

Secagem de concretos refratários densos – novas estratégias para sua avaliação

(Drying of dense refractory castables – new strategies for its evaluation)

A. P. Luz; M. H. Moreira, T. M. Cunha, V. C. Pandolfelli
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Eng. de Materiais (DEMa)
Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP.
e-mail: analuz@ufscar.br

Resumo

O crescente avanço dos concretos refratários resultou em produtos com otimizado empacotamento e, portanto, desempenho diferenciado em altas temperaturas. No entanto, novos desafios foram identificados, pois um aquecimento muito agressivo pode ocasionar a explosão destes materiais, enquanto que uma programação lenta pode não ser viável do ponto de vista econômico. Atualmente, as curvas de aquecimento aplicadas nas indústrias são baseadas em conhecimentos empíricos, sendo grande o potencial para o uso de uma metodologia fundamentada para se obter um melhor entendimento das transformações que ocorrem nos refratários durante seu primeiro tratamento térmico, assim como estabelecer procedimentos de secagem mais adequados. Este artigo discute as principais transformações físico-químicas que ocorrem durante a secagem e apresenta as vantagens do uso de modelos matemáticos e ferramentas computacionais para a avaliação dos materiais refratários. Verifica-se que o emprego destas novas ferramentas pode permitir uma melhor definição das curvas de aquecimento de refratários avançados, resultando em menor risco de trincamento/explosão e maior rapidez para finalização desta etapa crítica.

Palavras chave: concretos, secagem, porosidade, permeabilidade, modelos matemáticos.

Abstract

Continuous advances of refractory castables technology resulted in products with optimized packing and, therefore, differentiated performance at high temperatures. However, novel challenges were identified, as aggressive heating cycles can lead to the explosion of these materials, whereas slow schedules may not be viable from the economic point of view. Nowadays, the heating curves applied in industries are based on empiric knowledge, and there is a great potential for using fundamental methodology to obtain a better understanding of the phase transformations taking place during the first thermal treatment, as well as establish more suitable drying procedures. This paper discusses the main physical-chemical transformations carried out during drying and presents the benefits of using mathematical models and computational tools for the evaluation of refractory materials. It was verified that the application of such tools might allow a better definition of the heating schedules of advanced refractories, resulting in low spalling/explosion risks and shorter time for accomplishing this critical step.

Keywords: castables, drying, porosity, permeability, mathematical models.

INTRODUÇÃO

Atualmente sabe-se que cerca de 14,6% (37 Mtoe¹) do consumo mundial de energia pode ser atribuído a indústrias que operam em elevadas temperaturas (siderúrgica, cimenteiras, químicas e cerâmicas), nas quais a maior parte desta energia é destinada aos processos de aquecimento, manutenção e ajuste da temperatura dos equipamentos em operação [1]. Desta forma, a crescente preocupação com a redução de gastos energéticos tem levado o setor de cerâmicas refratárias a um grande foco na melhoria do desempenho térmico e mecânico de seus produtos, seja durante o processamento ou uso em alta temperatura.

O contínuo avanço na tecnologia de concretos refratários (os quais são utilizados como revestimento em equipamentos que operam em altas temperaturas) resultou na formulação de produtos avançados, podendo estes serem aplicados a partir de diferentes técnicas de instalação (socagem, vibração, auto-escoamento, bombeamento, projeção, etc.), o que muitas vezes contribui para a automação desta etapa e uma significativa redução do tempo de parada ou manutenção dos processos industriais [2].

No entanto, a partir da otimização do teor de cimento dos concretos [2,3], da elaboração das composições chamadas multifuncionais (as quais podem ser aplicadas por meio de diferentes técnicas, dependendo apenas da quantidade de água adicionada durante sua instalação [4]) e da aplicação dos conceitos de empacotamento de partículas na etapa de projeto dos refratários [5–7], novos desafios foram gerados aos usuários destes produtos monolíticos, visto que as curvas de secagem previamente aplicadas no aquecimento dos concretos convencionais deixaram de ser adequadas para estes novos sistemas. Portanto, a secagem dos concretos refratários avançados passou a ser uma etapa crítica na instalação destes produtos, pois um aquecimento muito agressivo destas estruturas pouco porosas e permeáveis pode levar a degradação da resistência mecânica dos revestimentos, enquanto que uma programação lenta e conservadora pode não ser viável do ponto de vista econômico e energético [2,8].

Secagem dos concretos refratários

Em geral, no início da secagem dos refratários pode-se observar um filme contínuo de líquido que recobre a superfície do meio poroso [9]. O primeiro estágio denomina-se evaporação (Fig. 1a) e envolve a retirada da água presente nas camadas mais próximas à superfície do material de forma adiabática, sendo sua velocidade limitada pelas forças motrizes

¹ Mtoe = Equivalente a milhões de toneladas de petróleo, unidade de medida da energia total utilizada.

do processo (pressão parcial de vapor na atmosfera e temperatura ambiente). Uma vez removido o filme superficial, interfaces sólido/ar são geradas. Para reduzir a formação dessas novas interfaces, a tensão superficial da água leva à formação de meniscos nos espaços entre partículas na tentativa de manter a coesão do filme [10]. Essa condição gera forças de capilaridade capazes de trazer o fluido presente no interior da estrutura para a superfície. O processo persiste enquanto houver equilíbrio entre a quantidade de água que é removida na superfície e aquela que migra do interior da estrutura. Esse equilíbrio faz com que a taxa de secagem permaneça estável durante todo o processo e é conhecido como período de taxa de secagem constante (Fig. 1a) [10].

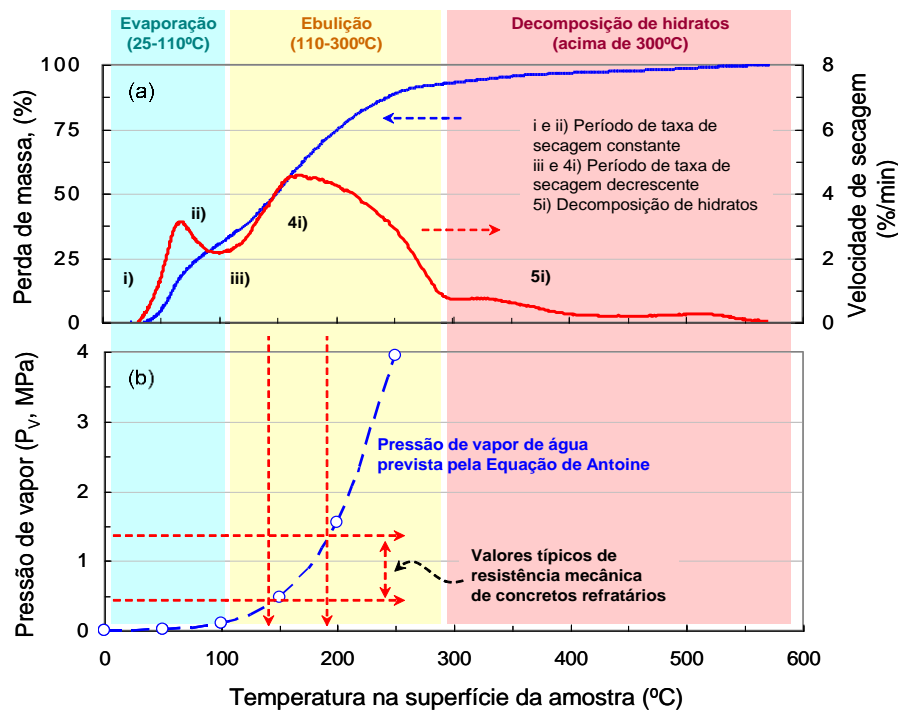


Figura 1 - (a) Estágios de secagem dos concretos refratários. (b) Evolução da pressão de vapor da água em função da temperatura (Eq. de Antoine, Eq. A) e a faixa correspondente de resistência mecânica típica para concretos refratários verdes (medida por compressão diametral) (adaptado de [11,12]).

Porém, como a secagem de concretos não é conduzida em condições estacionárias, a tendência de escape do vapor d'água aumenta quando a temperatura se aproxima de 100°C. Consequentemente, a velocidade de secagem na superfície supera a de migração da água do interior da estrutura levando à formação de uma descontinuidade entre as camadas mais profundas e úmidas do material e sua superfície seca. A partir desse ponto, a transferência de água passa a depender da difusão do vapor através dos poros da estrutura. Essa diminuição gradual na taxa de secagem é conhecida como período de taxa de secagem decrescente (Fig. 1a)

[10–13]. Nesta condição, haverá menor quantidade de água presente entre as partículas sólidas da superfície e, portanto, mais calor pode ser absorvido por elas. Observa-se então uma taxa de aquecimento na superfície maior que a utilizada no ambiente de secagem (nos fornos, por exemplo), na tentativa de re-estabelecer o equilíbrio térmico do sistema (Fig. 2a) [11,12].

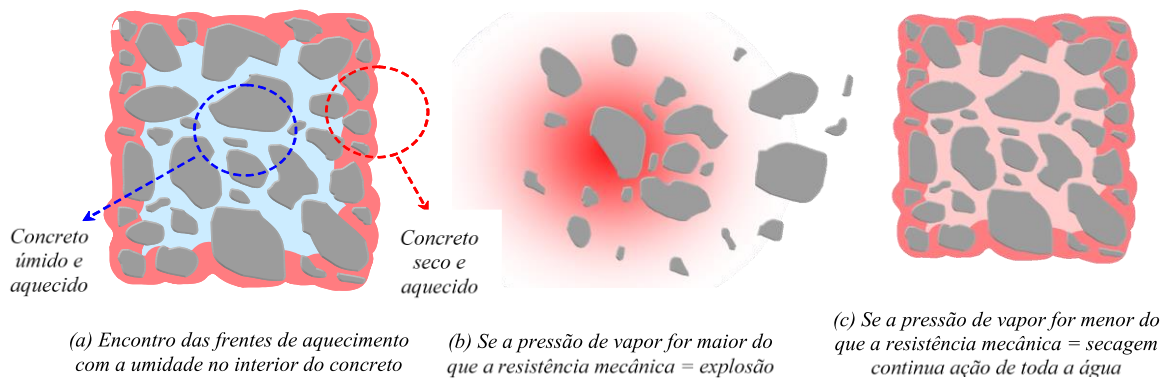


Figura 2 - Pressurização da estrutura de concretos refratários durante a ebulição da água e riscos de explosão [12].

Devido ao maior gradiente térmico existente entre a água e a temperatura do concreto, a taxa de aquecimento da superfície e a velocidade de secagem começam a aumentar novamente. A força motriz para o fluxo de massa para a superfície passa a ser a pressurização do vapor, dando início ao segundo estágio de secagem: a ebulição (Fig. 1). Comparando-se as velocidades de secagem envolvidas nos dois primeiros estágios, a da ebulição é significativamente superior já que não depende das condições do ambiente, e sim da pressão de vapor a uma certa temperatura e da taxa de aquecimento utilizada [10,11]. Esses fatores são os principais responsáveis pelos elevados riscos de explosão durante a secagem dos concretos. Como a formação de vapor pode ocorrer rapidamente, dependendo da taxa de aquecimento utilizada, e se localiza a uma certa profundidade da superfície do material, nem sempre há um balanço favorável entre a quantidade de vapor formada e aquela que é retirada pela superfície. Esse fato, aliado à baixa porosidade das estruturas dos concretos refratários, com canais permeáveis estreitos e tortuosos e à considerável espessura das peças produzidas com esses materiais, torna frequente a formação de acúmulos de vapor pressurizado [2].

A relação de dependência entre temperatura e pressão de vapor para um sistema líquido/vapor confinado em um ambiente fechado ou, de forma aproximada, em uma condição onde a saída do vapor é dificultada, como no caso dos concretos, pode ser descrita pela Lei de Antoine:

$$P_v = \exp\left(\frac{A - B}{T + C}\right) \quad (A)$$

onde P_v é a pressão de vapor d'água (MPa), T é a temperatura (Kelvin) e A , B e C são constantes empíricas adimensionais ($A = 23,224$; $B = 3841,22$; $C = -45,0$) [2,12].

Dependendo da taxa de aquecimento utilizada, da velocidade de formação do vapor, da capacidade da estrutura em liberá-lo para a superfície e da resistência mecânica do concreto, o estágio de ebulição pode chegar a seu fim sem maiores problemas, em geral em temperaturas da ordem de 250-300°C (Fig. 2c). No entanto, é comum que, durante a ebulição, a pressurização do vapor atinja valores da ordem dos limites de resistência mecânica do concreto (Fig. 1b). Essa pressurização é imposta aos concretos de modo similar à compressão isostática, porém de sentido inverso, ou seja, tração triaxial.

Devido à sensibilidade natural dos materiais cerâmicos às forças de tração e à ausência de mecanismos de deformação na faixa de temperatura em que a secagem ocorre, os níveis de tensão necessários para romper o material podem ser facilmente superados pela pressão de vapor, dependendo da taxa de aquecimento. Nesse momento, uma fratura frágil ocorre no material e as partes fraturadas são expelidas com violência pela pressão (Fig. 2b).

Uma vez superado os estágios de evaporação e ebulição, a secagem entra em sua fase final correspondente à decomposição de fases hidratadas dos ligantes hidráulicos utilizados (Fig. 1a). Sinais claros que podem ser utilizados para identificar o fim dessas etapas são a diminuição da velocidade de perda de massa e de aquecimento da superfície e o aumento brusco da temperatura nas camadas mais internas do material [9,11]. Dependendo do tipo (cimento de aluminato de cálcio, aluminas hidratáveis, óxido de magnésio, etc.) e da quantidade de ligante empregada, a decomposição dos hidratos pode ocorrer principalmente na faixa de temperatura entre 200-500°C, sendo esta condição de alto risco para a integridade do revestimento cerâmico, visto que quanto maior a temperatura de geração do vapor, maior pode ser a pressão resultante na microestrutura (conforme previsto pela Eq. A).

NOVAS ESTRATÉGIAS PARA A AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM

A maioria dos fabricantes de produtos refratários ainda insiste no uso de taxas de aquecimento lentas para evitar a explosão, sendo que normalmente tais práticas são baseadas puramente em experiências empíricas. Consequentemente, uma definição mais adequada do

procedimento de secagem para diferentes sistemas de concretos avançados faz-se necessária para os usuários e fabricantes destes materiais.

Modelamento matemático e uso de ferramentas computacionais

Grandes esforços vêm sendo aplicados ao longo dos últimos anos no detalhamento matemático dos processos conjuntos de transferência de massa e calor, visando a elaboração de modelos que possam descrever o comportamento de secagem de concretos [14–18]. Mesmo que vários dos modelos propostos até o momento sejam baseados no estudo de concretos projetados para a área de construção civil (com o objetivo de avaliar possíveis danos a estes materiais durante o aquecimento súbito do revestimento em função de um incêndio [17,19–21]), os mesmos conceitos podem ser aplicados no modelamento de composições refratárias, sendo necessário atentar-se as diferentes condições de contorno e propriedades físico-químicas e térmicas características destes materiais em questão.

Por exemplo, Gong et al. [16,22,23] desenvolveram modelos uni-dimensionais ou em duas-dimensões (baseado em 11 parâmetros de cálculo) para geometrias simples, usando elementos finitos e considerando revestimentos de diferentes espessuras. A partir do modelamento do comportamento de peças de concretos aquecidas em uma de suas faces (Eq. B e C), foi possível estimar os perfis de pressão geradas ao longo destes materiais e concluiu-se que a permeabilidade, taxa de aquecimento, espessura do concreto, temperatura e tempo de patamar usado durante o procedimento de aquecimento afetam, em diferentes intensidades, os valores de pressão de vapor acumulada na microestrutura.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a}{g} \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{a}{g} \frac{\partial P}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{a}{g} \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \frac{\partial W_d}{\partial t} \quad (\text{B})$$

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - C_a \frac{\partial W}{\partial t} = -C_w \frac{a}{g} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial P}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (\text{C})$$

onde, W é o teor de água livre, W_d é água liberada devido a desidratação durante o início do aquecimento, a é a permeabilidade relativa (m/s), g é a aceleração da gravidade (9,806 m/s²), P é a pressão no poro, t é o tempo, x , y e z as coordenadas espaciais, ρ e C são a densidade e o calor específico do concreto, respectivamente, C_a é o calor de evaporação da água livre, C_w é o calor específico da água, k é a condutividade térmica do concreto e T a temperatura.

A adaptação das equações propostas por Gong et al. [22], por exemplo, podem ser utilizados para prever a pressão de vapor gerada nos poros da microestrutura de peças cilíndricas de concretos (aquecidas por todos os lados = ensaio termogravimétrico) em função do tempo, temperatura e em diferentes locais ao longo de sua espessura. As Fig. 3 e 4 ilustram os tipos de dados que podem ser obtidos em simulações efetuadas para prever o comportamento de secagem de concretos aluminosos ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (HA) e contendo ou não um aditivo (MP = Refpac MIPORE 20, Imerys Aluminates) para otimizar a permeabilidade da microestrutura destes refratários. Os cálculos matemáticos aqui apresentados foram efetuados a partir da solução das equações propostas por Gong et al. [22,23] com o uso da plataforma FEniCs (projeto open source mantido por cientistas e desenvolvedores de programas [24]), a qual é utilizada para a solução de equações diferenciais parciais, permitindo a tradução dos modelos científicos em códigos de elementos finitos. Tal ferramenta pode ser utilizada em simples laptops ou até em equipamentos de alto desempenho, sendo baseada na linguagem Python e apresentando extensa documentação e exemplos disponíveis para consulta on-line.

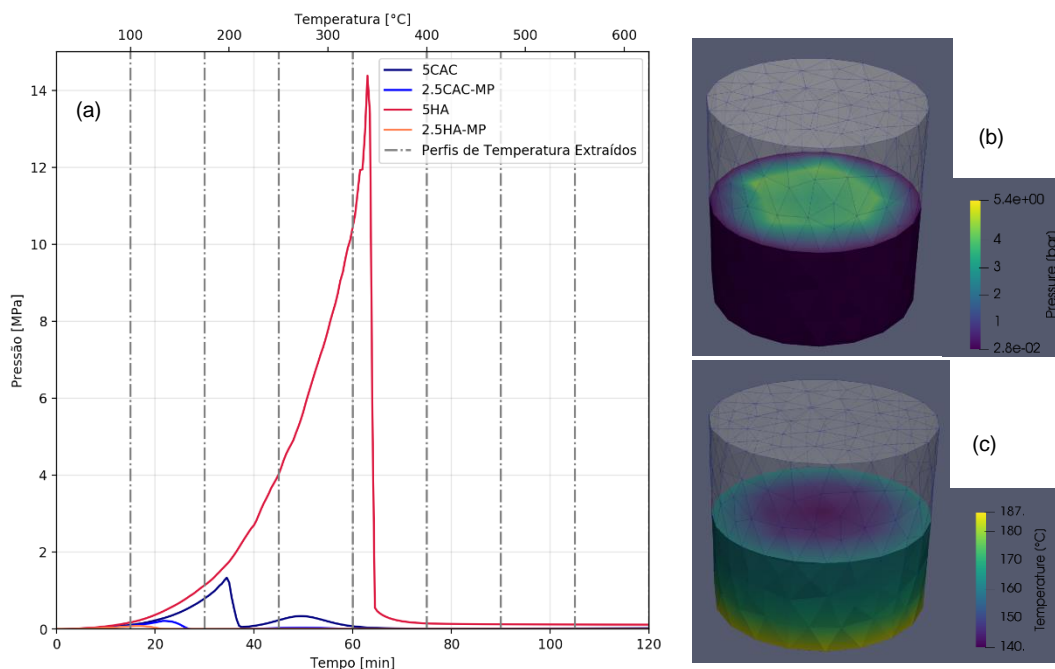


Figura 3 – (a) Curvas obtidas via simulação, representando a evolução da pressão interna em função do tempo e temperatura e gerada em corpos de prova cilíndricos (50 mm x 50 mm) de concretos refratários aluminosos ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (HA) e com ou sem a presença de um aditivo para otimizar a secagem (MP – Refpac MIPORE 20, Imerys Aluminates). (b) e (c) Imagens ilustrando o perfil 3D das amostras quando submetidas a ensaio de explosão (termogravimétrico) usando taxa de aquecimento de 5°C/min.

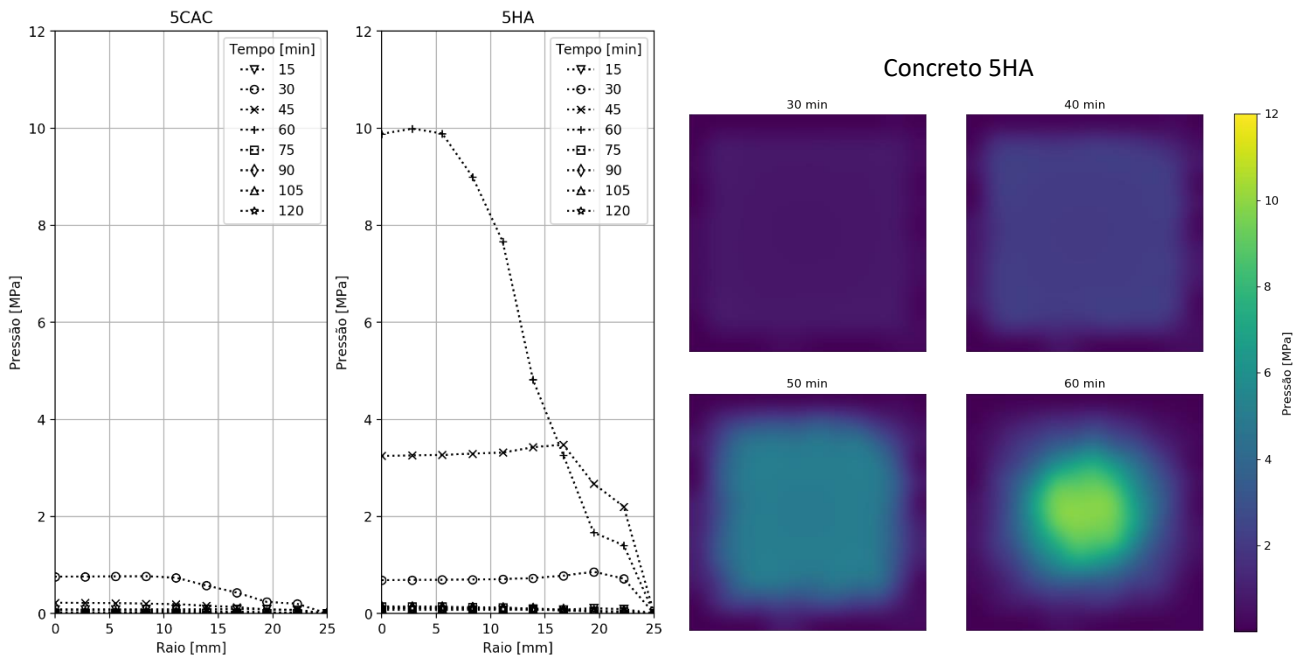


Figura 4 – Variação da pressão de vapor gerada na seção transversal vertical dos corpos de prova (cilindros = 50 mm x 50 mm) dos concretos ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (HA) com a evolução do tempo dos ensaios de explosão. As simulações foram efetuadas considerando taxa de aquecimento de 5°C/min. Nos gráficos a esquerda o centro da amostra = 0 mm, enquanto o raio = 25 mm equivale a superfície do corpo de prova.

A partir destes dados de pressão indicados nas Fig. 3 e 4 e conhecendo-se a resistência mecânica a verde dos refratários, pode-se então estimar a tendência a explosão destes produtos. Como mostrado na Fig. 5, testes experimentais, efetuados com amostras cilíndricas (50 mm x 50 mm) dos concretos obtidos após a cura a 30°C, comprovaram que a elevada pressão prevista (Fig. 3 e 4) foi suficiente para induzir a explosão dos corpos de prova da composição 5HA (concreto aluminoso ligado com 5%-p de alumina hidratável) quando estes foram aquecidos a uma taxa de 5°C/min.

Além disso, a solução de tais modelos via elementos finitos e o uso conjunto de ferramentas computacionais que permitam o controle iterativo dos dados utilizados nos cálculos (p.e. controladores integrados aos programas usados nas simulações), são alternativas interessantes e promissoras para a determinação de curvas otimizadas de aquecimento para os concretos avançados [15].

Portanto, esta metodologia fundamentada (modelos matemáticos + ferramentas computacionais + coleta/escolha de dados precisos para as condições de contorno e propriedades físico-química-térmica dos concretos refratários) tem grande potencial para

permitir aos fabricantes e usuários de refratários em obter um melhor entendimento das complexas transformações que ocorrem na microestrutura destes materiais durante seu primeiro tratamento térmico, assim como no estabelecimento de procedimentos de secagem mais adequados do que os atualmente em uso, para diferentes tipos de sistemas de revestimentos de diversos equipamentos industriais.

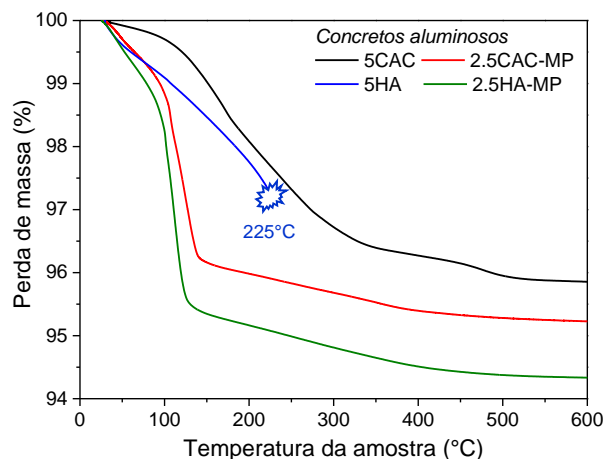


Figura 5 – Resultados experimentais de testes termogravimétricos de amostras cilíndricas (50 mm x 50 mm) dos concretos aluminosos ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (HA) e contendo ou não um aditivo para otimizar a permeabilidade de microestrutura (MP = Refpac MIPORE 20). Todas as amostras avaliadas foram obtidas após cura a 30°C/24h e aquecidas com taxa de aquecimento de 5°C/min.

CONCLUSÕES

Sabendo-se da crescente tendência e necessidade de diversos setores industriais em se reduzir o consumo energético associado a processos que operam em altas temperaturas, a etapa de secagem/pré-aquecimento dos equipamentos revestidos com refratários é uma das operações que mais chamam atenção neste sentido, pois esta envolve normalmente o uso de lentas taxas de aquecimento para evitar a explosão ou danos a tais materiais. Apesar de atualmente o estabelecimento do procedimento de aquecimento dos refratários em diversas indústrias seja baseado puramente em experiências empíricas, este trabalho ilustra o grande potencial do uso de modelos matemáticos e ferramentas computacionais para se melhor entender o comportamento de secagem dos refratários e, assim, prever qual o perfil de pressão e temperatura ao longo da espessura do revestimento. Ao correlacionar os dados de pressão previstos nas simulações com os valores de resistência mecânica dos refratários, será possível estabelecer quais as condições adequadas de aquecimento que podem ser aplicadas a estes

materiais sem se correr o risco da geração de danos no revestimento. Destaca-se também a importância da coleta/escolha de dados precisos para serem usados como condições de contorno e propriedades físico-química-térmica dos concretos refratários, os quais são informações requeridas pelos modelos matemáticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o auxílio e apoio do Prof. Dr. Roberto Ausas (ICMC, Universidade de São Paulo – Campus São Carlos), o fornecimento das matérias-primas utilizadas neste trabalho (Almatis e Imerys Aluminates) e os recursos financeiros (Imerys Aluminates) que possibilitam o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] Brasil, Balanço energético nacional - Ano Base 2016, 2017.
- [2] A.P. Luz, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, *Refract. Castable Eng.*, 1st Ed., Goller Verlag, Germany, Baden-Baden, 2015: pp. 317–418.
- [3] W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari-Ahari, H. Sarpooolaky, C. Parr, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 145–167.
- [4] M.D.M. Innocentini, A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica*. 47 (2001) 34–39.
- [5] B. Myhre, A.M. Hundere, in: *Proc. XXV ALAFAR Congr.*, San Carlos de Bariloche, Argentina, 1996: pp. 1–4.
- [6] D.R. Dinger, J.E. Funk, *InterCeram Int. Ceram. Rev.* 41 (1992) 95–97.
- [7] R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 34 (2008) 173–180.
- [8] R.E. Moore, J.D. Smith, W.L. Headrick Jr., T.P. Sander, in: *Proc. 32nd Annu. Symp. Refract.*, Saint Louis, USA, 1996: p. 26.
- [9] R.B. Keey, in: *Introd. to Ind. Dry. Oper.*, 1st Ed., Pergamon Press Ltd., Londres, UK, 1978: pp. 15–50.
- [10] G.W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 03-14.
- [11] M.D.M. Innocentini, F.A. Cardoso, M.M. Akyioshi, V.C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1146–1148.
- [12] R. Salomão, *Fibras poliméricas e a secagem de concretos refratários*, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005, pp. 1-120.
- [13] M.D.M. Innocentini, A.R. Studart, M.M. Akyioshi, A.E.M. Paiva, L.R.M. Bitterncourt, V.C. Pandolfelli, *Refract. Appl. News.* 7 (2002) 17–20.
- [14] K. Fey, I. Riehl, R. Wulf, U. Gross, *Int. J. Therm. Sci.* 100 (2016) 108–125.

- [15] K. Fey, I. Riehl, R. Wulf, U. Gross, *Int. J. Therm. Sci.* 113 (2017) 1–9.
- [16] Z. Gong, A.S. Mujumdar, *Int. J. Heat Mass Transf.* 38 (1994) 1297–1303.
- [17] Z.P. Bazant, J.C. Chern, W. Thonguthai, *Nucl. Eng. Des.* 68 (1981) 61–70.
- [18] M. Beneš, R. Štefan, *Int. J. Heat Mass Transf.* 85 (2015) 110–134.
- [19] Z.P. Bazant, M. Jirásek, *Creep and hygrothermal effects in concrete structures*, 1st Ed., Springer, GX Dordrecht, 2018, pp. 210-400.
- [20] D. Gawin, F. Pesavento, B.A. Schrefler, *Int. J. Solids Struct.* 48 (2011) 1945–1961.
- [21] M. Beneš, P. Mayer, *J. Comput. Appl. Math.* 218 (2008) 12–20.
- [22] Z.-X. Gong, A.S. Mujumdar, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1649–1658.
- [23] Z.-X. Gong, A.S. Mujumdar, *Dry. Technol.* 25 (2007) 1917–1925.
- [24] T. Dupont, J. Hoffman, J. Jansson, C. Johnson, R.C. Kirby, M. Knepley, M. Larson, A. Logg, R. Scott, *FEniCs Project version 2018.1.0*, (2019). <https://fenicsproject.org> (accessed February 4, 2019).