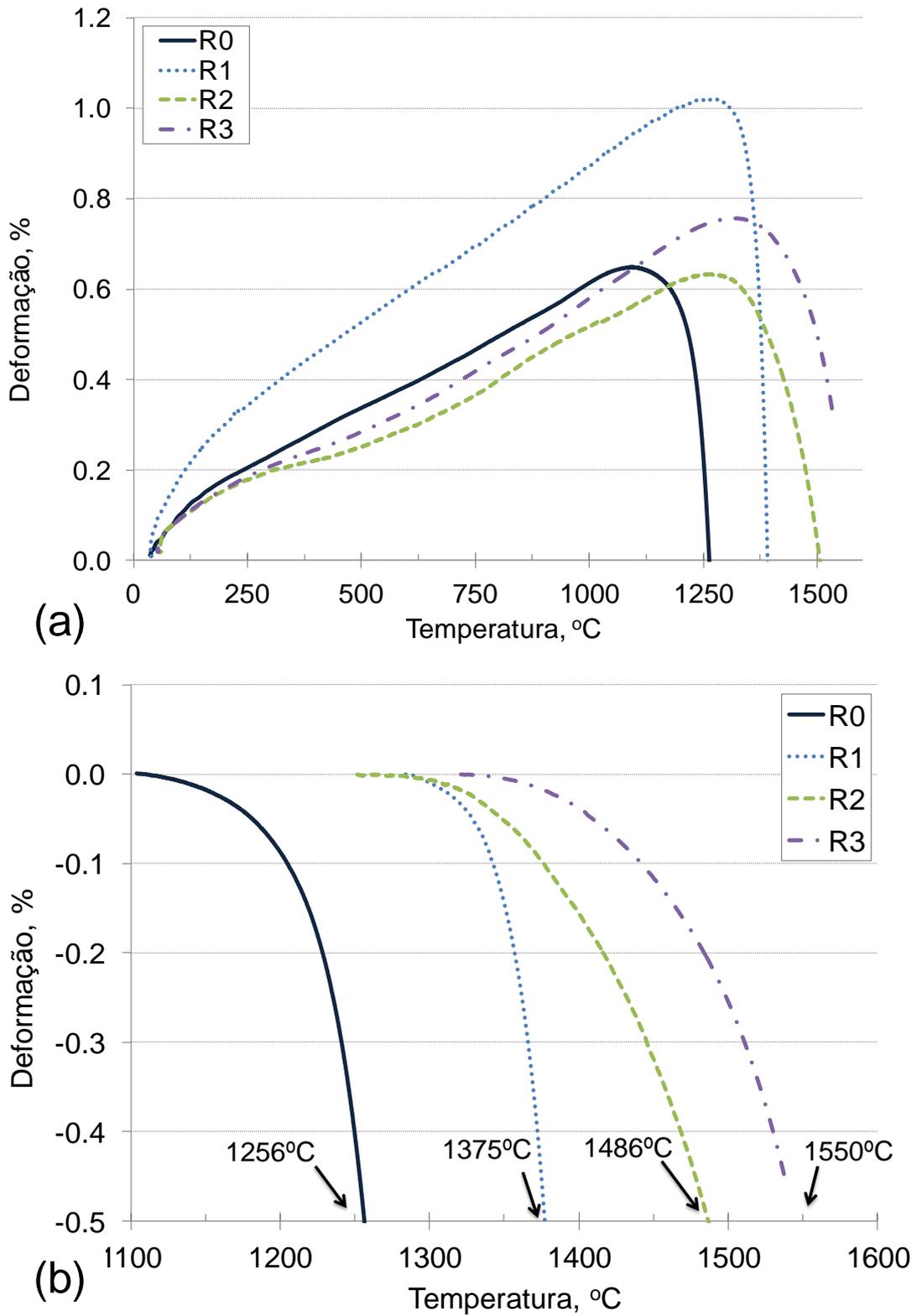


Figura 6.21 – Curva (a) completa de refratariedade sob carga e (b) considerando apenas a deformação à partir do ponto máximo.

Se forem consideradas as quantidades de fase líquida para as temperaturas de fusão das fases guelenita e anortita, 20% e 30% na Figura 6.16, respectivamente, é possível esperar que a deterioração das propriedades mecânicas se acentuasse ainda mais, diminuindo significativamente a vida do material dentro do calcinador.

Comparativamente, todos os refratários alternativos se mostraram mais resistentes a temperatura que o material R0, com destaque aos materiais R2 e R3, que apresentaram estimativas de temperatura máxima de trabalho de 1486°C e 1550°C, acima daquelas estimadas para os vasos em questão.

Entre os materiais ligados a cimento de aluminato de cálcio, R1 e R2, os resultados indicam que o desempenho superior do material R2 provavelmente se deveu a utilização de andalusita como agregado principal do refratário, cuja morfologia da mulita formada acima de 1150°C resulta em boas propriedades frente à deformação à quente [78].

De maneira correlata, a utilização de alumina coloidal como ligante no material R3, em substituição ao cimento de aluminato de cálcio, possivelmente diminuiu a geração de fase líquida na matriz do material, resultando na alta refratariedade observada. A ausência do CaO na matriz do material, necessário para a formação indesejada de guelenita e anortita, possivelmente foi a causa da maior refratariedade deste material.

Os resultados de módulo de ruptura à quente confirmam os valores obtidos no ensaio de refratariedade. Na Figura 6.22, os resultados mostram que os materiais R2 e R3 apresentaram módulo de ruptura similar à 1400°C, indicando que ambos teriam desempenhos semelhantes dentro do equipamento para este tipo de solicitação.

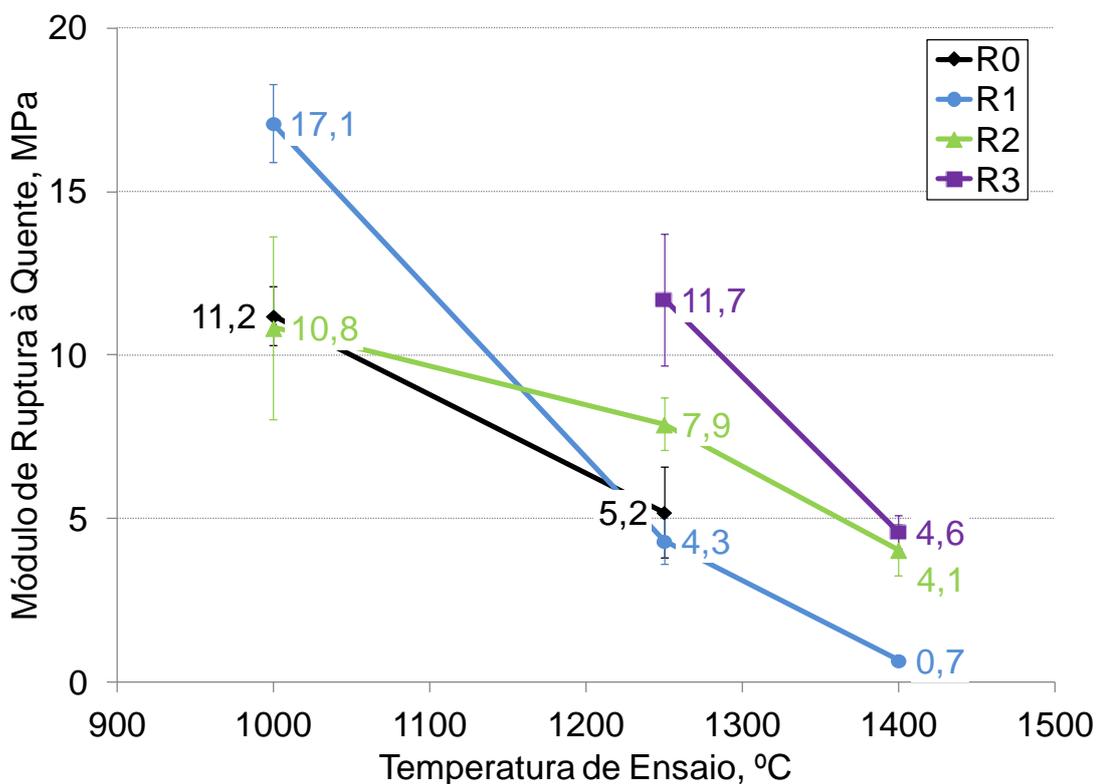


Figura 6.22 – Resultados do ensaio de módulo de ruptura à quente para os refratários avaliados.

O refratário original não foi ensaiado a 1400°C uma vez que esta temperatura era significativamente superior à refratariedade estimada e com possibilidade de danificar o equipamento durante a realização do teste. O material R3 não foi ensaiado a 1000°C, pois o refratário foi projetado para trabalho em temperaturas acima de 1200°C.

Conforme mencionado anteriormente, era esperado que refratários próximos aos queimadores pudessem sofrer danos decorrentes de variações de temperatura, conforme mostrado na Figura 6.10, de modo que esta propriedade também deveria ser avaliada. Por este motivo, os ensaios de resistência ao dano por choque térmico foram conduzidos e os resultados são apresentados na Figura 6.23.

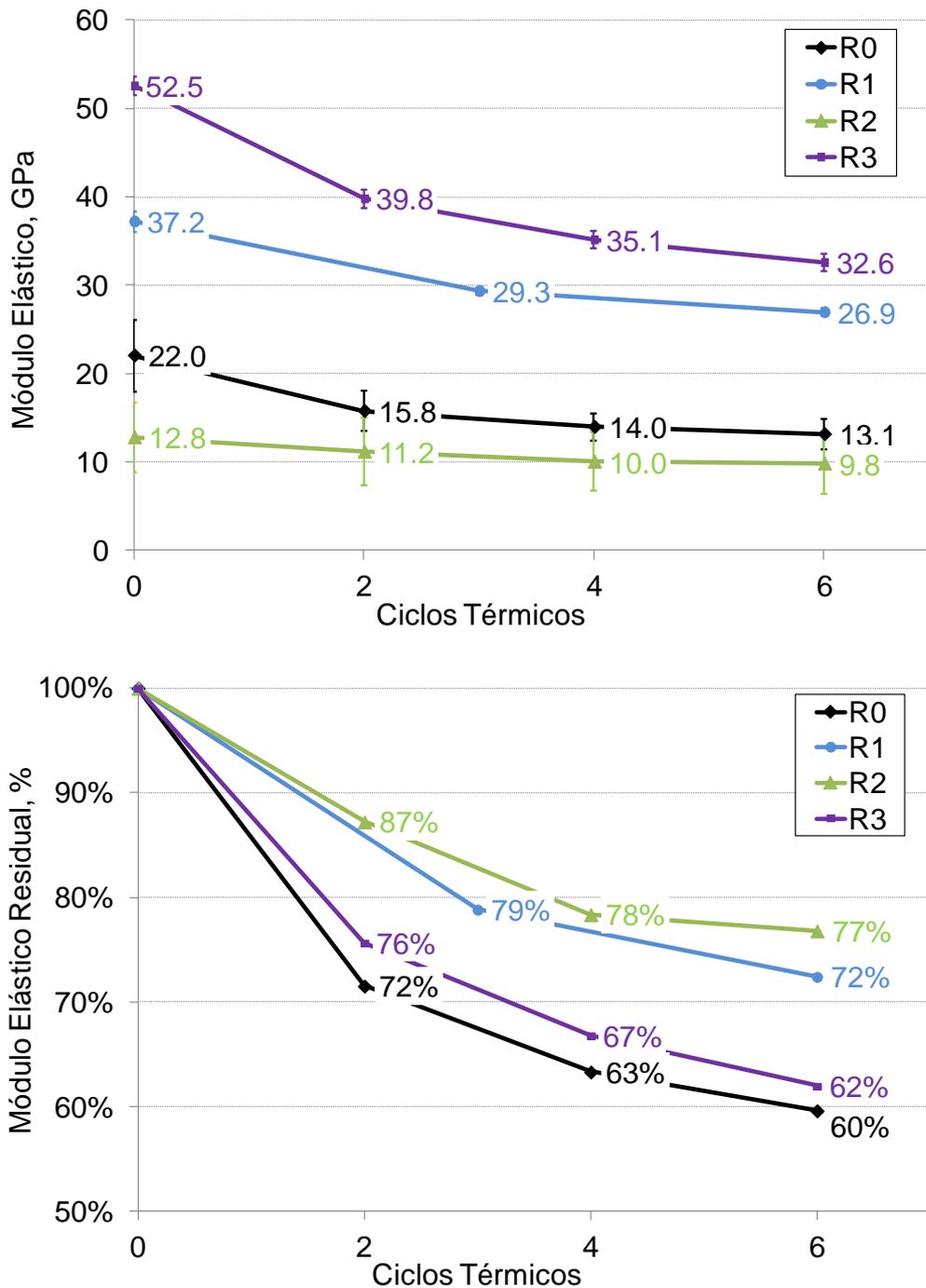


Figura 6.23 – Curva (a) original e (b) residual do ensaio de resistência do dano por choque térmico.

Primeiramente é observada a superioridade do material R2 em relação aos outros materiais, possivelmente devido ao baixo módulo elástico inicial; o que não pode ser interpretado como decorrente de falhas microestruturais já

que a resistência mecânica à quente do material foi comparável às dos outros produtos; e pela presença dos agregados de andalusita, que aumentam a energia de fratura do refratário pelo preenchimento das trincas com fase líquida em alta temperatura, resultando na maximização dos parâmetros  $R'''$  e  $R_{ST}$  [78]. A Figura 6.24 mostra um exemplo de microestrutura inicial de um grão já multitzado de andalusita.

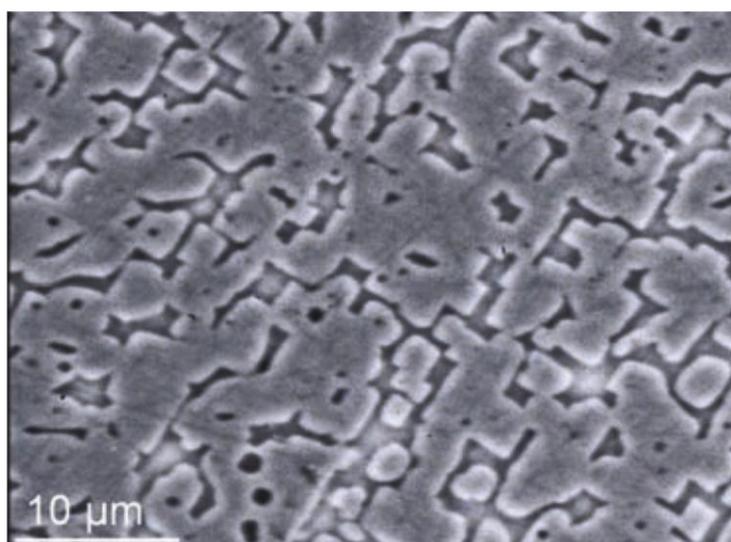


Figura 6.24 – Compósito Mulita/Vidro formado pelo aquecimento de uma partícula de andalusita à 1600°C [78].

Entretanto, é interessante notar a baixa queda de  $E$  para o material R1 apesar do valor inicial de  $E$  relativamente alto e da presença da fase córundum nos agregados de bauxita, o que normalmente confere um valor de  $\alpha$  mais elevado ao material quando comparado a materiais com agregados à base de mulita. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que na bauxita a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encontra cercada por mulita, gerando uma estrutura resistente à propagação de trincas, o que justificaria a baixa queda de  $E$ , como observado.

O material R3 apresentou o maior módulo elástico dos materiais avaliados e a segunda maior queda desta propriedade após a ciclagem térmica, similar ao material de referência R0. Além do alto  $E$  diminuindo o valor de  $R_{ST}$ , a presença de uma matriz mais aluminosa, decorrente do uso da

alumina coloidal, e de agregados de alumina eletrofundida, podem ter sido responsáveis pela maior geração de trincas na microestrutura. Isto se deve ao fato da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  não possuir a matriz de mulita para acomodar as tensões geradas, como na bauxita calcinada, reduzindo a energia de fratura,  $\gamma_{\text{wof}}$ , gerando a maior queda observada no valor do módulo elástico.

O material original, R0, apresentou o pior desempenho entre os refratários avaliados frente à ciclagem térmica, mesmo com os agregados indicando maior quantidade de mulita quando comparado ao material R1, que possui o mesmo sistema ligante, conforme indicado na seção Materiais e Métodos. Tal resultado indica a existência de fatores microestruturais desconhecidos possivelmente diminuindo a energia de fratura do material e resultando em maior propagação de trincas na microestrutura após as variações de temperatura. A Figura 6.25 mostra uma microestrutura de um concreto à base de bauxita refratária com os grãos de córundum envolvidos por grãos de mulita [79].

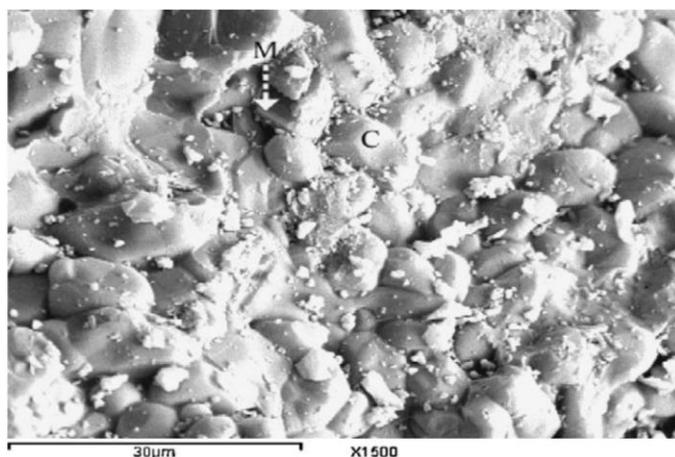


Figura 6.25 – Micrografia de um concreto à base de bauxita refratária mostrando os grãos de córundum (C) e mulita (M) da microestrutura [79].

Apesar de não estar entre as propriedades críticas para os vasos em questão, valores muito elevados de perdas erosivas poderiam tornar qualquer refratário inviável para esta aplicação. Desta forma, ensaios de resistência ao

desgaste erosivo também foram conduzidos e não resultaram em valores preocupantes.

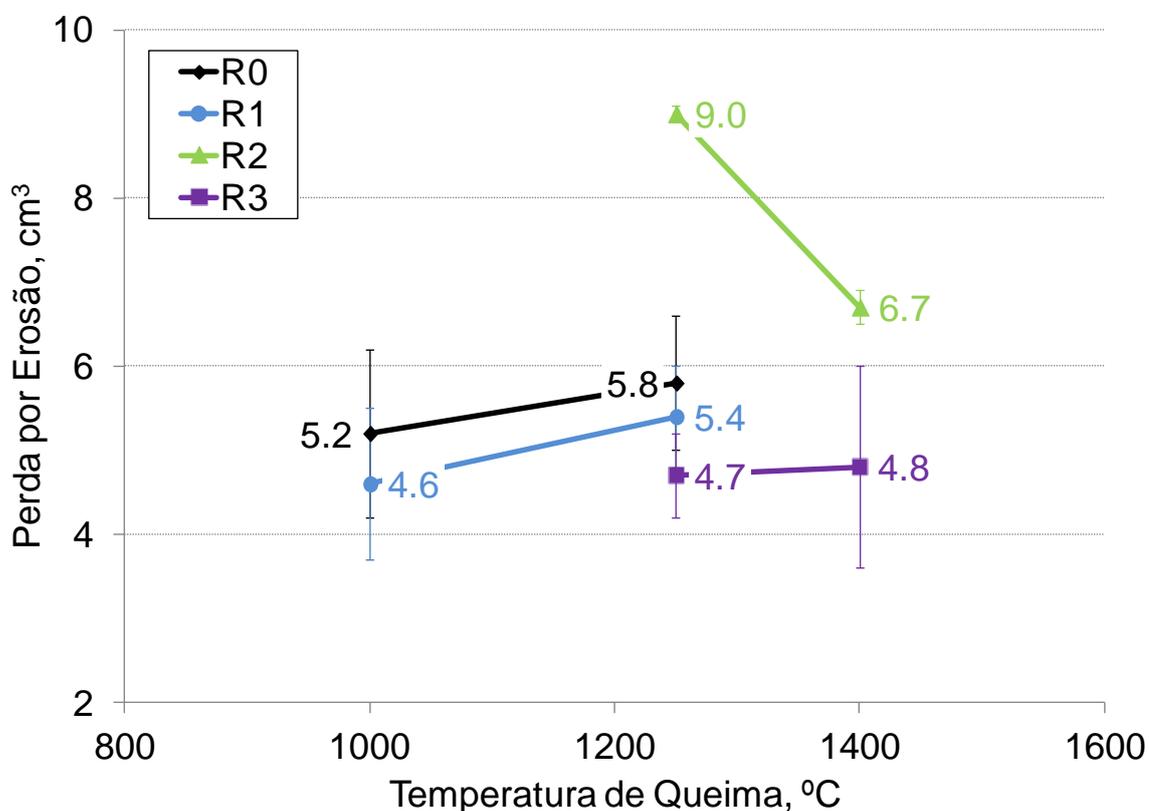


Figura 6.26 – Resultados do ensaio de módulo de ruptura à quente para os refratários avaliados.

Apenas o refratário R2 resultou em uma média de perda por erosão acima de  $6\text{cm}^3$ , com o valor máximo de  $9\text{cm}^3$  após queima a  $1250^\circ\text{C}$ . Uma das possíveis causas da maior perda por erosão R2 pode ter sido a ausência de fases com durezas elevadas, como o córundum, identificado no material R0 pelos resultados de difratometria de raios X, e presente nos refratários R1 e R3 pela utilização dos agregados de bauxita e alumina eletrofundida, respectivamente.

Após avaliação sistêmica destas quatro propriedades, decidiu-se por instalar o material R2 no equipamento, principalmente devido ao seu desempenho superior no ensaio de resistência ao dano por choque térmico

quando comparado ao material R3, ambos com valores similares de refratariedade e módulo de ruptura à quente à 1400°C. Considerou-se que os resultados destas propriedades se sobrepuseram em relevância ao desgaste superior sofrido pelo material R2 no ensaio de erosão.

### 6.1.7 Desempenho industrial do refratário R2

Após a decisão sobre a seleção do material R2 para as áreas de alta temperatura, o segundo passo foi a seleção da extensão das áreas que seriam revestidas por este material. As áreas selecionadas foram as mostradas na Figura 6.27.

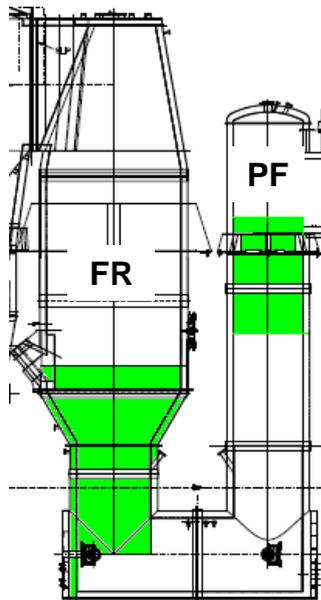


Figura 6.27 – Áreas do Forno (FR) e Vaso Pré-Aquecedor de Ar (PF) onde o material R0 foi substituído pelo material R2, destacado em verde.

O equipamento revestido com o material R2 iniciou sua operação no dia 22 de julho de 2011 e após 9 meses, no dia 22 de março de 2012, a unidade foi inspecionada.

Durante o período de operação, as temperaturas externas destes vasos foram acompanhadas por meio de termografias para verificar se haveria degradação do refratário ou colapso do revestimento no decorrer da operação.

A Figura 6.28 apresenta as termografias mais recentes do Forno e do Vaso Pré-Aquecedor de Ar antes do desligamento da unidade.

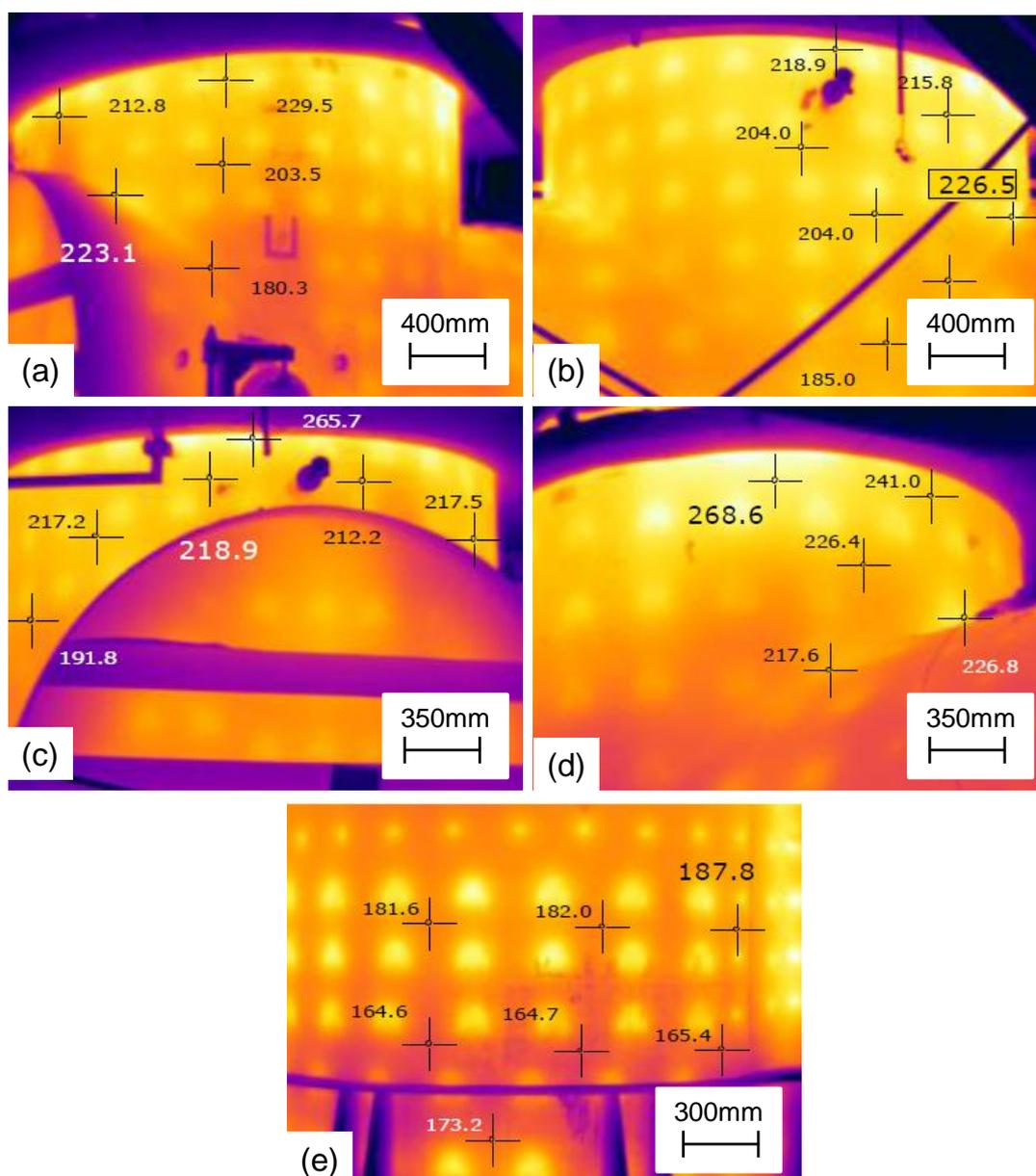


Figura 6.28 – Termografias do dia 19 de março de 2012. Seções do Forno: (a) norte, (b) sul, (c) leste, (d) oeste e (e) Vaso Pré-Aquecedor de Ar.

Considerando que com o material R0 as áreas danificadas pelas altas temperaturas eram substituídas com 6 meses de operação aproximadamente, considerou-se 9 meses um desempenho superior ao normalmente observado.

Adicionalmente, os valores das temperaturas externas coletadas durante os 9 meses mostram que as estas não aumentaram de maneira significativa, apesar de altas e variarem com a taxa de produção, indicando que a integridade do revestimento não tinha sido comprometida até a interrupção da operação do equipamento, conforme comprovado pelo gráfico da Figura 6.29.

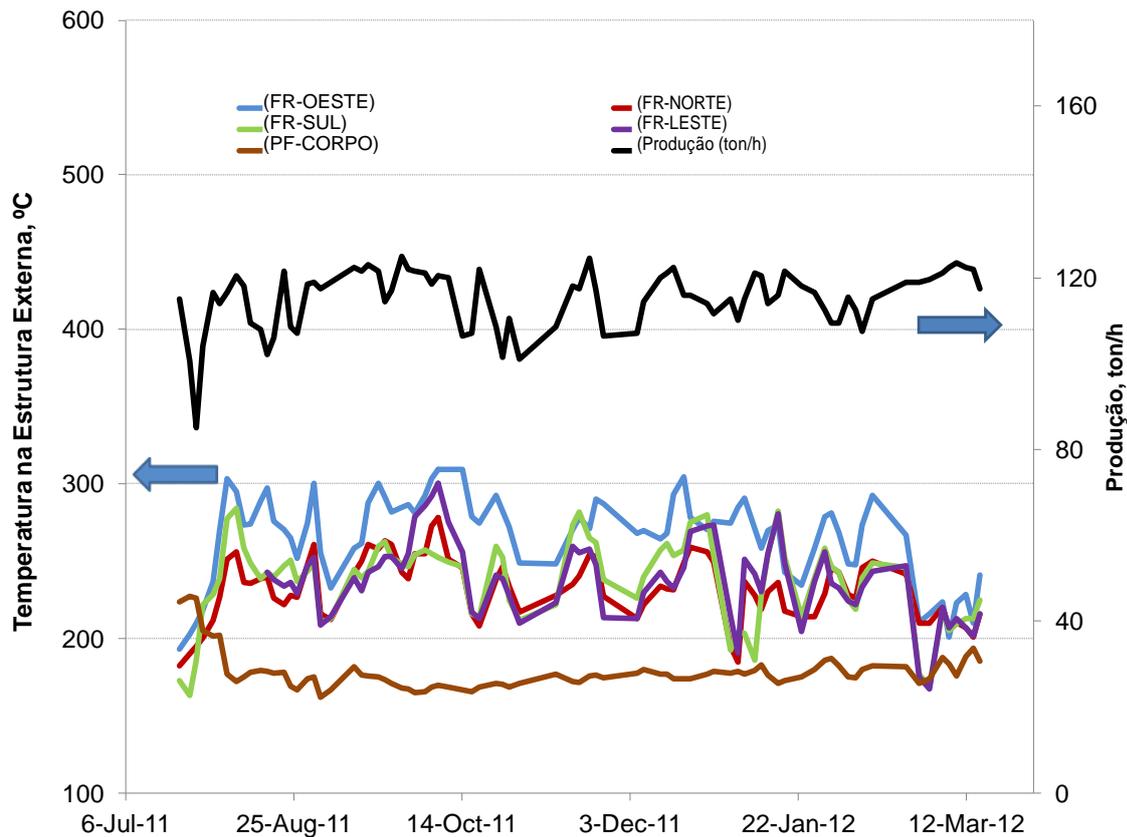


Figura 6.29 – Valores de taxa de produção e temperatura externa das áreas revestidas com o refratário R2 durante 9 meses de operação.

Com indicativos de que o revestimento estava íntegro, as inspeções de campo mostraram que o refratário R2 não tinha apresentado danos característicos das altas temperaturas como o refratário original, conforme mostrado nas fotografias da Figura 6.30 para o Forno.

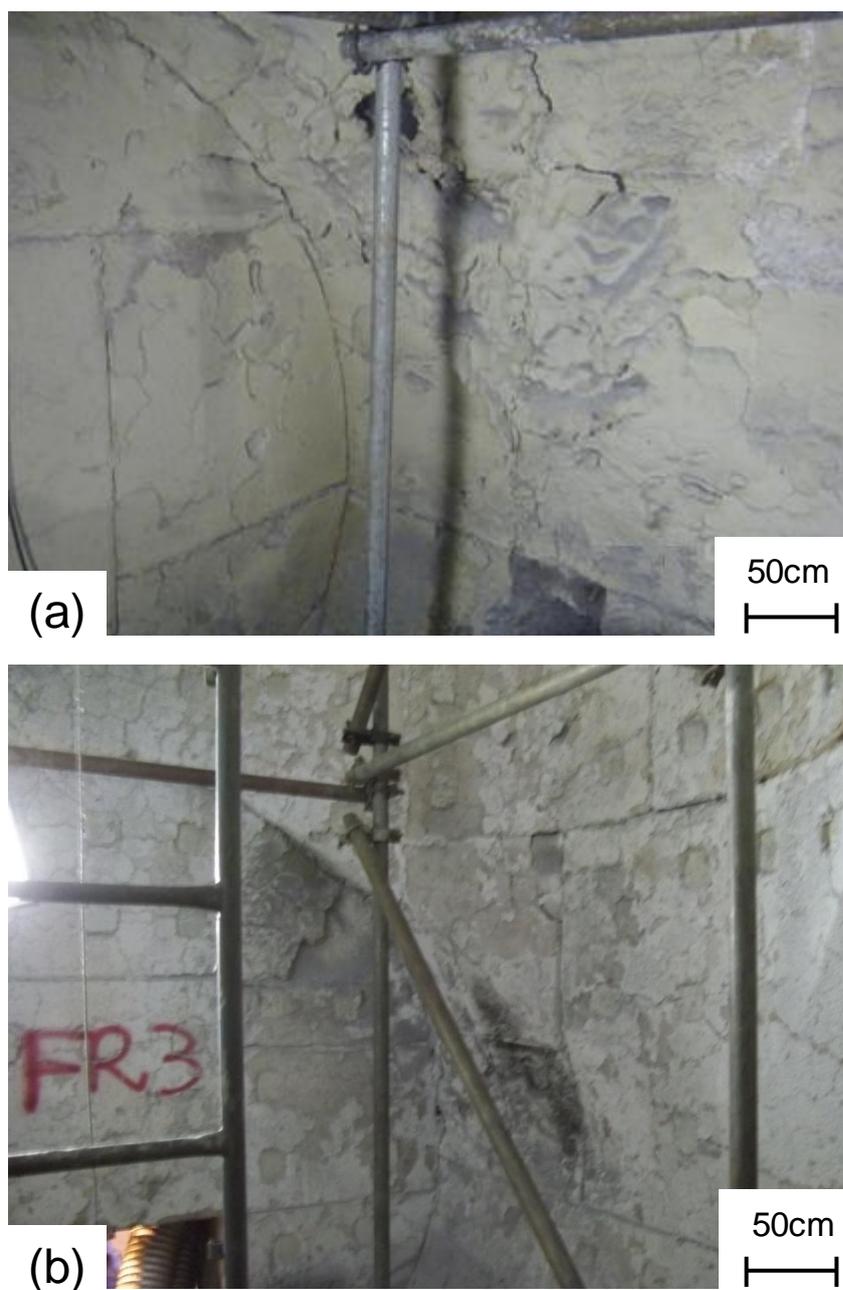


Figura 6.30 – (a) Refratário original, R0, após 7 meses de operação e (b) refratário R2 após 9 meses de operação no Forno.

Tal comprovação foi ainda maior no vaso pré-aquecedor de ar. Neste local, nenhum sinal de ondulamento de superfície provocado por altas temperaturas foi observado.

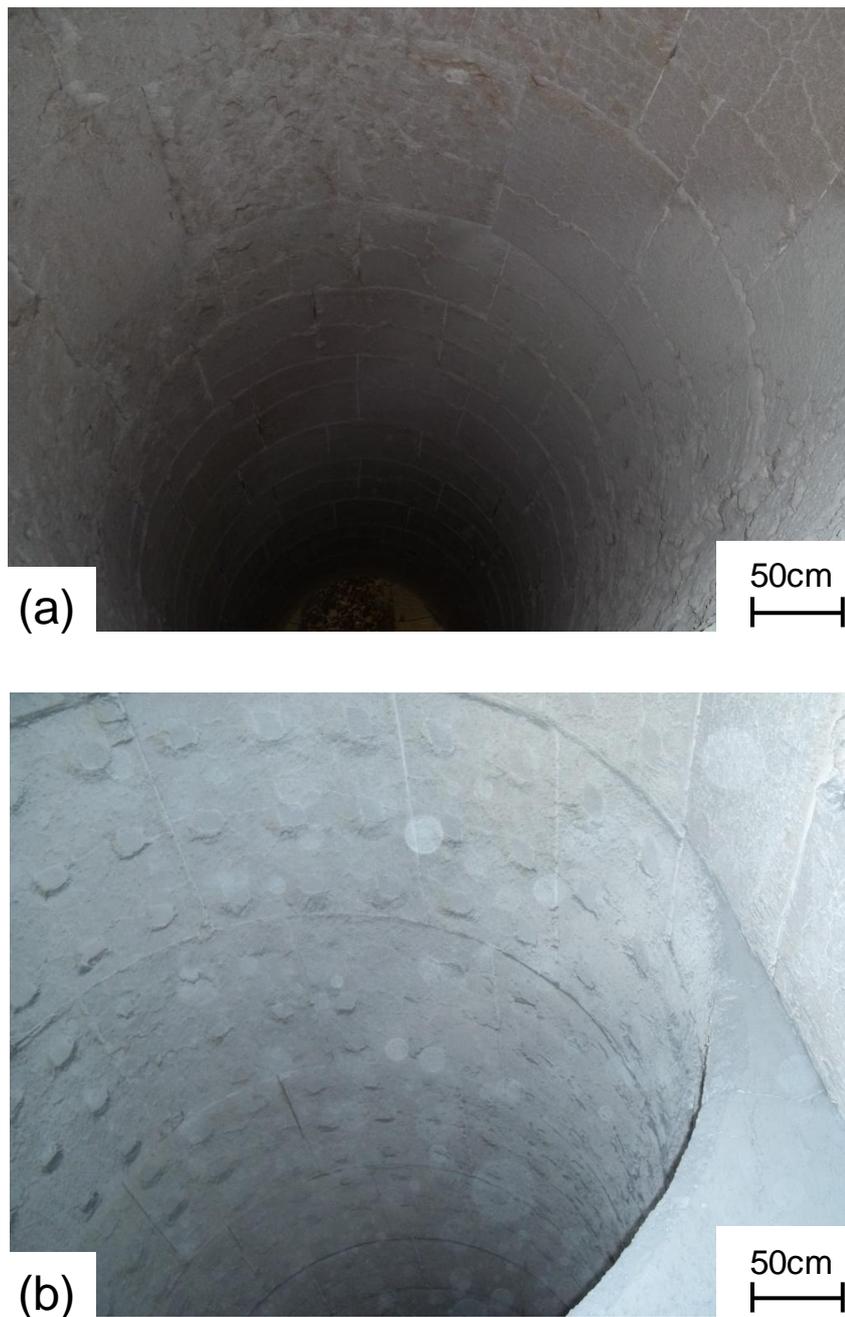


Figura 6.31 – (a) Refratário original, R0, após 7 meses de operação e (b) refratário R2 após 9 meses de operação no vaso pré-aquecedor de ar.

Concomitantemente, poucos sinais visuais de trincamento e lascamentos foram encontrados, o que também confirma os resultados do ensaio de resistência ao dano por choque térmico, a partir do qual se induziu que o refratário R2 teria um desempenho muito superior ao refratário R0.

Após a comprovação de que o refratário R2 teve desempenho superior ao refratário original, este foi considerado apto para instalação definitiva nas demais unidades Mark VII nas áreas em questão e o planejamento de reformas foi alterado de semestral para anual.

À partir desta mudança, esperavam-se obter dois tipos diferentes de ganhos. O primeiro decorreria da economia de uma parada de manutenção por ano por calcinador, cujo valor se aproximava a 5 milhões de dólares. O segundo ganho seria relativo ao aumento da disponibilidade operacional de 30 dias por ano por calcinador, o tempo aproximado de uma parada. Para tal ganho foi estimada uma produção adicional de 72 mil toneladas e receita adicional de 25 milhões de dólares, considerando produção de 2.400 toneladas de alumina por dia a um preço de venda de 350 dólares por tonelada.

Em contrapartida, verificou-se que o custo de aquisição e instalação do revestimento decorrente da substituição do material R0 pelo R2 iria aumentar em aproximadamente 25%, conforme mostra a Tabela 6.3. Tal aumento totalizaria um custo adicional de aproximadamente 700 mil de dólares para cada parada com escopo de 200 toneladas de refratários.

Tabela 6.3 – Custo de material e instalação dos revestimentos R0 e R2.

<b>Custo dos Refratários, U\$/kg</b>		
	<b>R0</b>	<b>R2</b>
<b>Material</b>	3,25	4,25
<b>Instalação</b>	10	12,5
<b>Total</b>	13,25	16,75

Os cálculos do valor presente líquido considerando os ganhos e perdas mencionados, e taxa de desconto  $\gamma$  de 12%, resultam em um ganho potencial por unidade de calcinação de 29,5 milhões de dólares já no primeiro ano de implementação deste novo revestimento, conforme apresentado a Figura 6.32.

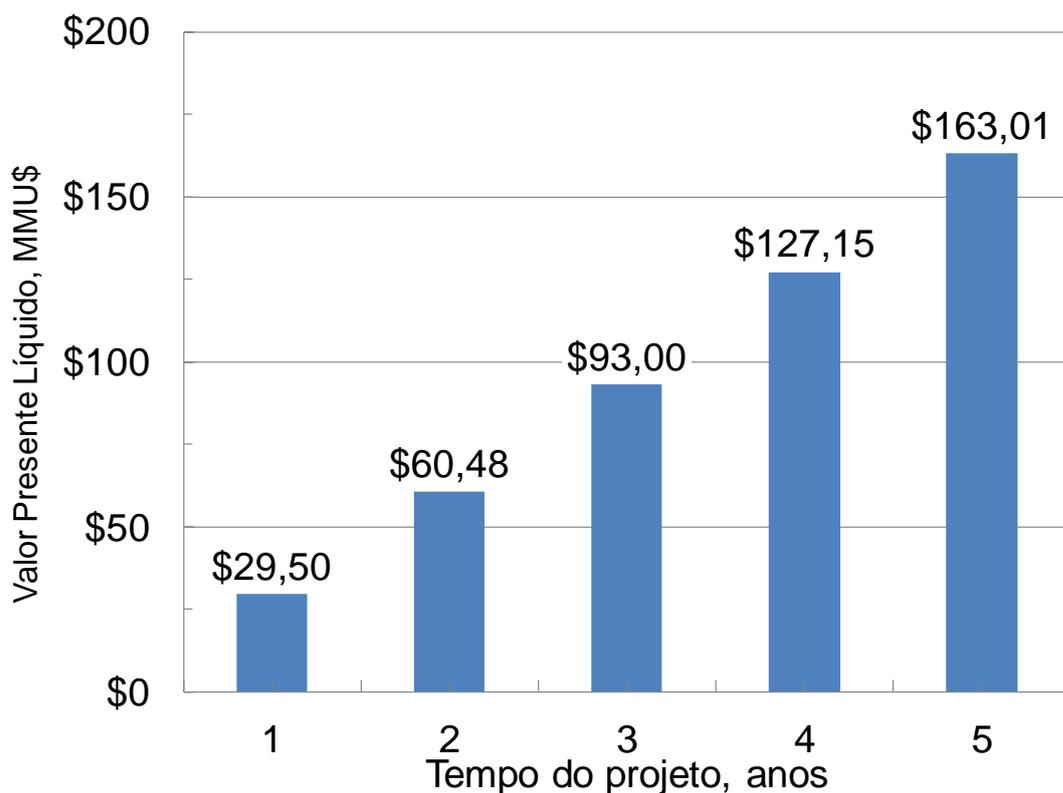


Figura 6.32 – Valor presente líquido pela substituição do revestimento R0 pelo R2 para cada calcinador Mark VII.

Para os anos subsequentes, foram considerados aumentos anuais de 5% nos custos das paradas de manutenção, no preço da alumina e no custo de aquisição e instalação dos refratários R0 e R2. Ainda assim, os ganhos estimados alcançaram a cifra de centenas de milhões de dólares no quarto ano após a implementação do projeto.

Após esta análise, ficou claro o peso maior da disponibilidade operacional nos ganhos proporcionados pela melhoria do revestimento, mesmo que seu custo final tenha aumentado em 25%, ratificando que o custo de aquisição e instalação dos materiais refratários tem baixo peso nos ganhos sistêmicos do equipamento.

## **6.2 O efeito do revestimento refratário no consumo energético do calcinador Mark VII**

Primeiramente o efeito potencial de redução no consumo de energia foi estimado com base nas diferenças entre as condutividades térmicas dos materiais isolantes alternativos. Neste caso foi selecionada uma configuração de revestimento e temperatura interna constantes, para que se pudesse ter idéia das limitações de temperatura de uso de cada material e as contramedidas necessárias nestes casos.

Após esta avaliação prévia, todos os vasos do calcinador foram simulados com o revestimento original e uma nova proposta, para que dessa forma fosse possível estimar o potencial real das alterações no revestimento isolante em reduzir o consumo de energia do processo de calcinação.

### **6.2.1 O potencial de materiais isolantes mais efetivos na redução do consumo de energia**

Conforme exposto na seção Materiais e Métodos, quatro diferentes produtos isolantes foram comparados entre si e com o isolante original utilizado no calcinador Mark VII.

Os valores de condutividade térmica fornecidos pelos fabricantes são mostrados na Figura 6.33. A condutividade térmica do material denso de referência, R0, também foi incluído, pois foi utilizado nos cálculos de transferência de calor.

Primeiramente foi possível observar que os materiais tem notoriamente capacidades de isolamento térmico bastante distintas, evidenciando, além da diferença entre matérias-primas, a alteração significativa da distribuição de tamanho e quantidade dos poros de cada produto, conforme mencionado na seção de revisão de bibliografia.

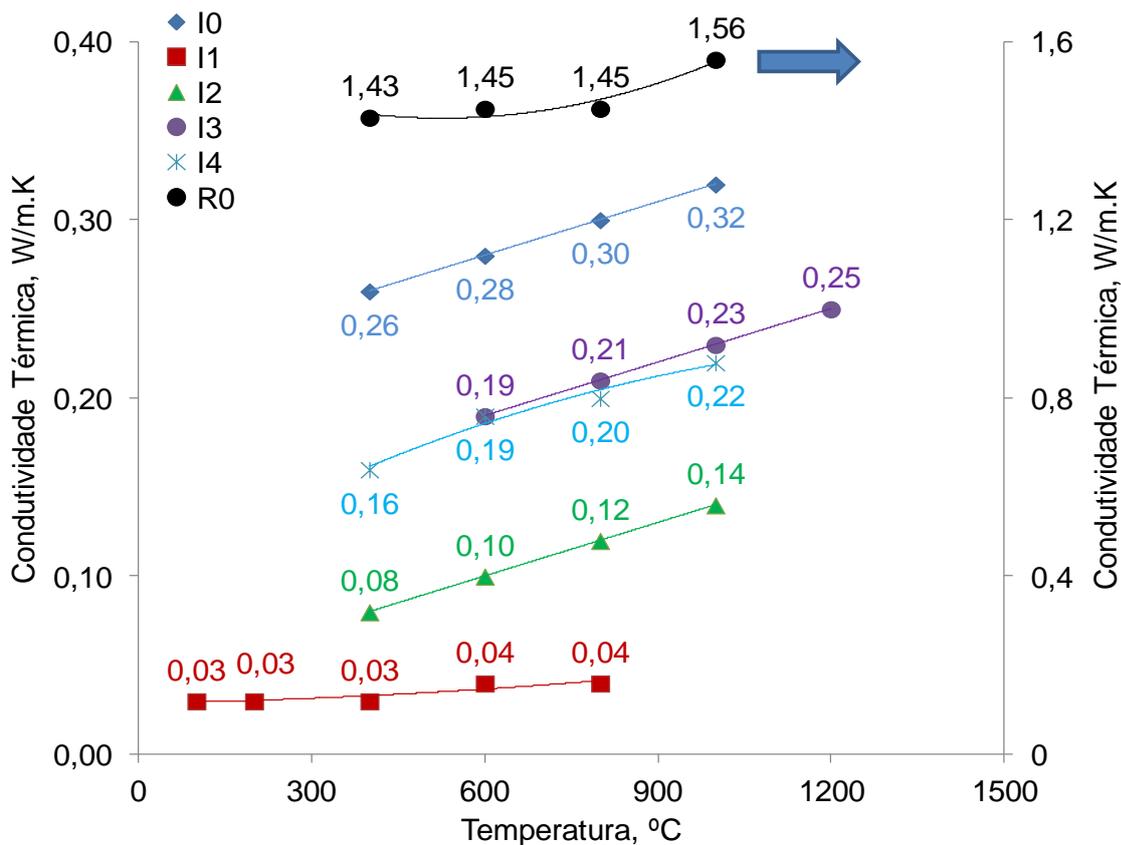


Figura 6.33 – Condutividade térmica em função da temperatura obtidos das fichas técnicas comerciais para os materiais utilizados.

Destaca-se a presença do isolante I1, composto de porosidade de tamanho micrométrico, e do material I2, composto por placas de silicato de cálcio, com condutividades térmicas muito baixas, conforme encontrado na literatura [55] como tendo capacidades de isolamento térmico superiores aos materiais compostos de fibra cerâmica e chamote poroso.

Enfatiza-se o material I3, que apesar de não mostrar a menor condutividade térmica dentre os avaliados possui a maior temperatura de trabalho (1300°C), possibilitando o uso em vasos com temperaturas superiores.

Para que se pudesse realizar os cálculos térmicos em temperaturas fora da faixa fornecida pelos fabricantes, foram utilizadas equações polinomiais de ordem 2 obtidas à partir da regressão numérica dos dados acima. A Tabela 6.4 mostra os coeficientes destas equações.

Tabela 6.4 – Coeficientes das equações parabólicas utilizadas para estimar condutividades térmicas dos refratários utilizados em função da temperatura.

Condutividade Térmica $k = f(T) = aT^2 + bT + c$ , W/m.K				
	a	b	c	R <sup>2</sup>
I0	0,00E+00	1,00E-04	2,20E-01	1,00
I1	1,00E-08	5,00E-06	2,86E-02	0,81
I2	0,00E+00	1,00E-04	4,00E-02	1,00
I3	-3,00E-21	1,00E-04	1,30E-01	1,00
I4	-6,00E-08	2,00E-04	9,85E-02	0,98
R0	6,00E-07	-6,00E-04	1,58E+00	0,92

Dentre os materiais com a mesma faixa de temperatura máxima de trabalho, seria intuitivo realizar a simples substituição do material atual pelo de menor condutividade térmica. No entanto, algumas configurações do revestimento combinadas com temperaturas internas elevadas podem resultar em valores acima das temperaturas indicadas pelos fornecedores, o que resultaria em falha do material e conseqüentemente do revestimento.

A simulação inicial e o ajuste das espessuras demandadas por diferentes isolantes são mostrados na Figura 6.34, para um revestimento de 125mm de refratário denso, 100mm de isolante e temperatura interna de 1200°C.

Correlacionando a Tabela 5.2 e a Figura 6.34(a), é possível verificar que enquanto os materiais I3 e I4 trabalham abaixo de suas temperaturas máximas de serviço, as temperaturas de interface para o material I1, 1173°C, e I2, 1144°C, estão acima das temperaturas máximas de trabalho dos isolantes, 1150°C e 1100°C, respectivamente. Diante desta situação, a espessura destes dois materiais teve de ser reduzida até que a temperatura de trabalho estivesse abaixo da máximas recomendada pelo fabricante. Para o material I1 a espessura foi alterada de 100 para 60 milímetros, e para o material I2 para 65 milímetros, resultando em temperaturas de interface de 1129°C e 1097°C, respectivamente.

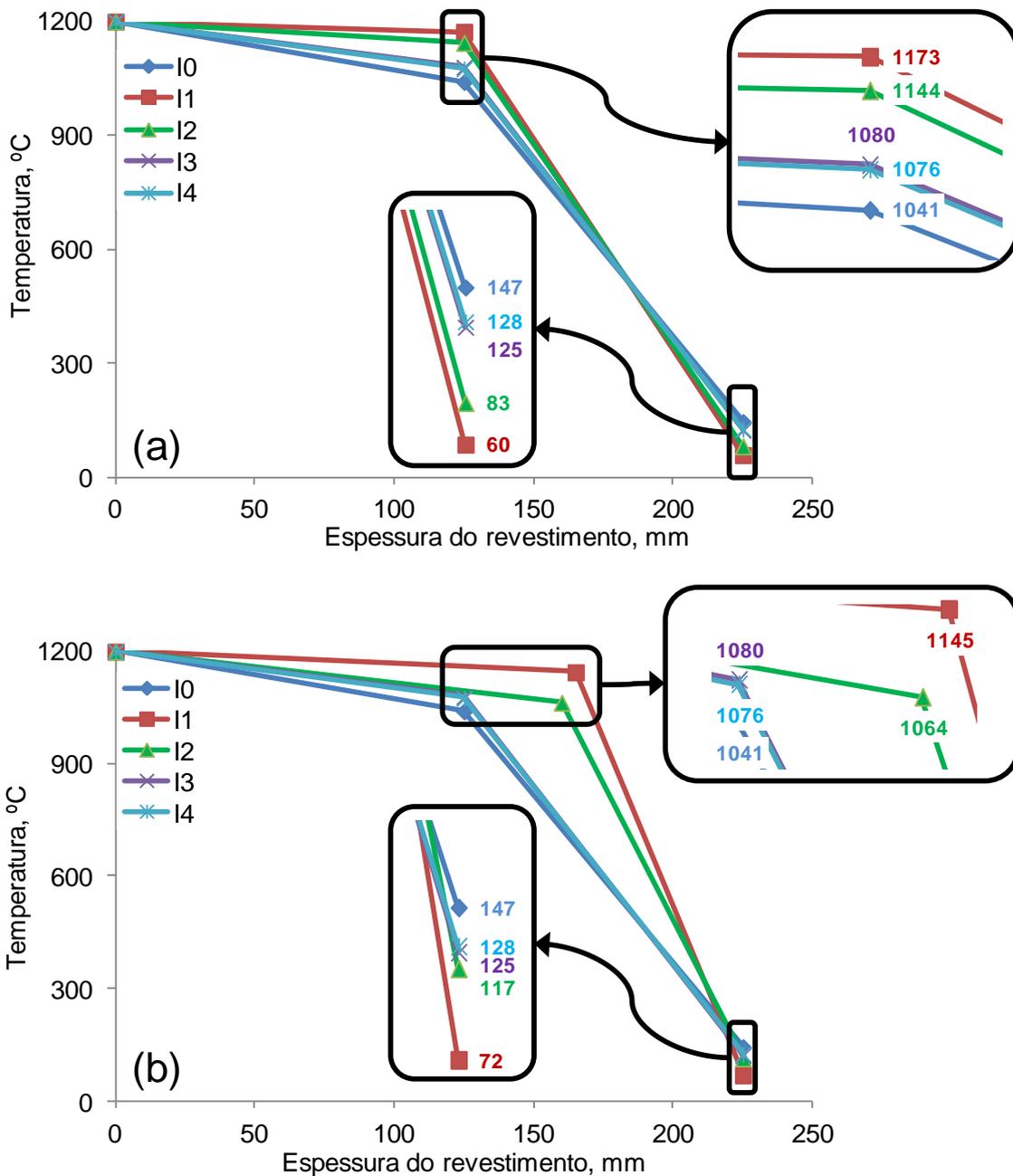


Figura 6.34 – Perfis térmicos de diferentes materiais isolantes (a) sem e (b) com ajustes de espessura para atender a temperatura máxima de trabalho.

Com estas modificações considerou-se que para as condições de contorno utilizadas, a Figura 6.34(b) representa a condição de máximo isolamento térmico potencialmente proporcionado por cada par

refratário/isolante, possibilitando a comparação das perdas térmicas estimadas para cada situação.

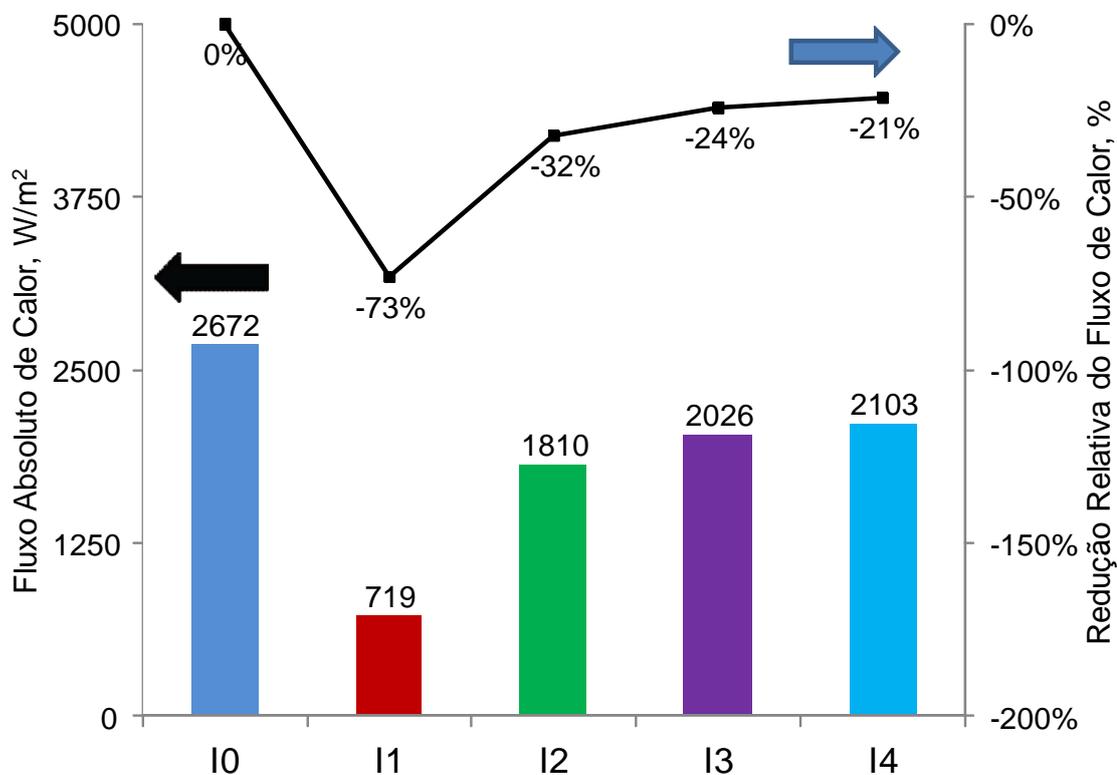


Figura 6.35 – Fluxos de calor e redução percentual para cada isolante avaliado, segundo as espessuras mostradas na Figura 6.34(b).

É possível verificar que apesar de terem tido suas espessuras modificadas, os revestimentos com os materiais I1 e I2 ainda resultaram nas maiores reduções de fluxo de calor e, portanto, maior potencial de redução do consumo de energia.

Assumindo como correta a premissa que a energia tradicionalmente perdida pelo revestimento refratário em calcinadores é de aproximadamente 0,15GJ/ton, conforme literatura [10,11] a condição de perda energética para cada alternativa de revestimento pode ser estimada, juntamente com a redução de custo de energia proveniente do decréscimo do consumo de combustível.

Tabela 6.5 – Perda energética estimada para diferentes materiais isolantes.

	Redução do Fluxo de Calor, %	Perda Específica de Energia Estimada, GJ/ton
<b>I0</b>	0	0,15 [10,11]
<b>I1</b>	-73	0,04
<b>I2</b>	-32	0,10
<b>I3</b>	-24	0,11
<b>I4</b>	-21	0,12

Considerando que o valor de 0,15GJ/ton indicado na literatura está correto, os ganhos decorrentes da menor perda energética trocando os materiais isolantes podem variar de 0,03 a 0,11GJ/ton, entre 1% e 3,5% de toda energia consumida no processo de calcinação, o que para uma produção de 1 milhão de toneladas por ano pode alcançar de 30 a 100 mil GJ. De acordo com a literatura encontrada [24], esta quantidade de energia poderia abastecer anualmente cidades de 15 a 50 mil habitantes no Brasil.

A Figura 6.36 mostra os potenciais de ganhos em função do revestimento utilizado e do custo da energia.

Considerando os revestimentos mais isolantes, I1 e I2, um custo de energia médio de U\$10/GJ e uma produção anual de 1 milhão de toneladas por ano, os ganhos financeiros podem variar de 480 mil a 1,1 milhão de dólares por ano, permanentemente.

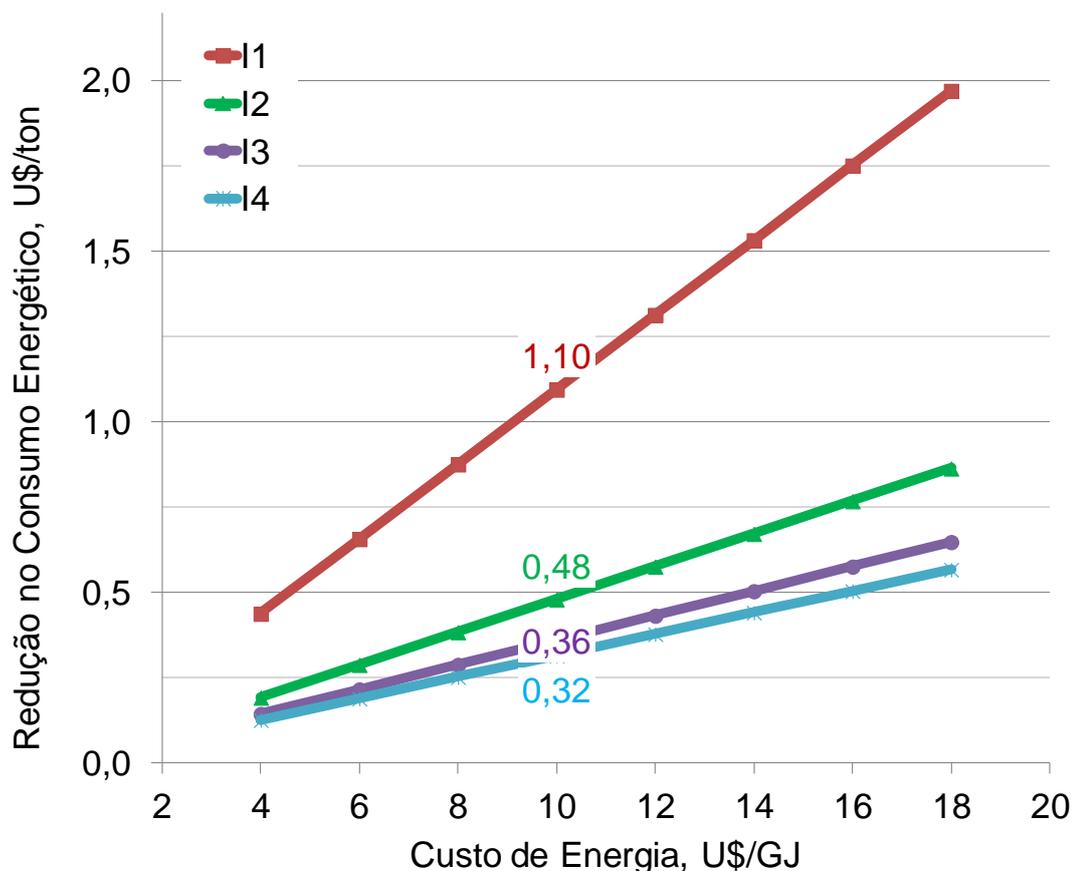


Figura 6.36 – Ganhos estimados em energia em função do material isolante utilizado e do custo da energia.

Apesar de proporcionalmente não alterar a maior parte do consumo de energia necessário para produção da alumina, os ganhos absolutos decorrentes das altas capacidades de produção e custos crescentes de energia transformam o revestimento refratário em um tópico estratégico e de alcance relativamente fácil na diminuição dos custos operacionais.

Para confirmar esta hipótese, cálculos de transferência de calor foram realizados para todos os vasos do calcinador Mark VII e são apresentados na seção à seguir. Nesta nova concepção, todos os vasos com temperaturas internas inferiores a 1050°C tiveram seu material isolante substituído pelo material I1, para que desta forma não fossem necessários ajustes de espessuras. Para os vasos com temperaturas de operação acima deste valor, o material I3, de maior temperatura máxima de trabalho, foi considerado.

## 6.2.2 Simulações térmicas completas do calcinador Mark VII

Nesta etapa, além do diâmetro dos vasos, os seus respectivos comprimentos foram utilizados para quantificar as perdas de calor de maneira absoluta. Com estes valores, e com as taxas de produção do equipamento, as perdas energéticas por tonelada de alumina produzida puderam ser estimadas e comparadas com o valor de 0,15GJ/ton encontrado na literatura.

Esta comparação foi necessária para comprovar a validade da teoria de transferência de calor utilizada e assim confirmar as estimativas de ganhos energéticos da nova concepção de revestimento.

Para realização dos cálculos térmicos relativos ao revestimento original foram usados os dados mostrados na Tabela 6.1, juntamente com aqueles de condutividade térmica mostrados na Figura 6.33 para o material refratário de trabalho R0 e o isolante I0. A velocidade do vento utilizada, a emissividade da estrutura metálica externa e a temperatura ambiente foram, respectivamente, 1m/s, 0,9 e 30°C.

Os valores obtidos, mostrados na Tabela 6.6, indicaram uma potência térmica dissipada de 3,23MW, equivalente à 11,6GJ de energia transferida ao ambiente por hora de operação.

Considerando que a taxa de produção desta versão do calcinador pode variar de 80 a 150 toneladas por hora, conclui-se que a perda específica de energia estimada varia de 0,08 a 0,14GJ por tonelada de alumina produzida, muito próximo ao valor referenciado de 0,15GJ/ton citado da década de 70. Dessa forma, concluiu-se que os valores obtidos estão coerentes com a literatura encontrada e validou-se o método utilizado para estimar as perdas energéticas pelo revestimento interno do equipamento.

Tabela 6.6 – Resultados da simulação térmica completa com o isolante I0.

Vaso	Fluxo de Calor, W	Fluxo de Calor, %
1	8,84E+04	2,74
2	5,68E+04	1,76
3	4,57E+04	1,42
4	1,07E+05	3,32
4b	2,37E+04	0,73
5	4,82E+04	1,50
6	2,15E+05	6,68
7	2,12E+05	6,56
8	3,73E+04	1,16
9	1,14E+05	3,55
9b	6,16E+04	1,91
10	1,59E+05	4,94
10b	1,03E+05	3,19
11	3,33E+04	1,03
12	1,34E+05	4,17
13	1,82E+05	5,63
14	1,67E+05	5,19
14b	8,03E+04	2,49
15	1,51E+05	4,69
16	4,72E+04	1,46
17	2,21E+05	6,84
18	1,55E+05	4,81
19	1,52E+05	4,70
20	3,78E+04	1,17
21	7,46E+04	2,31
22	5,64E+04	1,75
23	6,84E+03	0,21
24	1,46E+05	4,53
25	3,21E+04	0,99
26	1,64E+04	0,51
27	1,18E+04	0,36
28	1,89E+04	0,59
29	4,92E+04	1,53
30	1,30E+05	4,03
31	2,07E+04	0,64
32	9,76E+03	0,30
33	1,98E+04	0,61
	3,23E+06	100,00

Em paralelo, pela análise da perda relativa de calor notou-se que mais de 72% desta está localizada em apenas 15 dos 37 vasos mostrados. São os

duto de numeração 4, 6, 7, 9, 10, 10b, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 24 e 30, todos com perda individual maior que 3%. Com estes resultados ficou claro que caso fosse necessário focar recursos para isolar alguns vasos em detrimento de outros, estes teriam prioridade. Estes vasos são destacados em amarelo na Figura 6.37.

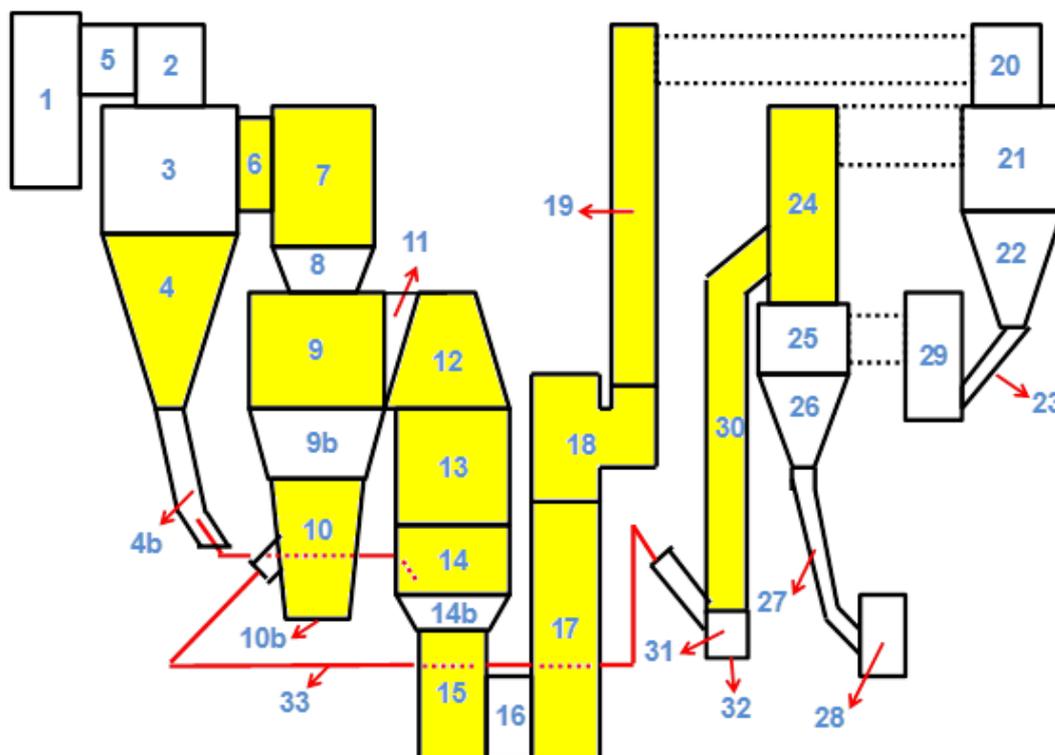


Figura 6.37 – Desenho esquemático das sub-divisões do calcinador Mark VII com revestimento isolante original que concentram 72% das perdas energéticas.

Em alguns casos esta perda localizada se deveu à temperatura de operação elevada, por exemplo, nos vasos 13, 14, 15, 17 e 18, e em outros à presença de uma camada mais delgada de isolante térmico, como nos vasos 6 e 7, e nos demais a uma combinação ponderada deste dois fatores.

Importante enfatizar que uma importante premissa desta análise foi a consideração dos vasos como cilindros individuais perdendo calor. Isto desconsidera os efeitos de borda, as conexões entre vasos, que normalmente

são locais com maior área específica para perdas de calor e que possivelmente aumentariam o valor 3,23MW encontrado. Por este lado, os valores obtidos são de certa forma conservadores e dão maior segurança que o método utilizado é válido em prever o potencial de redução da perda energética pelo revestimento, já que na realidade este valor tende a ser maior.

Após a análise dos resultados do revestimento original, prosseguiu-se com a simulação do novo revestimento, denominado I1/I3, mostrados na Tabela 6.7. Neste, os valores obtidos mostram que o valor da potência perdida total para este novo revestimento foi reduzida para 1,23MW, 4,4GJ dissipados por hora de operação, aproximadamente 62% menor que a do revestimento original. Tal valor se encontra entre os 73% e 24% estimados para os isolantes I1 e I3 individualmente na seção anterior, e é coerente com os resultados obtidos, já que nesta nova proposta de revestimento uma composição com os dois materiais foi utilizada.

A perda específica estimada para este caso foi de 0,03 e 0,05 GJ por tonelada de alumina produzida para as taxas de produção de 80 e 150 toneladas por hora, respectivamente, muito próximo ao valor estimado para o material I1 o que é coerente com o fato de que este foi utilizado em 30 das 37 áreas simuladas.

É válido enfatizar que mesmo reduzindo a perda absoluta de calor em todos os vasos, a perda relativa aumentou naqueles revestidos com o isolante I3, já que este possui condutividade térmica maior que o I1, apresentando um efeito menos intenso da diminuição na perda de calor nestes vasos. Para uma possível melhoria no futuro, as áreas revestidas com o material isolante I3 seriam novamente os vasos com prioridade nas melhorias a serem executadas, já que seriam responsáveis por mais de 50% da perda energética do revestimento.

Tabela 6.7 – Resultados das simulações térmicas do revestimento I1/I3, proposto para o calcinador Mark VII.

Vaso	Fluxo de Calor, W	Fluxo de Calor, %	Isolante
1	2,17E+04	1,77	I1
2	1,39E+04	1,13	I1
3	1,12E+04	0,91	I1
4	2,60E+04	2,12	I1
4b	5,54E+03	0,45	I1
5	1,18E+04	0,96	I1
6	5,17E+04	4,20	I1
7	5,10E+04	4,15	I1
8	6,57E+03	0,53	I1
9	1,97E+04	1,61	I1
9b	1,06E+04	0,86	I1
10	2,76E+04	2,25	I1
10b	1,92E+04	1,56	I1
11	5,75E+03	0,47	I1
12	2,33E+04	1,90	I1
13	1,39E+05	11,35	I3
14	1,29E+05	10,56	I3
14b	6,22E+04	5,06	I3
15	1,17E+05	9,54	I3
16	3,61E+04	2,94	I3
17	1,69E+05	13,76	I3
18	1,20E+05	9,82	I3
19	2,91E+04	2,37	I1
20	7,25E+03	0,59	I1
21	1,42E+04	1,16	I1
22	1,07E+04	0,87	I1
23	1,36E+03	0,11	I1
24	2,79E+04	2,28	I1
25	6,18E+03	0,50	I1
26	3,14E+03	0,26	I1
27	2,36E+03	0,19	I1
28	3,44E+03	0,28	I1
29	9,46E+03	0,77	I1
30	2,39E+04	1,95	I1
31	3,84E+03	0,31	I1
32	1,70E+03	0,14	I1
33	3,52E+03	0,29	I1
	1,23E+06	100,00	

Devido ao número elevado de áreas para substituição e ao grande impacto financeiro que esta mudança poderia trazer para o fluxo de caixa da empresa, decidiu-se considerar a implementação do projeto em duas etapas para que o investimento total fosse dividido em duas parcelas. Para isso, seria necessário selecionar vasos preferenciais para substituição.

O primeiro critério utilizado foi o de perda energética individual acima de 3% no revestimento original. O segundo critério utilizado foi o de temperaturas internas iguais ou acima de 1050°C.

Assim, os vasos selecionados para a primeira etapa de substituição foram os de numeração 4, 6, 7, 9, 10, 10b, 12, 13, 14, 14b, 15, 17, 18, 19, 24 e 30, totalizando 16 áreas representando 75% da perda energética total do revestimento original. Estes vasos diferem dos da Figura 6.37 apenas pelo vaso 14b. Os vasos selecionados para a primeira etapa da implementação do novo revestimento são mostrados na Figura 6.38.

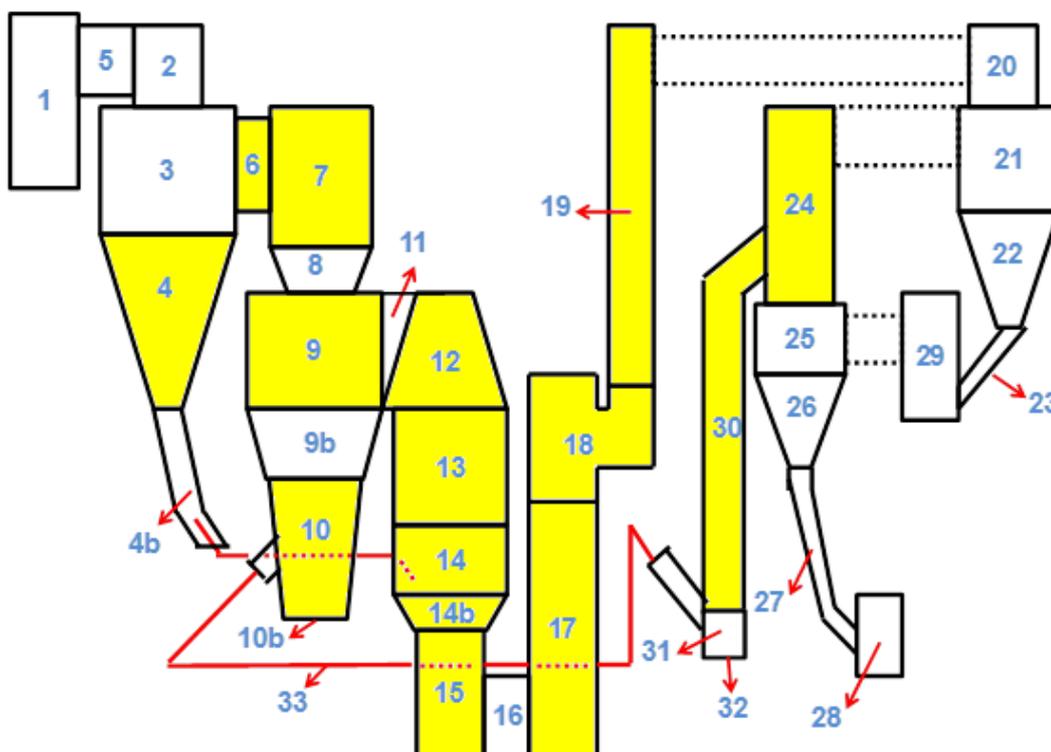


Figura 6.38 – Desenho esquemático das sub-divisões do calcinador Mark VII indicando as áreas a serem substituídas na primeira parte da implementação do revestimento I1/I3.

A Tabela 6.8 mostra os resultados individuais para esta primeira etapa da implementação do novo revestimento. Para este caso, a potência térmica dissipada foi estimada em 1,84MW, 6,6GJ de energia dissipados por hora de operação, representando uma redução aproximada na perda térmica de 43% em relação ao revestimento original.

Considerando que os ganhos estimados pela substituição completa do revestimento refratário original pelo revestimento I1/I3 somou 62% de redução potencial no consumo de energia, mostrados na Tabela 6.7, e que nesta primeira fase de implementação estima-se atingir 43%, os 19% remanescentes seriam obtidos somente após a implementação da segunda fase do projeto. Os vasos responsáveis por estes ganhos remanescentes são mantidos na cor branca da Figura 6.38.

Neste cenário, antes que a segunda etapa do projeto fosse implementada, a perda energética específica do equipamento seria de 0,04 a 0,08GJ por tonelada de alumina produzida, para os mesmos 80ton/h e 150ton/h mencionados anteriormente. Sendo assim, também é possível verificar um aumento na perda relativa nos vasos ainda revestidos com os materiais I0 e I3, pelo mesmo motivo de apresentarem condutividades térmicas superiores que o material I1.

Tabela 6.8 – Resultados das simulações térmicas do revestimento I1/I3 em sua primeira etapa de implementação.

Vaso	Fluxo de Calor, W	Fluxo de Calor, %	Isolante
1	8,84E+04	4,82%	I0
2	5,68E+04	3,09%	I0
3	4,57E+04	2,49%	I0
4	2,61E+04	1,42%	I1
4b	2,37E+04	1,29%	I0
5	4,82E+04	2,63%	I0
6	5,17E+04	2,82%	I1
7	5,11E+04	2,78%	I1
8	3,73E+04	2,03%	I0
9	1,98E+04	1,08%	I1
9b	6,16E+04	3,36%	I0
10	2,77E+04	1,51%	I1
10b	1,92E+04	1,05%	I1
11	3,33E+04	1,81%	I0
12	2,33E+04	1,27%	I1
13	1,40E+05	7,60%	I3
14	1,30E+05	7,08%	I3
14b	6,23E+04	3,39%	I3
15	1,17E+05	6,39%	I3
16	4,72E+04	2,57%	I0
17	1,69E+05	9,22%	I3
18	1,21E+05	6,58%	I3
19	2,92E+04	1,59%	I1
20	3,78E+04	2,06%	I0
21	7,46E+04	4,06%	I0
22	5,64E+04	3,07%	I0
23	6,84E+03	0,37%	I0
24	2,80E+04	1,53%	I1
25	3,21E+04	1,75%	I0
26	1,64E+04	0,89%	I0
27	1,18E+04	0,64%	I0
28	1,89E+04	1,03%	I0
29	4,92E+04	2,68%	I0
30	2,40E+04	1,31%	I1
31	2,07E+04	1,13%	I0
32	9,76E+03	0,53%	I0
33	1,98E+04	1,08%	I0
	1,84E+06	100,00%	

Com os valores de perdas energéticas específicas para os dois cenários distintos de implementação do revestimento, foi possível estimar que os ganhos financeiros potenciais variaram entre U\$0,2-1,6 por tonelada de alumina produzida para a implementação completa do revestimento I1/I3, e de U\$0,2-1,1 por tonelada de alumina para a primeira etapa de implementação do revestimento I1/I3, conforme mostrado na Figura 6.39.

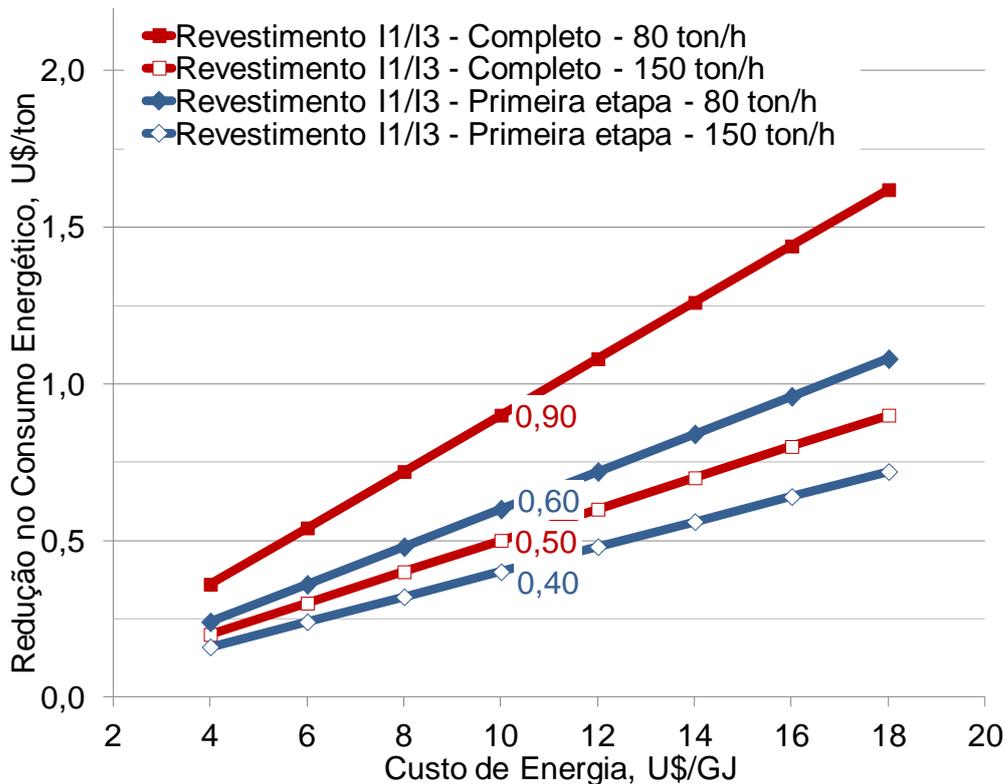


Figura 6.39 – Redução do custo energético por tonelada de alumina.

Desta forma, em uma situação onde é estimado um custo de energia de U\$10/GJ e a produção de 1 milhão de toneladas de alumina por ano, os ganhos estimados variariam de 500 mil a 900 mil dólares para a implementação completa, muito próximos aos valores de 480mil e 1,1 milhões estimados na seção anterior para o material I1, Tabela 6.5, e de 400 mil a 600 mil dólares por ano para somente a primeira fase da implementação.

Entretanto, conforme mencionado previamente, o planejamento para instalar o novo revestimento em duas fases distintas decorre dos gastos adicionais que estes novos materiais trariam para o processo de manutenção do equipamento, indicando que somente os ganhos energéticos não são suficientes para verificar a viabilidade econômica do projeto.

Além do custo dos novos isolantes serem mais elevados, deve-se também considerar as despesas com sua instalação, já que a aplicação de placas demanda maior quantidade de mão-de-obra para que se execute a parada em um tempo economicamente viável.

### 6.2.3 A viabilidade econômica do revestimento isolante I1/I3 no calcinador Mark VII

Caso o planejamento de reforma do equipamento não impacte na meta de produção da fábrica, os custos deste novo revestimento decorrem unicamente do custo dos novos isolantes e das despesas de instalação. A Tabela 6.9 apresenta estes dados para os materiais I0, I1 e I3.

Tabela 6.9 – Custo de materiais e de instalação utilizados na proposta de revestimento I1/I3.

<b>Custo dos Refratários, U\$/kg</b>			
	<b>I0</b>	<b>I1</b>	<b>I3</b>
<b>Material</b>	3,5	30	25
<b>Instalação</b>	10	12	12
<b>Total</b>	13,5	42	37

Os custos relativos ao material refratário denso R0 não foram alterados e por isso não são mostrados na Tabela 6.9, entretanto, o custo relativo à demolição e instalação deste material foi considerado nos cálculos.

Com estas condições de contorno e considerando o volume de cada material a ser utilizado, foi estimado um custo adicional de 2,2 milhões de

dólares para a empresa, para os quais foram considerados três cenários de utilização:

- **Implementação completa e única:** Neste caso, o revestimento I1/I3 é implementado uma única vez, gerando imediatamente os ganhos de 62% em consumo de energia estimados e mostrados na Tabela 6.7.
- **Implementação completa em duas etapas:** Neste, a primeira etapa de implantação do novo revestimento se restringiria aos 43% de ganhos em energia estimados pelo cenário exposto na Tabela 6.8 (1,84MW), referente a um investimento inicial de 1,1 milhões de dólares.

A segunda etapa do projeto, a implementação do restante do revestimento, foi considerada para ser iniciada no quarto ano do projeto, quando os 19% restantes dos ganhos energéticos começariam a ser computados, totalizando a redução no consumo de energia mostrada na Tabela 6.7 (1,23MW). Para esta segunda etapa de implantação, o investimento restante de 1,1 milhões foi corrigido a um percentual de 5% ao ano, gerando um valor absoluto de 1,2 milhões de dólares no ano 4 do projeto.

- **Implementação parcial:** Neste caso, somente o revestimento I1/I3 referente a primeira etapa da implantação foi considerado, gerando indefinidamente os 43% de economia potencial apresentados na Tabela 6.8 (1,84MW).

Também para as estimativas de ganhos energéticos, foi considerado para as estimativas que o custo inicial da energia seria de U\$10/GJ e seria reajustado anualmente em 5%.

Em ambos os cenários em que o revestimento I1/I3 foi implementado completamente, os resultados mostram que o valor presente líquido de ambos os projetos começa a apresentar valores positivos somente no oitavo e novo ano, respectivamente, após o início da implementação do projeto. Ou seja, se tornam economicamente viáveis frente a um investimento de retorno 12% ao ano, somente após quase uma década à partir de sua implementação.

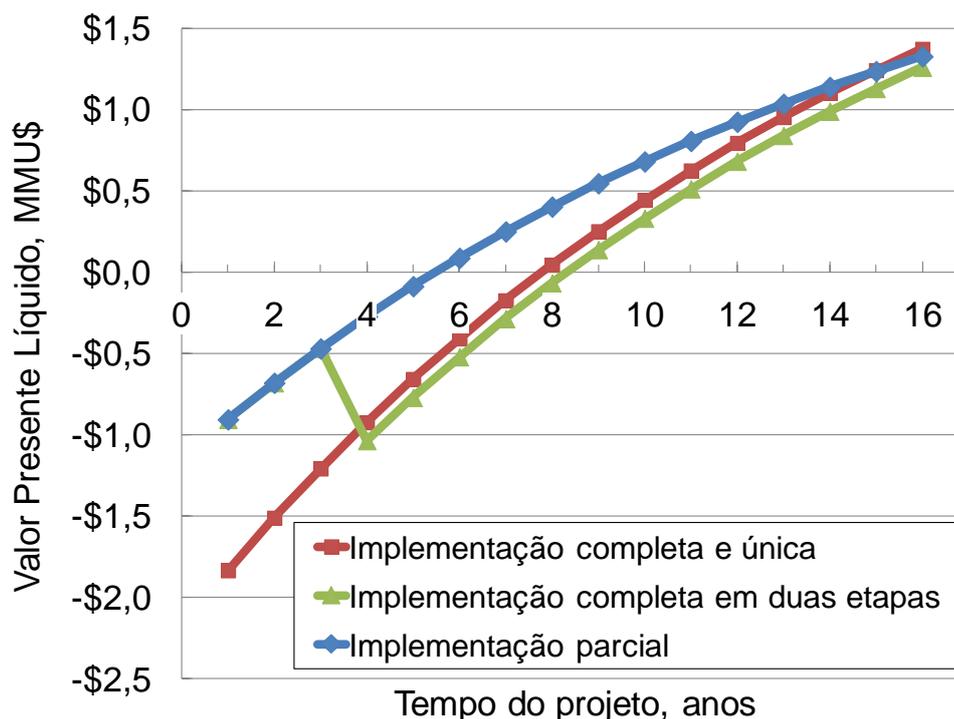


Figura 6.40 – Valor presente líquido em função do tempo de implementação do projeto para três cenários de implantação do novo revestimento.

Importante verificar que para o cenário de implementação completa em duas etapas o retorno foi estimado ligeiramente inferior ao de implementação única, já que em valores absolutos a quantia corrigida do investimento superou os ganhos energéticos obtidos na primeira etapa do projeto. Portanto, conclui-se que a implementação em duas etapas somente deverá ser considerada caso não haja recursos necessários para a implementação total em uma única.

Em paralelo, a implementação parcial do revestimento I1/I3 resultou em um retorno positivo em 5 anos, aproximadamente metade do tempo estimado para o cenário completo, uma vez que metade do investimento inicial foi utilizado para produzir praticamente 70% de toda redução do consumo energético estimado (43% dos 62% totais).

No entanto, apesar do cenário de implementação parcial resultar em retorno sobre investimento em prazo menor, este resultará em ganhos menores à partir do 16º ano de implementação do projeto, como mostrado na Figura 6.40. Este prazo poderá ainda ser reduzido em casos de aumentos subtos no custo da energia, fator que não está completamente sob o controle de

empresa. Portanto, apesar do cenário de implementação parcial ter um resultado financeiro positivo com prazo mais curto, ele ainda não explora todas as potencialidades dos ganhos energéticos nem minimiza a vulnerabilidade da empresa a fatores de mercado.

Assim, conclui-se que considerando cenários de busca de retorno no curto prazo a situação de implementação parcial do revestimento isolante I1/I3 é preferível, enquanto que visando ganhos estratégicos de longo prazo a implementação completa em uma única fase de implantação preparará melhor a empresa para enfrentar os crescentes desafios de reduzir os custos com energia e resultará em maiores ganhos financeiros.

## 7 CONCLUSÕES

Primeiramente, identificou-se a baixa refratariedade do refratário R0 como a causa da curta vida útil observada durante a operação do Calcinador Mark VII. Enquanto a análise *post-mortem* estimou as temperaturas de operação do Vaso Principal de Combustão e do Vaso Pré-Aquecedor de Ar como entre 1350°C a 1450°C e acima de 1450°C, respectivamente, o ensaio de Refratariedade sob Carga para este material estimou uma temperatura máxima de trabalho de 1256°C.

Durante o processo comparativo de avaliação de propriedades confirmou-se a baixa refratariedade do material original R0 frente aos outros materiais alternativos avaliados: R1 (1375°C), R2 (1486°C) e R3 (1550°C). Os resultados de módulo de ruptura à quente à 1400°C confirmaram o potencial de melhor desempenho dos refratários alternativos R1 (0,7MPa), R2 (4,1MPa) e R3 (4,6MPa), com destaque para os dois últimos.

Na complementação do processo de seleção, o material R2 superou significativamente os materiais R1 e R3 no quesito resistência ao dano por choque térmico e, sendo selecionado para a aplicação industrial, resultou na alteração no aumento da campanha dos três calcinadores Mark VII para um mínimo de 12 meses, enquanto anteriormente se tinha 6 meses, confirmando a validade técnica do processo de seleção de refratários para calcinadores utilizados pela Alcoa.

Decorrente da aplicação do refratário R2 no calcinador, o planejamento de reformas dos equipamentos foi modificado de semestral para anual, evitando o custo de três reformas por ano e gerando um potencial de receita adicional para a empresa de 60 milhões de dólares.

Adicionalmente, comprovou-se o potencial significativo de redução do consumo de energia dos calcinadores Mark VII pela utilização de materiais isolantes com menores condutividades térmicas.

Uma nova concepção de revestimento isolante, consistida pelo material I1 para temperaturas iguais e inferiores a 1050°C, e pelo material I3 para os vasos com temperaturas superiores, indicou um potencial de 62% de redução

no consumo de energia, representando uma redução das perdas energéticas por tonelada de alumina de 0,11GJ para 0,04GJ em média.

Para este novo revestimento isolante, os cálculos de valor presente líquido indicaram que o custo adicional de implementação do projeto (2,2 milhões de dólares) adiará o início dos ganhos positivos para o oitavo ano após implementação do projeto.

Para a implementação parcial do projeto, cuja metade do investimento inicial resultaria em 75% da redução do consumo energético total estimado, os ganhos financeiros positivos foram estimados para à partir do sexto ano do projeto.

Indicou-se também que caso ocorram aumentos no custo da energia o prazo necessário para um retorno positivo da implementação do novo revestimento isolante poderá ser reduzido significativamente.

Em resumo, este projeto de mestrado gerou não somente o aprimoramento do conhecimento técnico-científico necessário para avaliação de materiais refratários para calcinadores de alumina, como também comprovou a validade prática da aplicação do conhecimento teórico pelo aumento da vida útil dos calcinadores Mark VII.

Adicionalmente, a segunda parte deste projeto destacou uma oportunidade importante, associada a uma relativa baixa complexidade técnica para implementação, para reduzir a vulnerabilidade da empresa frente aos constantes aumentos dos custos com energia, resultando em um potencial de aumento da sustentabilidade econômica, ambiental e social dos negócios da Alcoa e das comunidades em que ela opera.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É válido aprofundar o estudo *post-mortem* dos refratários com métodos de microscopia para identificar quais constituintes microestruturais são deteriorados com o uso dos materiais em temperaturas elevadas para que estes sejam identificados já no processo de seleção. Sendo assim, as situações de curta vida útil podem ser completamente evitadas, complementando os ensaios de refratariedade sob carga e módulo de ruptura à quente.

Adicionalmente, o estudo das propriedades termomecânicas nas próprias temperaturas de operação tem importante aplicação prática. Pode-se citar neste caso a erosão em altas temperaturas e em diferentes ângulos de impacto, e a resistência ao choque térmico em diferentes gradientes de temperatura. Para complementar o estudo dos danos sofridos pelos materiais refratários após choque térmico, o efeito da espessura do revestimento também é um assunto a ser abordado, podendo ser focado na medição direta da energia de fratura dos materiais.

Para refinar o estudo do comportamento térmico do calcinador Mark VII, sugere-se estimar na realidade os coeficientes de transferência de calor nos vasos críticos do equipamento e utilizar o método de elementos finitos para considerar os efeitos de borda nos cálculos térmicos.

Para a customização dos coeficientes de transferência de calor, utilizar-se-iam variáveis obtidas em campo e em laboratório para realizar o procedimento inverso de cálculo utilizado neste trabalho. Ao invés de se utilizar valores padronizados de coeficientes de transferência de calor para estimar parâmetros mensuráveis, utilizaria-se os parâmetros medidos na prática, por exemplo as temperaturas externas, coeficientes de condutividade térmica medidos em laboratório e velocidade do ar, para melhor estimar os coeficientes de transferência de calor.

Além destes, é fundamental continuar com a pesquisa de novos materiais refratários de alto desempenho que atendam as necessidades cada vez mais agressivas a que estes materiais são submetidos, como altas

temperaturas, choques térmicos mais frequentes e tempos de vida mais longos associados a um custo benefício melhor, entre outros.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WEER, P.H.. Operating Cost – Issues and Opportunities. In: LIGHT METALS, 2006, San Antonio. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2006. p. 109-114.
- [2] WEER, P.H., McCABE, T., LAVIGNOLLE, A.. Capital Cost: To Be or Not to Be. In: LIGHT METALS, 2007, Orlando. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2007. p. 43-48.
- [3] QINGJIE, Z., QIAOFANG, Y., LIJUAN, Q., QIYUANL, C., ZHOULAN, Y., LINGXIAN, Z.. Fundamental Research on Alumina Production of the Future. In: LIGHT METALS, 2005, San Francisco. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2005. p. 29-32.
- [4] WEER, P.H.. Greenfield Dilemma – Innovation Challenges. In: LIGHT METALS, 2005, San Francisco. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2005. p. 17-22.
- [5] KHOSHNEVISS, D.A., CORREA, L.G., ALVES, J.R., BERNTSEN, H.M., CARVALHO, R.R. Alunorte Expansion 3 – The New Lines Added to Reach 6.3 Million Tons per Year. In: LIGHT METALS, 2011, San Diego. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2011. p. 57-62.
- [6] SHAH, R.P., GARARIA, S.N., SINGH, R.J., Alumina Refinery Brownfield Expansion – The Hindalco Experience. In: LIGHT METALS, 2004, Charlotte. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2004. p. 115-119.
- [7] HENRIKSON, L. The Need for Energy Efficiency in Bayer Refining. In: LIGHT METALS, 2010, Seattle. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2010. p. 173-178.
- [8] SONGQING, G., LIJUAN, Q., ZHONGLIN, Y. Energy Consumption in Bayer Process. In: LIGHT METALS, 2007, Orlando. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2007. p. 55-59.
- [9] WISCHNEWSKI, R., AZEVEDO, C.M., MORAES, E.L.S., MONTEIRO, A.B. Alunorte Global Energy Efficiency. In: LIGHT METALS, 2011, San Diego. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2011. p. 179-184.

- [10] FISH, W.M. Alumina Calcination in the Fluid-Flash Calciner. In: LIGHT METALS, 103., 1974, Dallas. **Proceedings...** Warrendale: TMS/AIME, 1974. p. 673-682.
- [11] HUDSON, L.K. **Alumina Production** – Chapter 8: Calcination, Alcoa Technical Center, 1<sup>st</sup>Edition, Pittsburgh: Alcoa Research Laboratories, 1982, 288 p.
- [12] EDITOR NOTE. Alcoa Saves Energy on the Way to Aluminum with Fluid Flash Calciners. **Engineering and Mining Journal**, v. 175, n. 4, p. 23, 1974.
- [13] HILTUNEN, P. et al. How to Achieve High Availability with Large Calciners and Avoid Unforeseen Downtime. In: LIGHT METALS, 2008, New Orleans. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2008. p. 63-68.
- [14] MISSALA, M. KLETT, C., BLIGH, R.. Design Developments for Fast Ramp-up and Easy Operation of New Large Calciners. In: LIGHT METALS, 2007, Orlando. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2007. p. 79-84.
- [15] FENGER, J. RAAHAUGE, B.E., WIND, C.. Experience with 3 x 4500 tpd Gas Suspension Calciners (GSC) for Queensland Alumina, Australia. In: LIGHT METALS, 2005, San Francisco. **Proceedings...** Warrendale. TMS, 2005. p. 245-249.
- [16] SKELENAR, W.F. **Reverberatory Furnace** – Patent n. US 2,436,124. Applicant: John H. Ehardt. 17 feb.1948.
- [17] LOPES, D.A.A. **Revestimento Refratário para Unidades de Calcinação de Alumina em Leito Fluidizado**: Uma abordagem sistêmica. Universidade Federal de São Carlos, 2005. Dissertação de Mestrado. 136 p.
- [18] ALUMAR. **Projeto de Expansão da Refinaria de Alumina** . Disponível em: <<http://www.alumar.com.br>>. Acessado em: 26 set. 2011.
- [19] INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE. Global Statistics. Disponível em: <[https://stats.world-aluminium.org/iai/stats\\_new/formServer.asp?form=8](https://stats.world-aluminium.org/iai/stats_new/formServer.asp?form=8)>. Acessado em: 18 set. 2011.
- [20] KLETT, C., REEB, B., MISSALA, M., SCHMIDT, H.W.. Methods to Reduce Operating Costs in Circulating Fluidized Bed Calcination. In: LIGHT METALS 2011, San Diego. **Proceedings...** Warrendale: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2011. p. 125-130.

- [21] WIND, S., RAAHAUGE, B.E.. Energy Efficiency in Gas Suspension Calciners. In: LIGHT METALS 2009, San Francisco. **Proceedings...** Warrendale: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2009. p. 235-240.
- [22] YAJI, G.. Latest Energy Saving Technology for Aluminum Melting Furnaces and the Refractory Expectations. **J. Tech. Assoc. Refractories**, Japan. v. 27, n. 1, p. 22-25, 2007.
- [23] TOZAWA, H.. Energy-Saving Needs in Iron and Steel Works and the Expectation for Refractories. **J. Tech. Assoc. Refractories**, Japan. v. 28, n. 1, p. 8-19, 2008.
- [24] UHE BELO MONTE. **Perguntas e Respostas** . Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/obras-e-projetos/belo-monte1>>. Acessado em: 12 mai 2012.
- [25] JEPPSON, G.N. **Calcining-Furnace** – Patent n. US 806,894. 12 dez.1905.
- [26] EDISON, T.A. **Calcining-Furnace** – Patent n. US 827,089. 31 jul.1906.
- [27] OLSEN, G.F., McLEOD, D.L., **Rotary Kiln Linings** – Patent n. US 3,445,099. 20 mai.1969.
- [28] LEE, W.E., VIEIRA, W., ZHANG, S., GHANBARI AHARI, K., SARPOOLAKY, H., PARR, C. Castable Refractory Concretes **Int. Mat. Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.
- [29] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C704: Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature. ASTM International.
- [30] VALENZUELA, F.A.O. et al. Caracterização de Concretos Refratários Projetáveis para o Revestimento de Calcinadores de Alumina. **Cerâmica**, v.54, n. 329, p. 29-37, 2008.
- [31] CARNIGLIA, S.C., BARNA, G.L. Foundations of Refractory Application – Shaft Kiln or Calciner. In: **Handbook of Industrial Refractories Technology**. Edição re-impressa. Westwood. Noyes Publications, 1992. p. 81-82.
- [32] CARNIGLIA, S.C., BARNA, G.L. Principles of Thermal Stability. In: **Handbook of Industrial Refractories Technology**. Edição re-impressa. Westwood. Noyes Publications, 1992. p. 135-188.

- [33] CARNIGLIA, S.C., BARNA, G.L. The Working Refractory Product Line. In: **Handbook of Industrial Refractories Technology**. Edição re-impressa. Westwood. Noyes Publications, 1992. p. 271-306.
- [34] CARNIGLIA, S.C., BARNA, G.L. Introduction. In: **Handbook of Industrial Refractories Technology**. Edição re-impressa. Westwood. Noyes Publications, 1992. p. 1-24.
- [35] LEE, W.E., MOORE, R.E. Evolution of *in Situ* Refractories in the 20<sup>th</sup> Century. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.
- [36] WIEDERHORN, S. Erosion of Castable Refractories. **Refractories Applications**, v. 2, n. 1, p. 2-6, 1997.
- [37] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C71-01a**: Standard Terminology Relating to Refractories, 2001. ASTM International.
- [38] SANTOS, V.A.A. et al. What Affects Erosion Resistance of Refractory Castables? **Refractories Applications and News**, v. 14, n. 6, p. 9-16, 2009.
- [39] SANTOS, V.A.A. **Resistência à Erosão em Concretos Refratários**. Universidade Federal de São Carlos, 2007. Dissertação de Mestrado, 123p.
- [40] GRIFFITH, A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, Series A. v. 221, p. 163-198, 1921.
- [41] HASSELMAN, D.P.H. Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 46, n. 11, p. 535-541, 1963.
- [42] HASSELMAN, D.P.H. Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 52, n. 11, p. 600-604, 1969.
- [43] BRADT, R.C. Fracture of Refractories. In: **Refractories Handbook**. 1<sup>st</sup> Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 2005. p. 11-37.
- [44] BRADT, R.C, HARMUTH, H. The Fracture Resistance of Refractories. **Refractories Worldforum**. v. 3, n. 4, p. 129-135, 2011.
- [45] GARVIE, R.C., HANNINK, R.G., PASCOE, R.T. Ceramic Steel? **Nature** v.258, n.5537, p.703-704, 1975.

- [46] DOS SANTOS, S.F. **Determinação da Energia de Fratura em Materiais Cerâmicos em Altas Temperaturas**. Universidade Federal de São Carlos, 2005. Tese de Doutorado. 187 f.
- [47] GONÇALVES, L.R.G. et al. Aplicação da Ferramenta SWOT para Avaliação das Técnicas de Dano ao Choque Térmico em Materiais Refratários. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 320-324, 2010.
- [48] PEREIRA, A.H.A. et al. Desenvolvimento de um Equipamento para a Caracterização Não-Destrutiva dos Módulos Elásticos de Materiais Cerâmicos. **Cerâmica**, v.56, n. 338, p. 118-122, 2010.
- [49] ALY, F., SEMLER, C.E. Prediction of Refractory Strength Using Nondestructive Sonic Measurements. **Am. Cer. Soc. Bull.**, v.64, n.12, p.1555-1558, 1985.
- [50] COSSOLINO, L.C., PEREIRA, A.H.A. **Módulos Elásticos: Visão Geral e Métodos de Caracterização**. Disponível em: <<http://www.atcp.com.br/>>. Acessado em: 10 ago.2011.
- [51] BARRY CARTER, C., GRANT NORTON, M. Mechanical Testing. In: **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 1<sup>st</sup>Edition. New York: Springer. p. 289-308, 2007.
- [52] KINGERY, W.D. Thermal Properties. In: **Introduction to Ceramics**. 2<sup>nd</sup>Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 583-645, 1960.
- [53] ALLEN, A.W. Heat Transfer Mechanisms in Refractory Materials. **Refractories Applications and News**. Historical Re-print. v. 10, n. 1, p. 27-31, 2005.
- [54] CALLISTER JR. W.D. Thermal Properties. In: **Fundamentals of Materials Science and Engineering**, An interactive e-Text. 5<sup>th</sup>Edition. New York: John Wiley and Sons, 2001. 524 p.
- [55] ESCHNER, A.R., PAPP, G., ROUTSCHKA, G. Materials in Refractory Engineering. In: **Refractory Engineering: Materials, Design, and Construction**. 2<sup>nd</sup>Edition. Dusseldorf: Vulkan-Verlag. p. 3-66, 2004.
- [56] AKIYOSHI, M.M. et al. Impact of Thermal Conductivity on Refractories. **Am. Cer. Soc. Bulletin**, v. 81, n. 3, p. 39-43, 2002.

- [57] AKIYOSHI, M.M. et al. Effect of Alumina Content, Porosity and Temperature on the Thermal Conductivity of Refractories. **Am. Cer. Soc. Bulletin**, v. 82, n. 6, p. 29-33, 2003.
- [58] PALMER, G. Heat Transfer Consideration for Refractory Linings, Part 1. **Refractories Worldforum**. v. 2, n. 2, p. 94-98, 2010.
- [59] PALMER, G., HOWES, T. Heat Transfer Consideration for Refractory Linings with Steel Anchors, Part 2. **Refractories Worldforum**. v. 2, n. 3, p. 97-101, 2010.
- [60] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8894-2: Refractory Materials - Determination of Thermal Conductivity - Part 2: Hot-Wire Method (Parallel)**, 2007.
- [61] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8894-1: Refractory Materials - Determination of Thermal Conductivity - Part 1: Hot-Wire Method (Cross-Array and Resistance Thermometer)**, 2007.
- [62] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1113-2009: Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique)**, 2009. ASTM International.
- [63] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C201-2009: Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories**, 2009. ASTM International.
- [64] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C202-2009: Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractory Brick**, 2009. ASTM International.
- [65] LUTCKE, H., POSINGIS, U. Thermal Calculations. In: **Refractory Engineering: Materials, Design, and Construction**. 2<sup>nd</sup> Edition. Dusseldorf: Vulkan-Verlag. p. 131-178, 2004.
- [66] SUKUL, G., BALARAMAKRISHNA, P.V. Steady State Heat Transfer Design Considerations for Refractory Linings in Process Plants **Refractories Applications and News**, v. 16, n. 5, p. 9-15, 2011.
- [67] BONADIA, P. et al. Refractory Selection for Long-distance Molten-aluminum Delivery. **Am. Ceram. Soc. Bulletin**. v. 85, n. 8, p. 9301-9309, 2006.

- [68] BRAULIO, M.A.L. et al. Manual de Funcionamento Arquivo Comportamento Térmico. **Relatório Técnico de Processo 09/2005**. Alcoa Alumínio S.A. Área de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação. Poços de Caldas, 2005.
- [69] INCROPERA F.P., DeWITT D.P. Troca de Radiação Entre Superfícies. In: **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 559-613.
- [70] HOLMAN J.P. **Transferência de Calor**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1983. 642 p.
- [71] INCROPERA F.P., DeWITT D.P. **Transferência de Calor e de Massa**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 698 p.
- [72] FLORIAN M. et al. Compósitos SiCf /SiC utilizados em sistemas de proteção térmica. **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 280-284, 2005.
- [73] SIEGEL R. HOWELL J.R. **Thermal Radiation Heat Transfer**. 4<sup>th</sup> Edition. New York: Taylor & Francis, 2002. 898 p.
- [74] BRAULIO, M.A.L., MORBIOLI, G.G., MEDEIROS, J., GALLO, J.B., PANDOLFELLI, V.C. Nano-Bonded Wide Temperature Range Designed Refractory Castables. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 95 n. 3, p. 1100–1104, 2012.
- [75] HARVARD BUSINESS SCHOOL PRESS CHAPTERS. **Net Present Value and Internal Rate of Return: Accounting for Time**. Cambridge. Harvard Business School Publishing, 2004. 18p.
- [76] REMER, D.S., NIETO, A.P. A Compendium and Comparison of 25 Project Evaluation Techniques. Part 1: Net Present Value and Rate of Return Methods. **Int. J. Production Economics**. v. 42. p. 79-96, 1995.
- [77] WIESEMANN, W., KUHN, D., RUSTEM, B. Maximizing the Net Present Value of a Project under Uncertainty. **Eur. J. of Operational Research**. v. 202. p. 356-367, 2010.
- [78] POIRIER, J., BOUCHETOU, M.L., COLOMBEL, L., HUBERT, P. Andalusite: An Attractive Raw Material for its Excelent Thermal Shock Resistance. **Refractories Worldforum**. v. 1, n. 1, p. 93-102, 2009.

[79] ABOU-SEKKINA, M.M., ABO-EL-ENEIN, S.A., KHALIL, N.M., SHALMA, O.A. Phase Composition of Bauxite-based Refractory Castables. **Ceramics International**. v. 37, p. 411–418, 2011.