

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

**“Redução do Teor de Fósforo dos Aços em Convertedores LD Através de Adição
de Briquete”**

Autor: Filipe Bueno Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Co-orientador: Dr. Sérgio Luiz Souza Costa

Fevereiro – 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

Filipe Bueno Carvalho

“Redução do Teor de Fósforo dos Aços em Convertedores LD Através de Adição de Briquete”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Co-orientador: Dr. Sérgio Luiz Souza Costa

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2012

Dedicatória:

Aos meus pais, Carmem Cássia Bueno Carvalho e José Coeli Carvalho, pelos ensinamentos e exemplo de vida, princípios que contribuíram com o meu crescimento pessoal.

Ao meu irmão Hugo Bueno Carvalho, pelo apoio durante a realização desse trabalho.

A minha noiva Ellen Assis Paiva, pelo incentivo, paciência e compreensão durante a minha ausência nos momentos de dedicação a esse trabalho.

Agradecimentos

A DEUS, pela serenidade e paciência oferecida a mim, para conclusão desse trabalho.

Ao professor e orientador Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro, pelas sugestões e críticas durante a realização desse trabalho.

Ao Dr. Sérgio Luiz Souza Costa, pelo incentivo e orientações diversas ao longo da execução do trabalho.

Ao departamento e secretaria do curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas pelos recursos disponíveis para o desenvolvimento do trabalho.

A SOLVI Insumos, na pessoa de seu diretor Frederico Pinheiro da Silveira, empresa que incentiva a pesquisa e o desenvolvimento, por ter abraçado e oferecido toda a infraestrutura necessária para realização desse trabalho.

Ao Eng. Weber de Brito Martins, pelo auxílio e acompanhamento das corridas experimentais. Ao químico industrial Gilberto Sette Bicalho, ao supervisor Genilson Brandão Amaral e analista química Fernanda Rezende Trindade, pelo auxílio na produção e análise química dos briquetes.

Ao Eng. Douglas Vinícius Ferreira de Castro, pela oportunidade de realizar os testes em escala industrial.

Ao meu tio, Antônio Nazareno Bueno, por toda preocupação, incentivo e apoio durante a realização desse trabalho.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e incentivaram.

E a todos que, de alguma forma contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE NOTAÇÕES	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS	2
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 – Aspectos Termodinâmicos da Desfosforação.....	3
3.2 – Pré-tratamento do gusa líquido.....	7
3.3– Formação de escória – abordagem catiônica.....	13
3.4 – Desfosforação no LD.....	16
3.4.1 – Influência da Temperatura na Desfosforação no LD	21
3.4.2 – Influência da Basicidade e FeO na Desfosforação no LD.....	22
4 – METODOLOGIA.....	32
4.1 - Equipamento Utilizado.....	32
4.2 - Materiais Utilizados	32
4.2.1 – Briquete de escória de FeSi	32
4.2.2 – Briquete de Carepa	33
4.3 – Metodologia Experimental	35
4.3.1 – Coleta dos dados.....	35
4.3.2 – Ajuste da Basicidade da Escória.....	36
4.3.3 – Balanço de Massa Simplificado do Convertedor LD	36
4.3.4 – Análise Química do Teor de Cal Livre.....	48
4.3.5 – Detecção do Teor de Silício da Escória de FeSi.....	52
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 – Caracterizações do Processo Produtivo da Usina.....	57
5.1.1 – Parâmetros de Controle na Experiência	57
5.1.2 – Resultados da Análise Química de Cal Livre por Via Úmida.....	58
5.1.3 – Partição de Fósforo.....	59
5.1.3.1 – Influência da Basicidade na Partição de Fósforo	60
5.1.3.2 – Influência da Temperatura na Partição de fósforo	61

5.1.3.3 – Influência do teor de MgO da escória na Partição de Fósforo	62
5.2 – Condições para realização das corridas experimentais.....	63
5.3 – Caracterizações do Processo Produtivo da 1º Série Experimental.....	63
5.3.1 – Parâmetros de Controle na Experiência	63
5.3.2 – Resultado da Análise da Escória de FeSi Briquetada.....	64
5.3.3 – Resultados da Análise Química de Cal Livre por Via Úmida.....	64
5.3.4 – Adição de carepa briquetada	66
5.3.5 – Partição de Fósforo.....	66
5.3.5.1 - Influência da Basicidade na Partição de Fósforo	67
5.3.5.2 - Influência da Temperatura na Partição de Fósforo	68
5.3.5.3 - Influência do Teor de MgO na Partição de Fósforo.....	68
5.3.5.4 - Influência do Briquete de Carepa na Partição de Fósforo.....	69
5.3.6 – Influência da Carepa Briquetada no Teor de FeO da Escória	71
5.3.7 – Tempo de Sopro	71
5.3.8 – Comentários Gerais dos Resultados da Experiência	72
6 – CONCLUSÕES	75
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
APÊNDICE I.....	81

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3. 1 - Fluxograma esquemático do pré-tratamento do gusa da Kakogawa Works (Soejima et alii, 1987).	7
Figura 3. 2 - Relação entre $(\text{CaO}) / (\text{SiO}_2)$ e $(\text{P}_2\text{O}_5) / [\text{P}]$ no gusa (Genma et alii, 1986). 8	8
Figura 3. 3 - Mudança da temperatura do gusa durante o pré-tratamento (Suitoh et alii, 1987).	10
Figura 3. 4 - Fluxo esquemático da estação de pré-tratamento do ferro gusa (Pak et alii, 1994).	10
Figura 3. 5 - Variação do $[\text{P}]$ utilizando durante a desfosforação do gusa utilizando diferentes composições de pó de sínter (Pak et alii, 1994).	11
Figura 3. 6 – Seqüência de oxidação no convertedor LD (Husken et alii, 2011).	16
Figura 3. 7 - Evolução da composição da escória e temperatura do banho com o tempo (Dogan, 2009).	18
Figura 3. 8 – Evolução da composição química e temperatura do metal e escória e a velocidade de descarburização (Campos, 1980).	19
Figura 3. 9 - Mecanismo de reação de CaO sólido com escória $\text{FeOx-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ a 1573 K (Hamano et alii, 2006).	20
Figura 3. 10 – Efeito da temperatura sobre o teor final do fósforo em convertedores LD (Campos, 1980).	21
Figura 3.11 – Variação do fósforo do gusa durante a desfosforação (Hino et alii, 2005).	22
Figura 3. 12– Influência da basicidade no teor final do fósforo com a utilização das duas práticas de formação de escória (Antlinger et alii, S/D).	23
Figura 3. 13 - Vantagens da utilização da nova escória no processo de desfosforação . 24	24
Figura 3. 14 - Efeito da basicidade na desfosforação com a primeira escória (Tian et alii, 2009).	25
Figura 3. 15 - Efeito da basicidade na desfosforação com a segunda escória (Tian et alii, 2009).	26
Figura 3. 16- Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ (Ogasawara et alii, 2011).	27
Figura 3. 17 - Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ (Ogasawara et alii, 2011).	28

Figura 3. 18 - Partição de fósforo no convertedor LD para varias condições de refino (Hushen et alii, 2011).	29
Figura 3. 19 - Influência da basicidade e o teor de FeO da escória na partição do fósforo (Husken et alii, 2011)	29
Figura 3. 20 - Influência do FeO na fluidez da escória. (Husken et alii, 2011).	30
Figura 3. 21 - Influência do teor de MgO na saturação da escória (Husken et alii, 2011).	31
Figura 4. 1 - Escória de FeSi briquetada.	33
Figura 4. 2 - Carepa briquetada.	34
Figura 4. 3- Big Bag com briquetes prontos para aplicação.....	34
Figura 4. 4 - Peso de sílica que falta em função do peso de escória de FeSi briquetada.	43
Figura 4. 5 - Adição de escória FeSi briquetada em função do teor de Si do gusa.	44
Figura 4. 6- Adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício para teores de fósforo maior ou igual a 0,20%.	46
Figura 4. 7 – Adições de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício para teores de fósforo menor que 0,20%.	48
Figura 4. 8 – Amostra de escória final de sopro.....	49
Figura 4. 9 – Moinho de disco utilizado para preparação da amostra.	49
Figura 4. 10 – Amostra de escória de final de sopro pulverizada.	50
Figura 4. 11 – Amostra de escória final preparada para início da análise de cal livre por via úmida.	50
Figura 4. 12 – Eudiômetro.....	54
Figura 5. 1 - Adições de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício do gusa.	59
Figura 5. 2 - Influência da basicidade na partição de fósforo.....	60
Figura 5. 3 - Influência da temperatura na partição de fósforo.	61
Figura 5. 4 - Influência do teor médio de MgO da escória na partição de fósforo.....	62
Figura 5. 5 – Adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício do gusa.	66
Figura 5. 6- Influência na basicidade na partição de fósforo.....	67
Figura 5. 7 - Influência da temperatura na partição de fósforo.	68
Figura 5. 8 - Influência do teor de MgO na partição de fósforo.....	69
Figura 5. 9 - Influência do briquete de carepa na partição de fósforo.....	70

Figura 5. 10 - Influência da carepa briquetada na redução do teor de carbono fim de sopro.	70
Figura 5. 11 - Influência da adição da carepa briquetada no teor de FeO da escória.....	71
Figura 5. 12 - Tempo médio de tratamento do gusa no LD antes e após a experiência.	72

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela III. 1 - Composição dos fluxantes utilizados na dessiliciação e desfosforação – Kakogawa Works (Genma et alii, 1986)	8
Tabela III. 2 - Composição do fluxante utilizado na desfosforação e dessiliciação – Mizushima Works (Suitoh, 1987).	9
Tabela III. 3 - Composição de fluxantes utilizados na desfosforação do gusa (Pak et alii, 1994).....	11
Tabela IV. 1 - Composição química do briquete de escória de FeSi utilizado no trabalho.	33
Tabela IV. 2 - Peso da sílica em função do teor de silício do gusa.	37
Tabela IV. 3 - Relação do peso da cal total e peso de MgO presente na cal dolomítica para fósforo maior ou igual a 0,20%.	38
Tabela IV. 4 - Relação do peso da cal total e peso de MgO presente na cal dolomítica para fósforo menor que 0,20%.	39
Tabela IV. 5 - Peso de escória em função do teor de silício do gusa quando o fósforo for maior do que 0,20%.	40
Tabela IV. 6 - Peso de escória em função do teor de silício do gusa quando o fósforo for menor do que 0,20%.	40
Tabela IV. 7 - Peso da sílica que falta para atingir o volume de escória determinado em função do teor de silício do gusa.	42
Tabela IV. 8 - Quantidade de escória de FeSi 75 a ser adicionada para manter o teor de Si em 0,7%.	43
Tabela IV. 9 - Peso de CaOMgO em função do teor de silício quando o fósforo for maior que 0,20% no gusa.	45
Tabela IV. 10 - Peso de CaO em função do teor de silício quando o fósforo for maior ou igual que 0,20% no gusa.	46
Tabela IV. 11 - Peso de CaOMgO em função do teor de silício quando o fósforo for menor que 0,20% no gusa.	47
Tabela IV. 12 - Peso de CaO em função do teor de silício quando o fósforo for menor do que 0,20% no gusa.	47

Tabela V. 1 – Média geral e desvio padrão dos parâmetros de acordo com a prática padrão utilizada pela usina.	57
Tabela V. 2– Resultados da análise de cal livre dos dados coletados na usina.	58
Tabela V. 3 – Média e desvio padrão dos parâmetros avaliados na experiência.	64
Tabela V. 4 - Composição química da escória de FeSi briquetada.	64
Tabela V. 5 – Resultados de análise de cal livre da escória.	65
Tabela V. 6 – Resultado da melhor e pior corrida experimental.	73
Tabela V. 7 - Comparação entre os resultados experimentais e os dados dos autores referenciados.....	74

LISTA DE NOTAÇÕES

a	atividade
h	atividade henriana
h_p	atividade henriana do fósforo
h_o	atividade henriana do oxigênio
$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]}$	partição de fósforo
k_{eq}	constante de equilíbrio
P_{O_2}	pressão parcial de oxigênio (atm)
P_{CO}	pressão parcial de CO (atm)
R	constante dos gases (cal/mol*K)
T	temperatura (K)
ΔG°	variação da energia livre de Gibbs padrão (cal/mol)
ΔG	variação da energia livre de Gibbs (cal/mol)
()	componente na fase escória
[]	componente na fase metal
γ	coeficiente de atividade

RESUMO

O teor de fósforo nos minérios de ferro vem aumentando consideravelmente e isso dificulta a produção de aços com rigorosos requisitos de qualidades. Para atender a exigência de aços com baixos teores de fósforo no LD, foi desenvolvido uma metodologia de desfosforação do aço por meio da adição de briquete de carepa e nas corridas em que o teor de silício do gusa foi inferior a 0,5%, adição de escória de ferro-silício (FeSi) briquetada.

Foram coletados dados de corridas produzidas de acordo com a prática padrão da usina e realizado amostragens de escória de fim de sopro, para avaliação, por meio de análise química, via úmida, o teor de cal livre. A adição da carepa briquetada foi realizada em função do resultado de análise de teor de cal livre. A experiência foi dividida em duas etapas, sendo que parte das corridas foram fabricadas somente com o ajuste do teor de silício do gusa e as demais, além do ajuste silício do gusa, com adição da carepa briquetada em torno de 50% do tempo de sopro.

Os resultados preliminares mostraram que a utilização desse método possibilitou melhorar a partição de fósforo em torno de 20% e uma redução do tempo de sopro em 15%, cerca de dois minutos. Além disso, obteve-se uma formação de escória mais rápida e com pequenas frações de cristais, reduzindo a projeções de aço durante o sopro e formação de cascão de boca e na lança durante o sopro. Foram obtidos ganhos ambientais, tendo em vista que, no desenvolvimento desse trabalho, foram utilizados dois passivos ambientais (carepa e escória FeSi) e, além disso, houve uma redução no consumo de fundentes em aproximadamente 12kg/t de aço.

ABSTRACT

The text of match in iron ores comes considerably increasing and this makes it difficult the steel production with rigorous requirements of qualities. To attend the demand for steels with low phosphorus content in the LD, a methodology of desphosphorization of the steel by means of the briquet addition was developed of iron and in the races where the silicon content of pig iron was inferior 0.5%, iron-silicon briquetted slag (FeSi) addition.

There had been collected given of produced races in accordance with the practical standard of the plant and carried through slag samplings of blow end, for evaluation, by means of chemical analysis of the free content lime. The addition briquettes of iron were carried through in function of the result of free content lime analysis. The experience was divided in two stages, being that it has left of the races had been manufactured only with the adjustment of the silicon content of pig iron and excessively, beyond the adjustment silicon of pig iron, with addition of briquetted iron around 50% of the blow time.

The preliminary results had shown that the use of this method made possible to improve the partition of phosphorus around 20% and a reduction of the time of blow in 15%, about two minutes. Moreover, a formation of faster slag was gotten and with better characteristic of fluidity, reducing the steel projections during the blow and skull formation and in the splashes during the blow. One still promoted profit ambient, in view of that, in the development of this work two ambient liabilities (iron and FeSi slag) and had been used, moreover, it approximately had a reduction in the consumption of flux material around 12kg/t of steel.

1 – INTRODUÇÃO

O teor de impurezas no minério de ferro vem aumentando sistematicamente, assim como e a exigência de fabricação de aços com requisitos de qualidade cada vez mais rigorosos em relação aos teores de residuais (S, P, N e H). Além disso, a necessidade de redução dos custos no processo de fabricação do aço é um desafio que tem se intensificado nos últimos anos. Dessa forma, existe a necessidade de desenvolver métodos eficientes para desfosforação em convertedores LD, uma vez que essa alternativa não impacta na produtividade do processo de fabricação de aço.

Devido ao ambiente oxidado, as reações de desfosforação no convertedor LD são favorecidas. Contudo, o composto formado (P_2O_5) é muito instável e pode reverter facilmente para o banho metálico nas etapas posteriores do processamento. Para evitar tal reversão é necessária a formação de uma escória rica em CaO que apresente, ao mesmo tempo, pequena quantidade de precipitados sólidos para que sua interação com o aço seja maximizada. A determinação da composição ideal de escória que apresente simultaneamente elevada atividade de CaO e máxima fração de fase líquida é o grande desafio para uma redução de fósforo eficaz no LD.

Dessa forma, há a necessidade de estudar os parâmetros que influenciam a reação de desfosforação, tais como: basicidade, temperatura e teor de MgO da escória e identificar os efeitos de cada uma dessas variáveis na partição de fósforo.

Diante da necessidade de melhorar a qualidade dos aços, foi desenvolvido um método de desfosforar em convertedor LD, através do controle do teor de cal livre, basicidade, temperatura e teor de MgO da escória. O controle do teor de cal livre promove uma melhor dissolução da cal, mantendo a escória líquida o maior tempo possível, o que melhora significativamente a interação da escória com o banho metálico e conseqüentemente a taxa de desfosforação.

2 – OBJETIVOS

2.1 - Geral

Desenvolver um método de desfosforação em convertedor LD, por meio da adição de briquetes de escória de FeSi e de carepa.

2.2 - Específicos

- Ajustar o teor de cal livre;
- Avaliar as influencias da basicidade, temperatura e teor de MgO da escória na partição de fósforo;
- Promover a redução do consumo de fundentes;
- Aumentar a produtividade do convertedor LD.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Aspectos Termodinâmicos da Desfosforação

De acordo com Kozhevnikov (1960), Hino et alii (2005) o processo de desfosforação do gusa ocorre na interface metal-escória e baseia-se na oxidação do fósforo e fixação simultânea do oxido resultante em um composto do tipo $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$.

Segundo Kozhevnikov (1960) a oxidação ocorre preferencialmente na interface devido o alto potencial de oxidação da escória quando comparado com o oxigênio dissolvido no banho.

Através de uma análise termodinâmica, utilizando dados fornecidos por Carvalho et alii (1977), pode-se observar a oxidação do fósforo:



$$\Delta G^\circ = -163244 + 138,63T \quad (3.2)$$

Onde:

ΔG° = Variação da energia livre de Gibbs padrão (cal/mol)

No equilíbrio tem-se que:

$$-163244 + 138,63T = -RTL \ln \frac{a_{P_2O_5}}{(\gamma_P)^2 (\gamma_O)^5} \quad (3.3)$$

Onde:

T= Temperatura (K);

R= Constante dos Gases ((cal/mol*K);

$a_{P_2O_5}$ = Atividade do pentóxido de fósforo;

γ_P = Coeficiente de atividade do fósforo;

γ_o = Coeficiente de atividade do oxigênio;

Resolvendo a equação (3.3), para uma temperatura de 1330°C (temperatura no interior do carro torpedo) e considerando γ_P e γ_O iguais a 1, tem-se:

$$K_{eq.} = \frac{a_{P_2O_5}}{(\gamma_P)^2(\gamma_O)^5} = 9,08 \times 10^{-9} \quad (3.4)$$

Onde:

$K_{eq.}$ = Constante de equilíbrio.

Sendo que os valores de h_P e h_O no gusa normalmente são inferiores a 1, então a atividade de P_2O_5 deve ser muito baixa para que ocorra a desfosforação. Assim o abaixamento da atividade do composto P_2O_5 é realizado pela formação de compostos estáveis do tipo $3CaO.P_2O_5$ ou outros.

Quando se utiliza CaO como agente desfosforante, a equação de desfosforação terá o seguinte aspecto:



$$\Delta G^\circ = -499190 + 154,16T \quad (3.6)$$

Para calcular a energia livre (ΔG), através da equação de desfosforação (3.5), tem-se que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.6) na (3.7) e fazendo as seguintes considerações:

$$a_{3CaO.P_2O_5} \cong 1;$$

$$a_{CaO} \cong 1;$$

$$h_P \cong \%P = 0,10.$$

Tem-se que:

$$\Delta G = -499190 + 154,16T + RTLn \frac{a_{3CaO.P_2O_5}}{(a_{CaO})^3 (h_p)^2 (P_{O_2})^{\frac{5}{2}}} \quad (3.8)$$

então:

$$\Delta G = -239035 - \frac{5}{2} RTLn P_{O_2} \quad (3.9)$$

O potencial de oxigênio demonstrado na equação (3.8), segundo Campolino (1994) e Lanza (1996), pode ser avaliado por dois métodos que são apresentados pelas equações a seguir:



O gusa sendo saturado em carbono pode-se fazer à avaliação do potencial de oxigênio pela equação (3.10), da seguinte forma:

$$\Delta G^\circ = 26840 - 20,85T = -RTLn \frac{P_{CO}}{a_c (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (3.12)$$

Na saturação e em ambientes abertos:

$$a_c = 1;$$

$$P_{CO} = 1.$$

$$RTLn P_{O_2} = -53680 - 41,70T \quad (3.13)$$

Substituindo a equação (3.13) na (3.9), a temperatura de 1330°C, tem-se que:

$$\Delta G = 62277,75 \text{ cal/mol.}$$

Sendo o $\Delta G > 0$, indica que termodinamicamente a desfosforação não ocorre em ambiente redutor como o que se encontra no alto-forno.

Quando o potencial de oxigênio é determinado pela equação (3.11), onde o ambiente é saturado em oxigênio, tem-se que:

$$\Delta G^\circ = -113800 + 23,64T = -RTLn \frac{(a_{FeO})^2}{(a_{Fe})^2 (P_{O_2})} \quad (3.14)$$

Assumindo que:

$$a_{Fe} = 1;$$

$$a_{FeO} = 1.$$

Assim,

$$RTLnP_{O_2} = -113800 + 23,64T \quad (3.15)$$

Substituindo a equação (3.15) na (3.9), a temperatura de 1330°C, tem-se:

$$\Delta G = -49272,30 \text{ cal/mol.}$$

Sendo o $\Delta G < 0$, indica a possibilidade de ocorrer à reação de desfosforação em ambientes saturados de oxigênio.

Portanto, têm-se duas alternativas para a remoção do fósforo: no gusa, criando artificialmente um ambiente oxidante por meio de adições de carepa e no convertedor LD onde o ambiente é fortemente oxidante.

3.2 – Pré-tratamento do gusa líquido

O pré-tratamento do gusa consiste na remoção do silício, enxofre e fósforo. Durante este processo o silício e o enxofre são facilmente removidos. Entretanto, a remoção do fósforo requer maior atenção e controle para se obter sucesso.

Segundo Soejima et alii (1987) em janeiro de 1985 a Kakogawa Works da Kobe Steel, implantou o processo de pré-tratamento do gusa em carro torpedo, onde é adicionado óxido de ferro e cal para realizar os tratamentos de dessiliciação, desfosforação e dessulfuração. A figura 3.1 mostra o “lay-out” da planta de pré-tratamento do gusa da Kakogawa Works. Os fundentes utilizados podem ser observados na tabela III.1 a seguir.

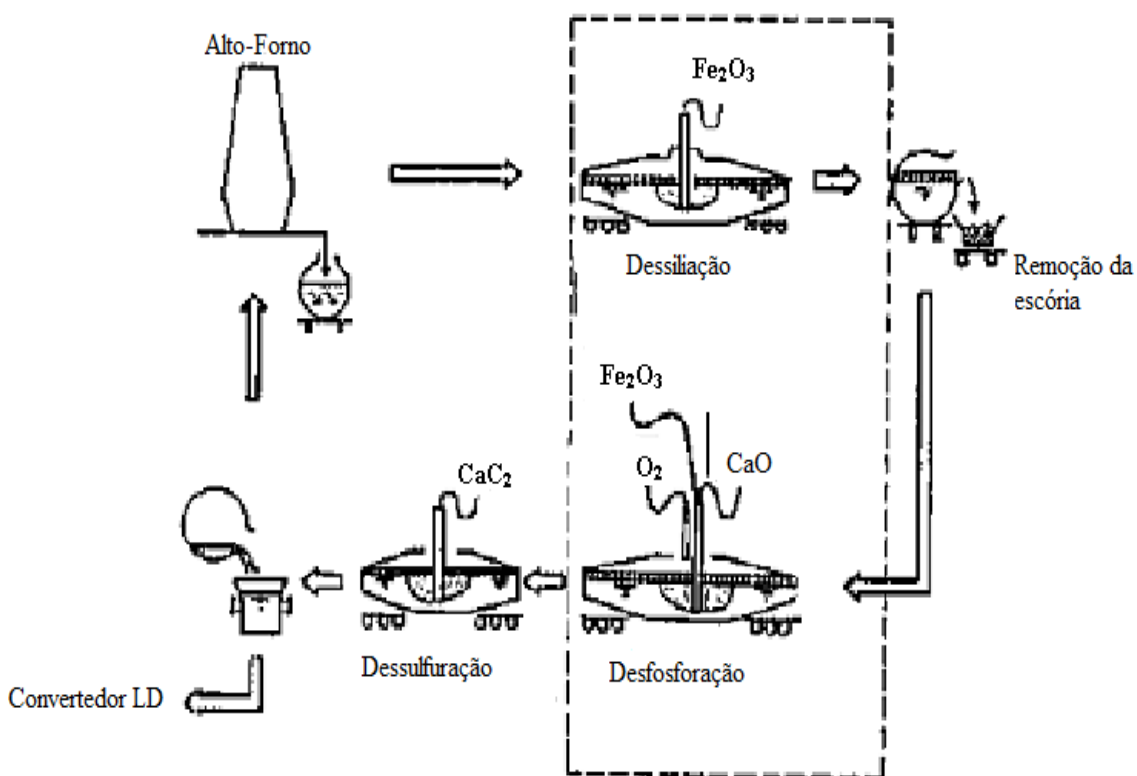


Figura 3. 1 - Fluxograma esquemático do pré-tratamento do gusa da Kakogawa Works (Soejima et alii, 1987).

No primeiro momento é realizado o tratamento de dessiliciação. Após este tratamento, a escória gerada é retirada e então se inicia o processo de desfosforação utilizando uma mistura de CaO-CaF₂ e óxido de ferro e a dessulfuração é realizada através da cal, quando esta é insuficiente uma pequena quantidade de carboneto de cálcio é injetado.

Tabela III. 1 – Composição química dos fundentes em percentuais utilizados na dessiliciação e desfosforação – Kakogawa Works (Genma et alii, 1986)

Tratamento	(%) Fe ₂ O ₃	(%) FeO	(%) CaO	(%) CaF ₂	(%) SiO ₂
Dessiliciação	71.4	1.3	7.3	-	6.7
Desfosforação	28.0	-	42.5	6.7	

Genma et alii (1986) demonstra através da figura 3.2 a relação entre a basicidade e partição de fósforo (P_2O_5)/[P] no gusa após a desfosforação, onde para cada temperatura aparece um pico de partição de fósforo para faixa de basicidade entre 5 e 6. Para valores maiores do que isso a capacidade de formação de escória é reduzida e conseqüentemente a eficiência da desfosforação.

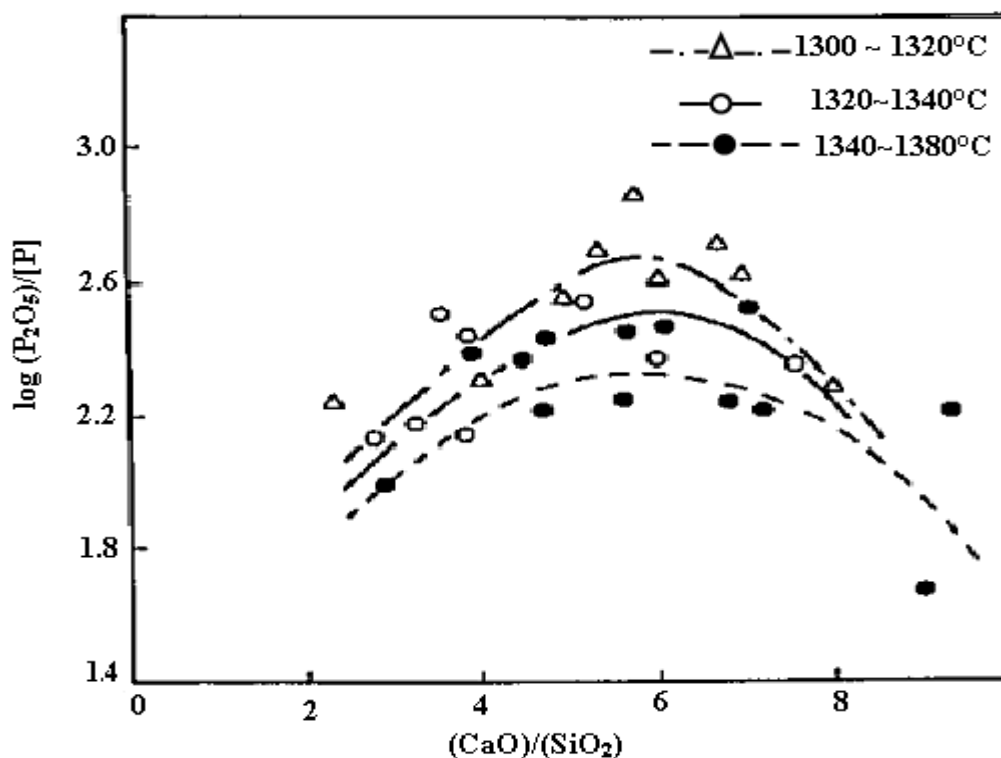


Figura 3. 2 - Relação entre $(CaO) / (SiO_2)$ e $(P_2O_5) / [P]$ no gusa (Genma et alii, 1986).

Conforme Suitoh et alii (1987) a Mizushima Works da Kawasaki Steel Corporation, inaugurou suas unidades de pré-tratamento, sendo a primeira em 1985 e a segunda em 1988, onde são realizados os tratamentos de dessiliciação, desfosforação e dessulfuração em carro torpedo. Sendo que neste processo de pré-tratamento difere-se do citado por Soejima (1987), a dessiliciação ocorre em duas etapas onde a primeira é realizada no canal de corrida do alto-forno e uma dessiliciação adicional se for necessária no carro torpedo. Após a retirada do silício inicia-se o processo de remoção do fósforo através da injeção de finos de sínter e a dessulfuração através de cal e carbonato de sódio para aumentar a eficiência. Os fundentes utilizados podem ser observados na tabela III.2. Com a utilização do sínter como agente desfosforante conseguiu atingir bons resultados de desfosforação, o fósforo inicial de 0,110% foi reduzido para a faixa de 0,010 a 0,030%.

Tabela III. 2 – Composição química dos fundentes utilizados para a desfosforação e dessiliciação – Mizushima Works (Suitoh, 1987).

	Finos de sínter	CaO	CaF ₂	Na ₂ CO ₃
Dessiliciação	75%	25%	-	-
Desfosforação	54%	38%	4%	4%

De acordo com Suitoh et alii (1987) e Soejima et alii (1987) a fluorita é adicionada para acelerar a formação da escória e o carbonato de sódio é adicionado para aumentar a eficiência da dessulfuração.

Mas de acordo com Soejima et alii (1987), a utilização do carbonato de sódio, apesar de conseguir atingir altas taxas de desfosforação e dessulfuração simultâneas, apresenta pequena perda de manganês e de ferro, ataca o refratário. Além disso, causa uma grande deficiência térmica, o que impede a sua utilização nos processos atuais.

Suitoh et alii (1987) também demonstra a perda térmica após a desfosforação do gusa que cai em torno de 100 a 120°C, podendo aumentar a perda da temperatura em mais 30°C se for necessário realizar o ajuste de silício, como pode ser observado na figura 3.2.

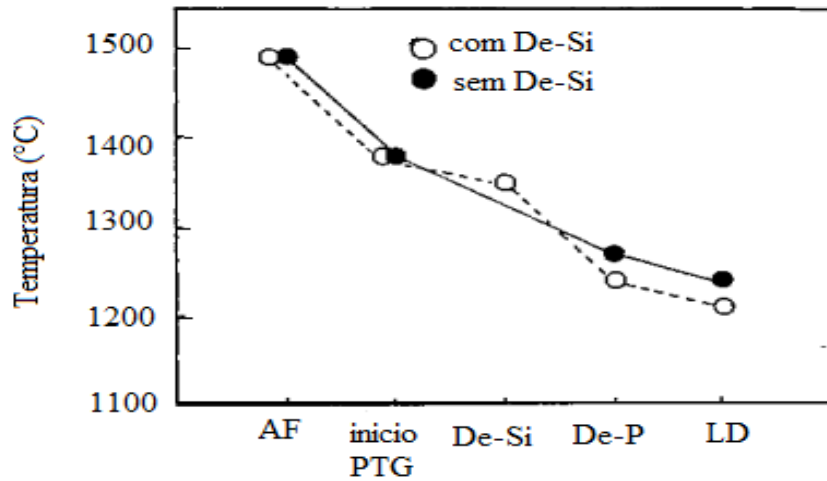


Figura 3. 3 - Mudança da temperatura do gusa durante o pré-tratamento (Suitoh et alii, 1987).

Segundo Pak et alii (1994), Pohang Works em 1993 inaugurou a estação de pré-tratamento do gusa no carro-panela, conforme ilustrado na figura 3.4.

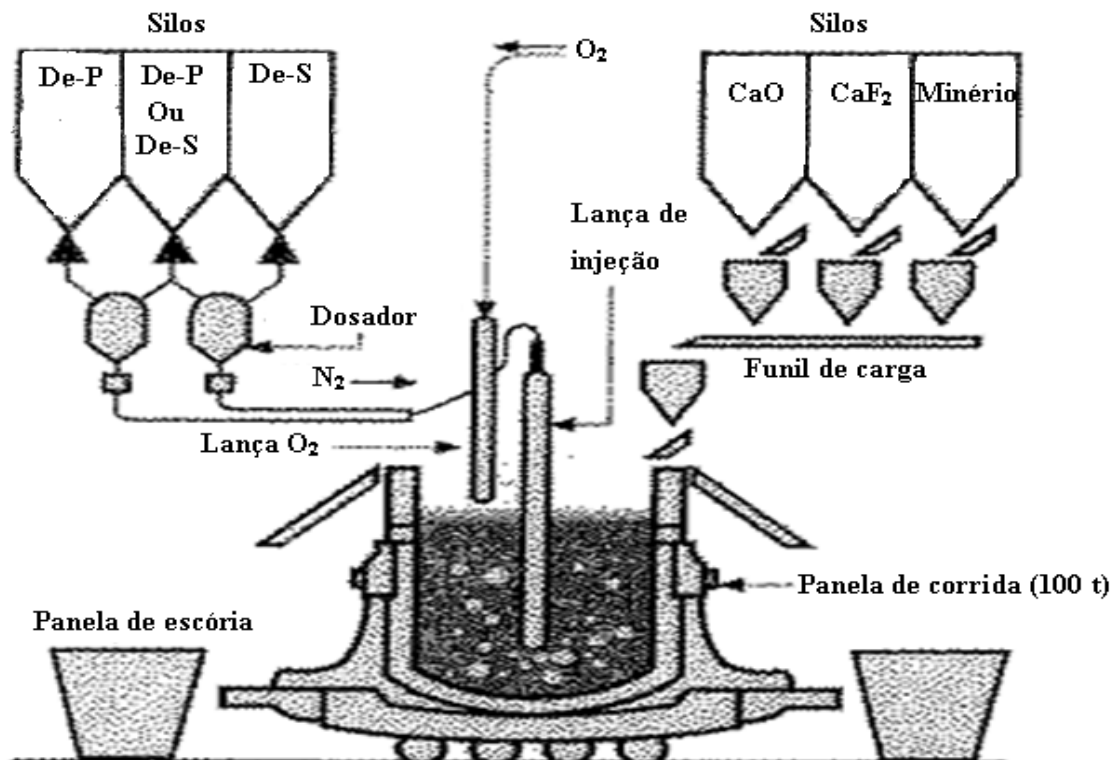


Figura 3. 4 - Fluxo esquemático da estação de pré-tratamento do ferro gusa (Pak et alii, 1994).

Nesta planta foram testados os seguintes agentes desfosforantes, carepa, cal virgem, fluorita, carbonato de sódio e pó de síter, conforme tabela III.3.

Tabela III. 3 – Composição química de fundentes utilizados na desfosforação do gusa (Pak et alii, 1994)

Fundentes	Composição (%)
Carepa	55 Fe ₂ O ₃ - 35 CaO- 5CaF ₂ - 5Na ₂ CO ₃
Síter-A	63 síter – 27 CaO - 10 CaF ₂
Síter-B	59.5 síter – 25.5 CaO – 15 CaF ₂
Síter-C	53 síter – 27 CaO – 10 CaF ₂ - 10 Na ₂ CO ₃

O pó de síter é um excelente agente desfosforante, entretanto apresenta em torno de 0,24% de enxofre, podendo assim aumentar o seu nível durante a desfosforação, mas misturado com a cal, fluorita e o carbonato de sódio aumentam a capacidade de sulfeto do fluxante, prevenindo, assim, o seu “pick-up” no banho.

Os testes de Pak et alii (1994) demonstra a eficiência do pó de síter no processo de desfosforação do gusa, o teor de fósforo inicial de 0,10% passou para 0,02% com a adição do fluxante de 30 kg/t , como pode ser visto na figura 3.5.

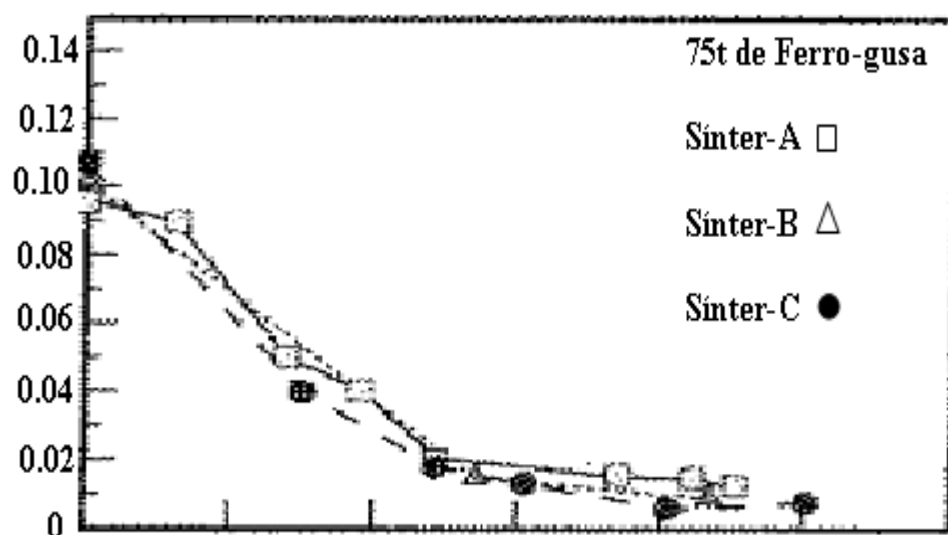


Figura 3. 5 - Variação do [P] utilizando durante a desfosforação do gusa utilizando diferentes composições de pó de síter (Pak et alii, 1994).

Hino (2005) avaliou o efeito da adição de óxido de ferro e a influência da temperatura na taxa de desfosforação em carro torpedo da JFE Steel's East Japan Works, através de dois métodos sendo um em escala laboratorial e outro em escala industrial.

Os fluxantes utilizados foram óxido de ferro e cal, em escala industrial a adição do óxido de ferro foi de 200 a 400 kg e a profundidade da lança variando entre 500 a 1000 mm. A taxa de desfosforação aumentou à medida que o óxido de ferro foi adicionado até atingir 350 kg, após exceder este valor a taxa de desfosforação reduziu. Conforme Hino (2005) este fato ocorreu devido o óxido de ferro não reagir e acumular no topo da escória, o que pode ser controlada através da imersão da lança até 750 mm.

De acordo com Kurose et alii (1989), Plevako et alii (1988), Santos (1998) a utilização do pré-tratamento do gusa, apresenta algumas vantagens como trabalhar com um menor volume de escória no convertedor e trabalhar com uma alta basicidade, reduzir o consumo de fundentes e ferro-ligas, o tempo de refino e aumentar o rendimento do metal fundido. O controle preciso do fósforo e a temperatura do gusa são realizados através do uso adequado de agente desfosforante, oxigênio e óxido de ferro.

Apesar das vantagens supracitadas, o processo de pré-tratamento do gusa em carro torpedo apresenta sérios problemas como desgaste do refratário, dificuldades na remoção da escória e perda térmica do gusa, problemas que ainda aguardam soluções. No entanto, a maior desvantagem do pré-tratamento do gusa é a complexidade do processo que ocorre em três etapas (dessiliciação, desfosforação e dessulfuração) além da descarburagem na etapa posterior. Além disso, promove uma significativa queda de temperatura devido ao excessivo manuseio. Por tudo isso, conclui-se que o mais produtivo é realizar apenas o tratamento de dessulfuração do gusa, para teores compatíveis com cada usina siderúrgica e desfosforar e descarburar no LD. Assim, além da significativa simplificação no processo produtivo, toda a energia liberada na oxidação do silício será aproveitada no refino primário do aço, o que repercute favoravelmente no balanço térmico.

3.3– Formação de escória – abordagem catiônica

A escória tem como função proteger o banho com o contato com o ar, reduzir a perda térmica e como principal objetivo retirar e fixar as impurezas. De acordo com Turkdogan (2000), a capacidade que a escória tem em fixar o fósforo é governada pela somatória dos óxidos básicos presentes, como pode ser visto na equação 3.16 abaixo:

$$BO = \%CaO + 0,3\%MgO \quad (3.16)$$

Onde, BO é a somatória dos óxidos básicos.

O entendimento da formação da escória torna-se necessário para compreender o seu efeito na partição do fósforo, no refino primário do aço no processo LD. Assim Healy (1970) aborda a formação da escória através das reações que ocorrem entre os constituintes iônicos dos óxidos básicos (CaO, MgO, FeO e Fe₂O₃) e ácidos (P₂O₅, SiO₂ e Al₂O₃) dissolvidos no banho. Os óxidos básicos são fontes de íons negativos de oxigênio, e os óxidos ácidos consomem esses íons formados. No entanto, se os óxidos básicos (CaO e MgO) estiverem em excesso, por apresentarem elevadas temperaturas de fusão, tais óxidos apresentam-se na forma de cristais sólidos que prejudicam consideravelmente sua interação com o metal líquido.

A formação da escória pode ser entendida a partir das equações 3.17 a 3.21 abaixo, sendo que o lado esquerdo da equação representa a escória no estado líquido e o direito no estado sólido.





Se as adições de calcítica e dolomítica forem mantidas de tal forma que os teores de CaO e MgO na escória não ultrapasse os de saturação, na temperatura de fabricação do aço no LD, todas as espécies químicas encontram-se na forma iônica. Caso contrário será formado cristais sólidos durante o processo.

Quando a escória é resfriada, esses óxidos combinam-se formando fases complexas conforme indicado nas equações 3.17 a 3.21.

De acordo com Healy (1970), a primeira etapa de formação da escória, na qual ocorre à dissolução da cal no banho, formando íons de Ca^{+2} mais SiO_4^{-4} é apresentada pela equação 3.18 (lado esquerdo). O íon de fósforo presente no banho reage com óxido de ferro formando os compostos PO_4^{-3} mais ferro líquido conforme a equação 3.19. Em seguida o PO_4^{-3} reage com o Ca^{+2} resultando no composto $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ que é fixado na escória conforme equação 3.20. O ferro tem afinidade com a cal formando o seguinte composto $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. O íon de Mg^{+2} reage com SiO_4^{-4} formando o composto $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ assim impedindo que os íons de SiO_4^{-4} ataquem o revestimento refratário.

De acordo com Ide (2000), a partição do fósforo entre metal e escória tem sido quantificada a partir de dados experimentais realizados em escala laboratorial e ou industrial, devido às limitações dos dados termodinâmicos com relação a essa reação que ocorre na interface, demonstrando que a desfosforação não atinge o equilíbrio.

Dessa forma, Healy (1970), utiliza frações iônicas para determinar a partição do fósforo na interface metal-escória, contendo quantidades normais de MgO, MnO e Al_2O_3 , chega a seguinte relação que pode ser vista na equação 3.22, válida para concentração de CaO entre 24 a 50%.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 22350/T - 16,0 + 2,5 \log \%Fe_t + 0,08\%CaO \quad (3.22)$$

Onde:

$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} =$ Partição de Fósforo;

$(\%P)$ = Porcentagem de fósforo na escória;

$[\%P]$ = Porcentagem de fósforo no banho.

Bannenberg et alii (1994), demonstra a partição do fósforo para escória saturada com CaO, de acordo com a equação (3.23).

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = + \frac{13958}{T} - FeO_n (1,43 \times 10^{-2} + 1,032 \times 10^{-4} FeO_n) + 2,5 \log FeO_n - 7,9517 \quad (3.23)$$

Turkdogan (2000), utiliza a equação 3.24 para determinar a partição do fósforo na interface-metal escória, sendo a faixa que favorece a reação está entre 14 a 24% de FeO quando o CaO está compreendido entre 54 a 48% respectivamente.

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P][\%O]^{2,5}} = \frac{21740}{T} + 0,071[(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0,3(\%MgO)] - 9,87 \quad (3.24)$$

Suito (2006), apresenta uma correlação empírica para a partição do fósforo na interface metal-escória, conforme a equação 3.25 abaixo:

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,072\{(\%CaO) + 0,3(\%MgO)\} + 2,5 \log(\%Fe_t) + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (3.25)$$

Ogasawara (2011), et alii demonstra a partir da equação 3.26 a influência da composição da escória incluindo o efeito do FeO na partição do fósforo.

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,0938\{(\%CaO) + 0,50(\%MgO) + 0,30(\%FeO) + 0,35(\%P_2O_5) + 0,46(\%MnO)\} + \frac{32500}{T} - 17,74 \quad (3.26)$$

Esses autores levam em conta apenas os teores de óxidos isolados, é preciso considerar a basicidade e se o teor de MgO é igual ou menor o de saturação (na faixa de 7 a 9% dependendo da composição da escória). Por tudo isso, é provável que se trata de modelos válidos para composição de escória em faixas muito específicas. Além disso, os referidos modelos foram aplicados em escórias com teores de CaO muito elevados.

3.4 – Desfosforação no LD

Após o pré-tratamento o gusa é transferido para o convertedor LD para a reação de descarburização e posteriormente a desfosforação. De acordo com Kozhevnikov (1960), Campos (1980), Antlinger et alii (S/D) e Husken et alii (2011) a seqüência de oxidação durante o processo de fabricação do aço no LD é: silício, manganês, carbono e fósforo, figura 3.6.

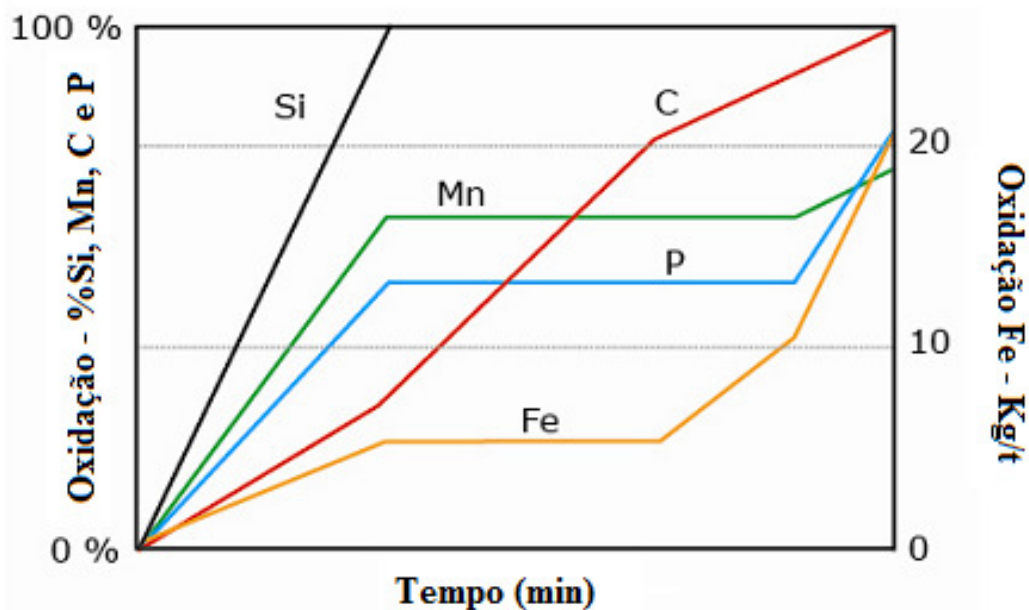


Figura 3. 6 – Seqüência de oxidação no convertedor LD. (Husken et alii, 2011).

A reação de desfosforação ocorre na interface metal-escória e as atividades do fósforo no aço e do P_2O_5 da escória apresentam grande influência na remoção do fósforo. De acordo com Castro et alii (1985), a determinação da atividade do óxido na escória pode ser realizada por meio de diagramas ternários, que são encontrados em atlas de escória ou em dados termodinâmicos. Nesses diagramas, são especificados os compostos envolvidos, temperatura na qual foi construído, a unidade de concentração adotada e o estado padrão para a avaliação de atividade.

De acordo com Campos (1980), a desfosforação começa no início do sopro onde é baixa temperatura e elevado teor de FeO na escória. Com o passar do tempo, a desfosforação é interrompida devido o aumento da temperatura do banho e a queda do teor do FeO da escória. No início do sopro o oxigênio adicionado ao banho reage preferencialmente com o silício, devido à grande afinidade entre esses elementos. De acordo com Kozhevnikov (1960), no início de sopro, ferro e manganês também são oxidados simultaneamente, devido apresentar teores elevados, formando rapidamente na superfície do metal uma camada de escória com composição variada. Por último, a oxidação do fósforo ocorre quando a escória já esta completamente formada e com teor de FeO elevado, condição obtida ao final de sopro.

Segundo Kozhevnikov (1960), para ocorrer à oxidação do fósforo preferencial ao carbono, deverá ocorrer uma rápida e suficiente formação de escória contendo óxido de ferro e cal a baixas temperaturas no início do processo. Para isso são adicionados briquetes ou peletes de carepa com baixa sílica e cal.

Segundo Kozhevnikov (1960), a sílica combina com a cal formando diferentes fases complexas, dessa forma apresenta um elevado limite de saturação na escória. A evolução da composição química da escória pode ser observada na figura 3.7.

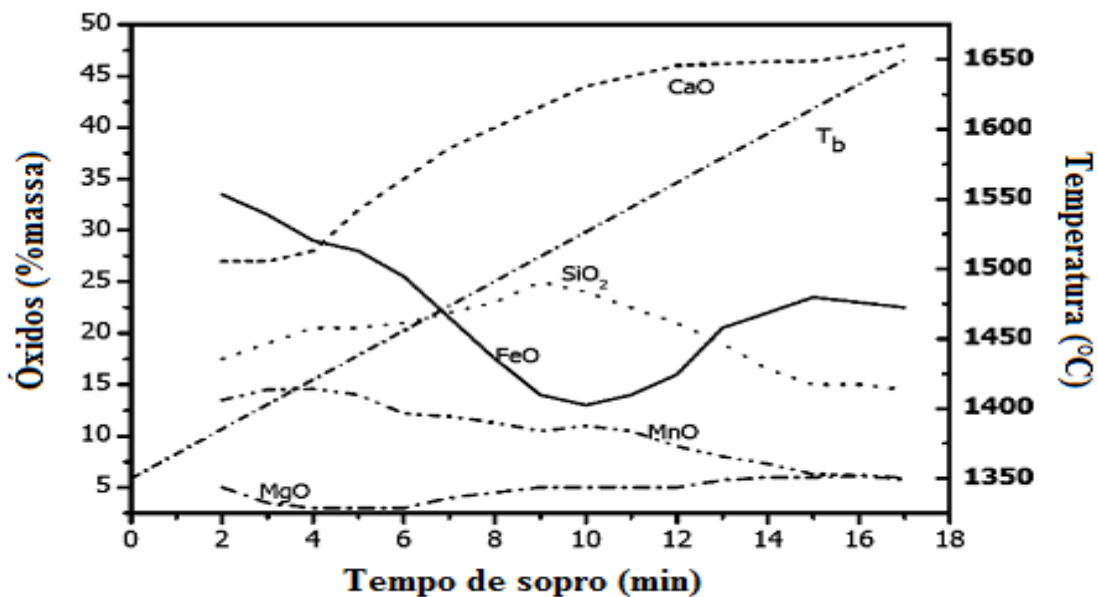


Figura 3. 7 - Evolução da composição da escória e temperatura do banho com o tempo. (Dogan, 2009)

Campos (1980), apresenta a evolução da composição química do aço e da escória ao longo do sopro, figura 3.8. Pode se ver, no primeiro estágio do sopro, a oxidação total do silício e parcial do ferro, manganês e fósforo, sendo que no estágio intermediário de sopro a reação de descarburização é máxima. Segundo Dogan et alii (2009), nesse momento o nível de FeO da escória é reduzido sensivelmente pelo carbono, fazendo com que o fósforo e o manganês sejam revertidos para o banho. No último estágio do sopro a velocidade de descarburização decresce, a partir daí, o ferro, manganês e o fósforo voltam a ser oxidados.

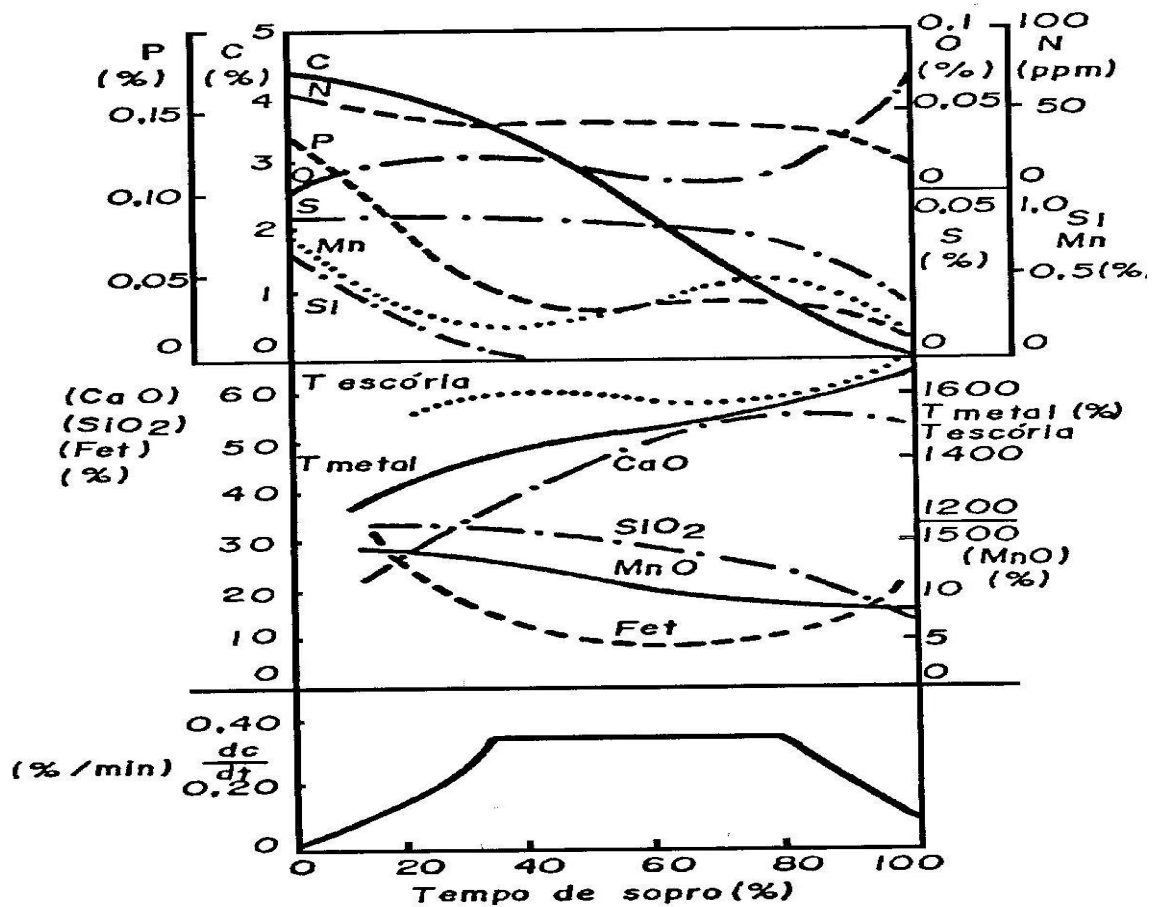


Figura 3. 8 – Evolução da composição química e temperatura do metal e escória e a velocidade de descarburação (Campos, 1980).

Pode-se observar na figura 3.8, quando o sopro atinge 50% todo o silício já se encontra oxidado e o Fe_t também é reduzido, Assim, a dissolução da cal diminui formando cristais e a temperatura líquidus da escória aumenta. À formação desses cristais compromete a interação escória-metal. Esses efeitos causam a reversão do fósforo para o banho. Sendo assim, nesse momento do sopro, há a necessidade do aumento da dissolução do CaO para que não haja reversão do fósforo.

O mecanismo de dissolução do CaO foi estudado por Hamano et alii (2006) e Dogan et alii (2009), onde a dissolução da cal é influenciada pela composição química da escória e limitado pela saturação do orto-silicato de cálcio na escória. No convertedor LD, a escória pode ser saturada pelo CaO, $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$, dependendo da basicidade. O mecanismo de dissolução do CaO pode ser observado na figura 3.9.

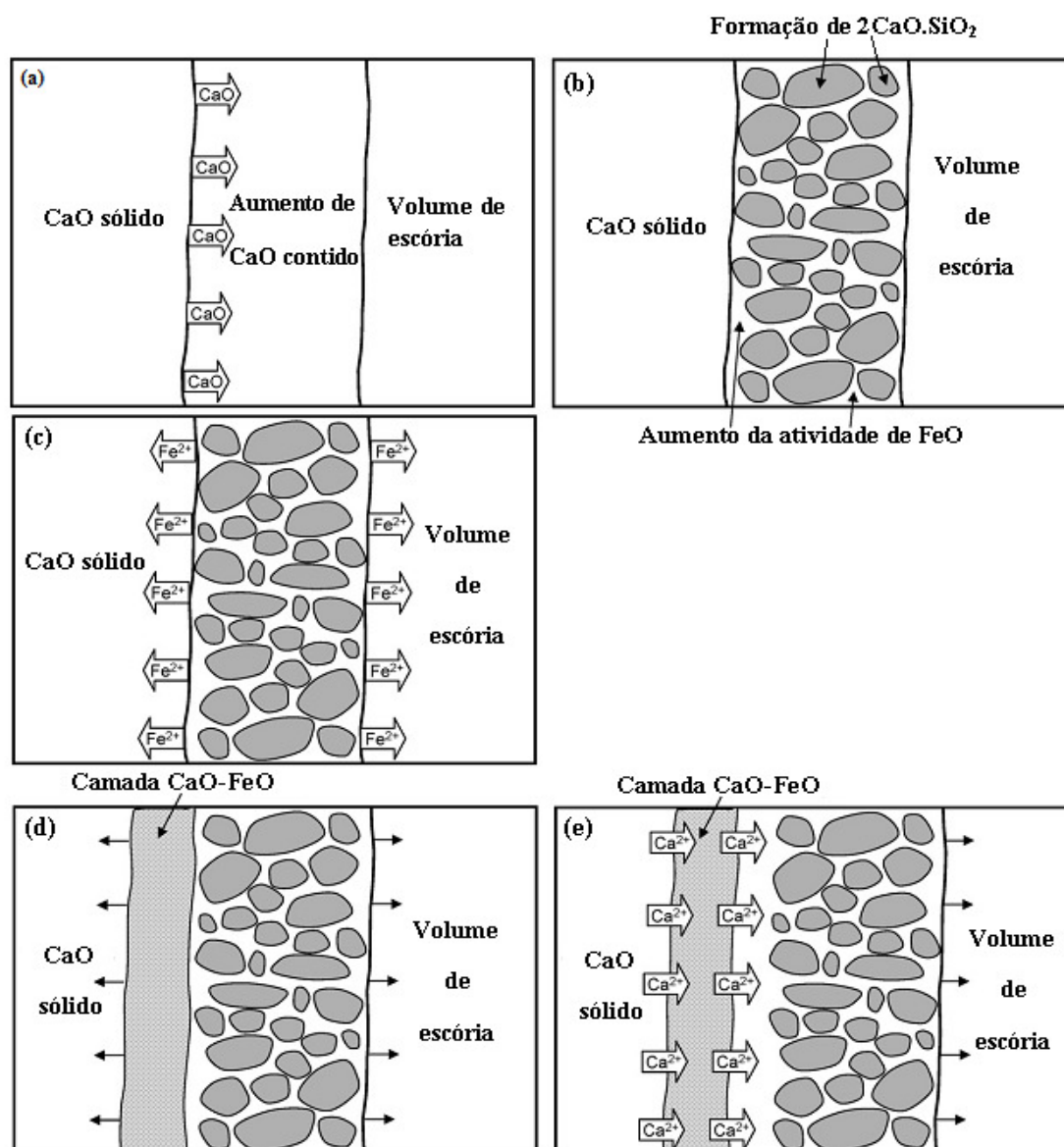


Figura 3. 9 - Mecanismo de reação de CaO sólido com escória FeOx-CaO-SiO₂-P₂O₅ a 1573 K (Hamano et alii, 2006).

Segundo Dogan et alii (2009), no primeiro momento o CaO é dissolvido pelo SiO₂ presente na escória formando uma camada de 2CaO.SiO₂ entre as partículas de CaO e a escória formada. Essa camada funciona como uma espécie de barreira impedindo o contato direto das partículas de CaO com a escória, dessa forma a dissolução do CaO é reduzida. No entanto, podem ocorrer trincas nessa camada formada e o FeO presente na escória penetra fazendo com que sua atividade aumente. A espessura da camada 2CaO.SiO₂ é controlada pelo teor de FeO presente na escória. Se a concentração de FeO na escória for menor que 20% da massa, é formado uma camada mais densa. Acima

desse nível, a formação da camada é descontínua e a dissolução do CaO ocorre facilmente.

Desta forma, o controle das adições dos fundentes calcínicos e dolomíticos, do teor de FeO da escória e o ajuste da basicidade são fundamentais para que não ocorra a precipitação de cristais e a interação metal-escória seja maximizada.

3.4.1 – Influência da Temperatura na Desfosforação no LD

Outro fator muito importante na desfosforação do aço, além, da composição química e condições de formação da escória, é a temperatura. A figura 3.10 e 3.11 mostra a variação do fósforo com a temperatura de acordo com Campos (1980) e Hino et alii (2005).

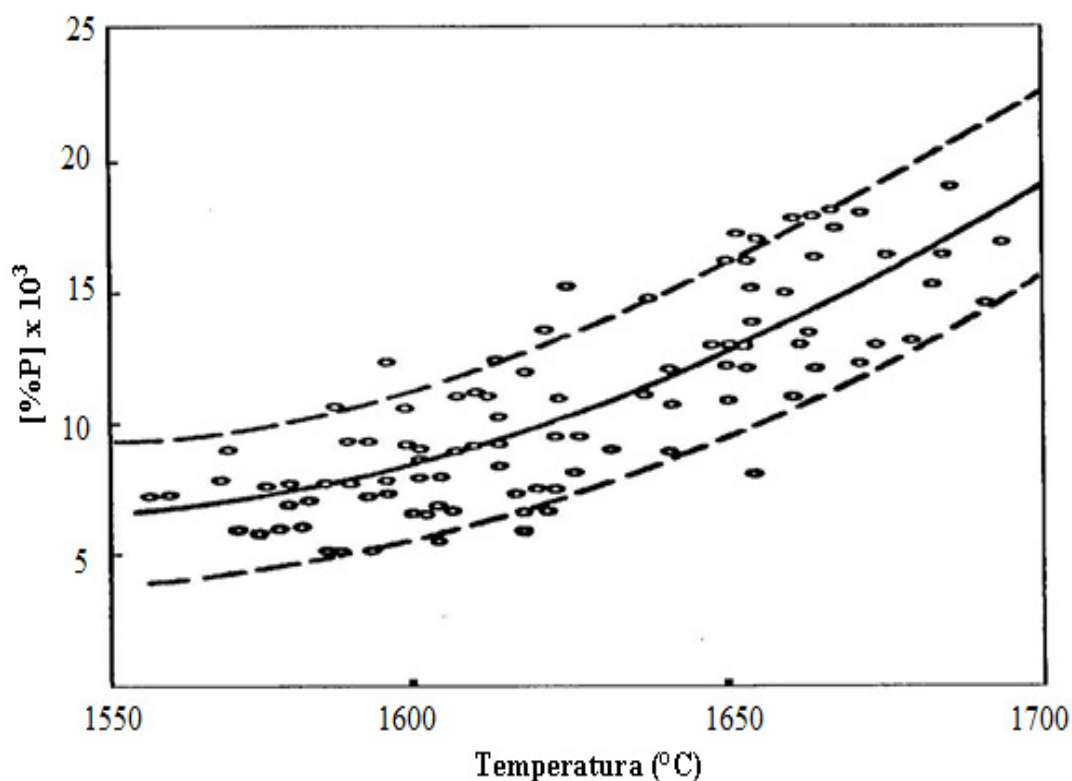


Figura 3. 10 – Efeito da temperatura sobre o teor final do fósforo em convertedores LD (Campos, 1980).

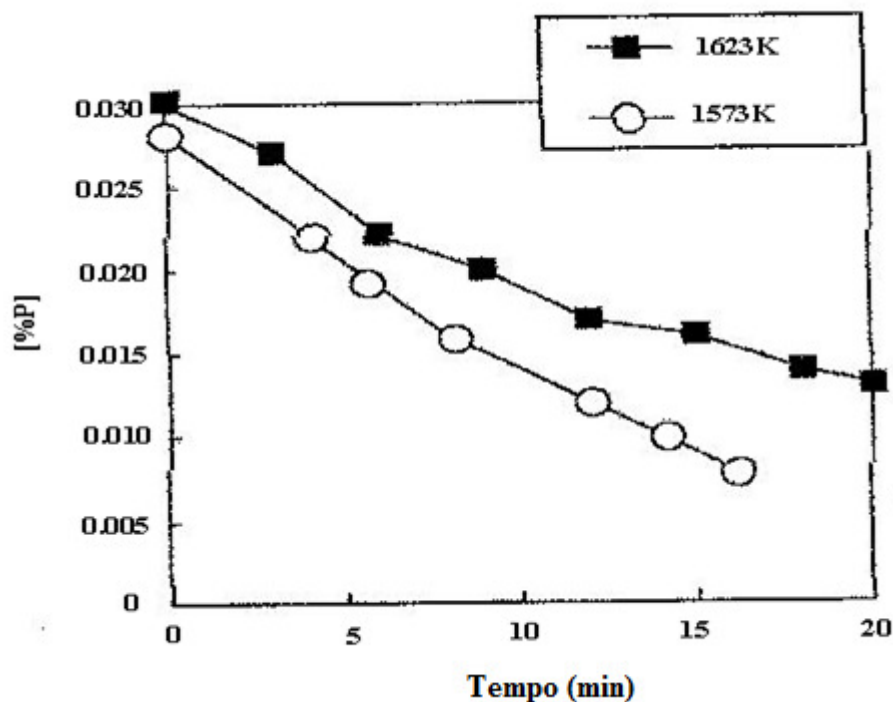


Figura 3.11 – Variação do fósforo do gusa durante a desfosforação (Hino et alii, 2005).

No entanto, com o aumento da exigência cada vez mais rigorosa em relação à qualidade dos aços, o processo de fabricação demanda um grande sequencial de operações de refino secundário do aço, o que dificulta a obtenção de baixa temperatura no final de sopro.

3.4.2 – Influência da Basicidade e FeO na Desfosforação no LD

A reação de desfosforação é fortemente influenciada pela basicidade no processo de fabricação do aço em convertedor LD, geralmente adota-se a basicidade binária que é a relação (% em massa) entre CaO e SiO₂, conforme a equação 3.27 abaixo.

$$\text{Basicidade} = \frac{(\% \text{CaO})}{(\% \text{SiO}_2)} \quad (3.27)$$

Antlinger et alii (s/d), desenvolveu uma nova técnica de formação de escória partindo da premissa que as interações do fósforo com o composto 2CaO.SiO₂ são predominantes na segunda metade do sopro quando a basicidade é superior a 3,5. Desse modo, a adição

dos fundentes foi realizada da seguinte forma: a cal é adicionada no início do sopro e aos 75% do final do sopro é adicionado silicato de cálcio. Realizaram-se corridas experimentais comparando com as práticas convencionais de formação de escória que é a adição de fundentes no início do sopro, como pode ser observado na figura 3.12. Tal técnica foi denominada nova prática de formação de escória.

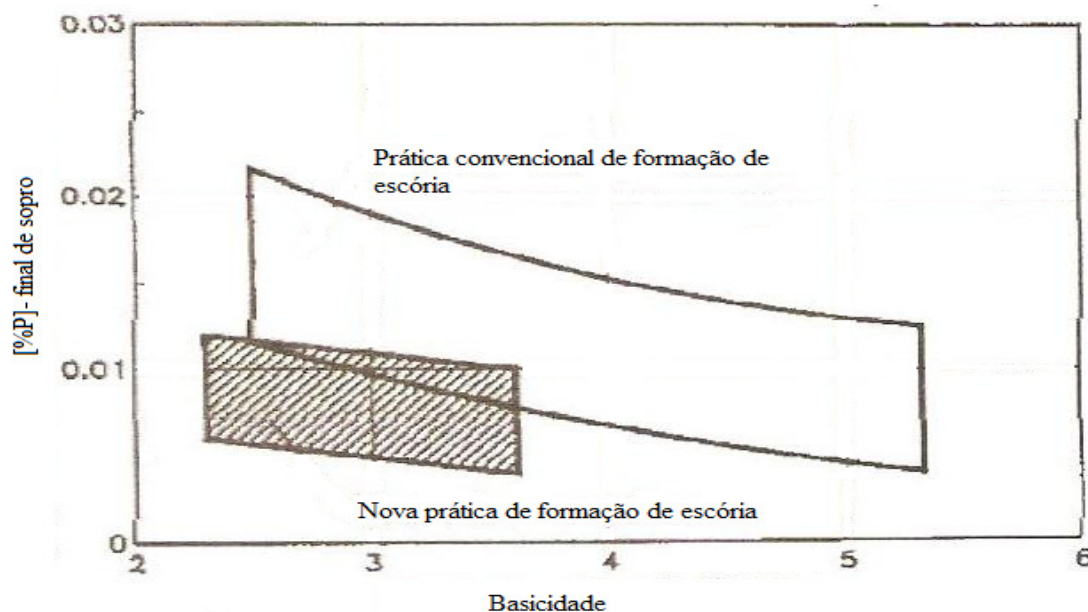


Figura 3. 12– Influência da basicidade no teor final do fósforo com a utilização das duas práticas de formação de escória (Antlinger et alii, S/D).

Nessa prática, proposta por Anlinger et alii (S/D), foi possível reduzir o teor de fósforo de 0,06% para 0,009% no final de sopro, para basicidade de 3,5. Quando se adota a prática convencional de formação de escória obtém-se teor de fósforo final de 0,013%. Além disso, obteve-se uma maior velocidade de dissolução da cal e a viscosidade da escória foi melhorada. Tais melhorias repercutiram favoravelmente nas condições operacionais eliminando o resopro e reduzindo o tempo de sopro, aumentando assim, a produtividade do convertedor LD, conforme apresentado na figura 3.13.

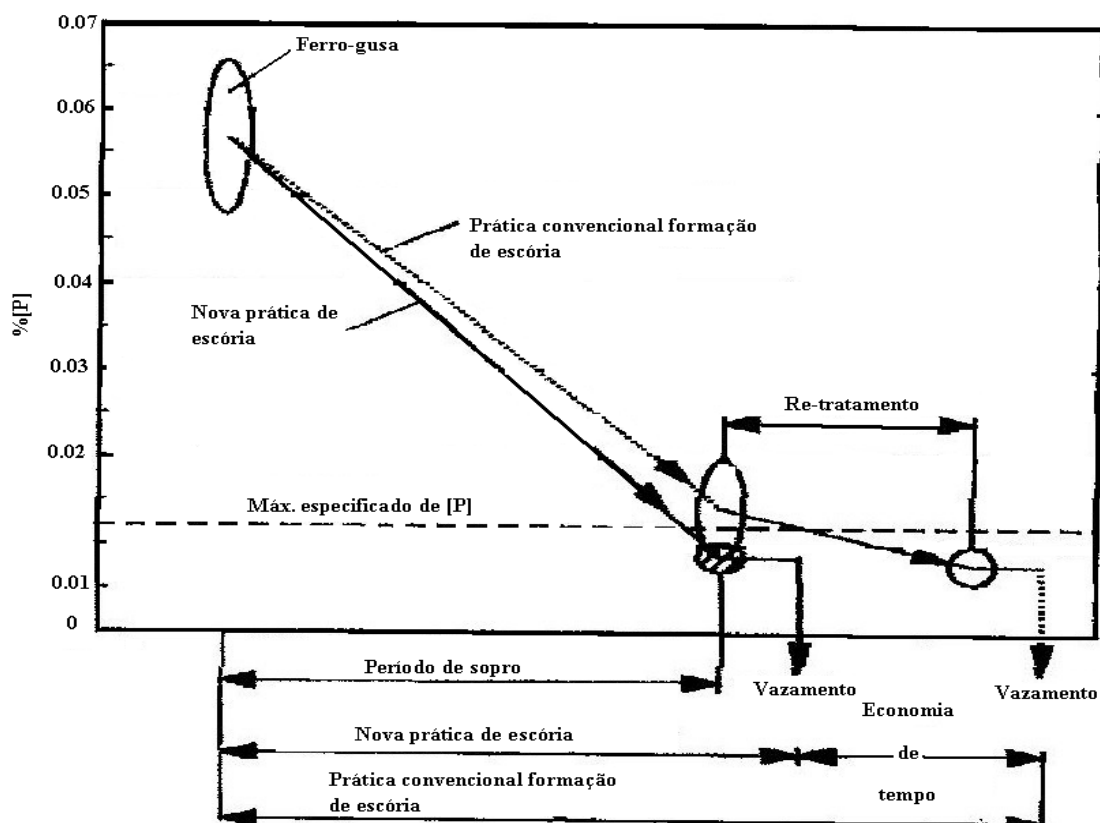


Figura 3. 13 - Vantagens da utilização da nova escória no processo de desfosforação (Antlinger et alii, S/D).

No entanto, o referido autor trabalhou com teores de fósforo no gusa relativamente baixo. Portanto, os teores finais de fósforo obtidos podem ser considerados como valores normais para uma operação de refino primário bem controlada.

Tian (2009) desenvolveu uma técnica de desfosforação utilizando o processo de dupla escória em convertedor LD com a capacidade de 210 toneladas. Para a formação da primeira escória os fundentes são adicionados no início do sopro e, após 5 minutos de tratamento, o convertedor é basculado e a escória vazada. Em seguida, é posicionado na vertical para adição de fundentes com o objetivo de se formar a segunda escória. Durante o refino do aço, foram retiradas amostras de escória e metal ao longo do processo e medida a temperatura. Os parâmetros observados que influenciam a reação de desfosforação foram a basicidade, íons Fe^{3+} presentes na escória e temperatura. A

composição típica do gusa utilizado para realização dos experimentos podem ser verificadas na tabela III.4.

Tabela III. 4 - Composição típica do gusa (Tian et alii, 2009).

[%C]	[%Si]	[%Mn]	[%P]	[%S]
4,3 ~ 4,5	0,18 ~ 0,60	0,13 ~ 0,19	0,07 ~ 0,10	0,005

A influência dos parâmetros supracitados podem ser observados na figura 3.14, quando se aplica a primeira escória com a basicidade entre 1,6 a 3,2 e na figura 3.15 quando se utiliza a segunda escória com basicidade acima de 3. Nesse gráfico, F é o índice de desfosforação e é definido pela equação 3.28.

$$F = \frac{w_i[P] - w[P]}{w_i[P]} \quad (3.28)$$

Onde,

F = fração de desfosforação;

$w_i[P]$ = concentração inicial do fósforo em percentual peso;

$w[P]$ = concentração final do fósforo em percentual peso.

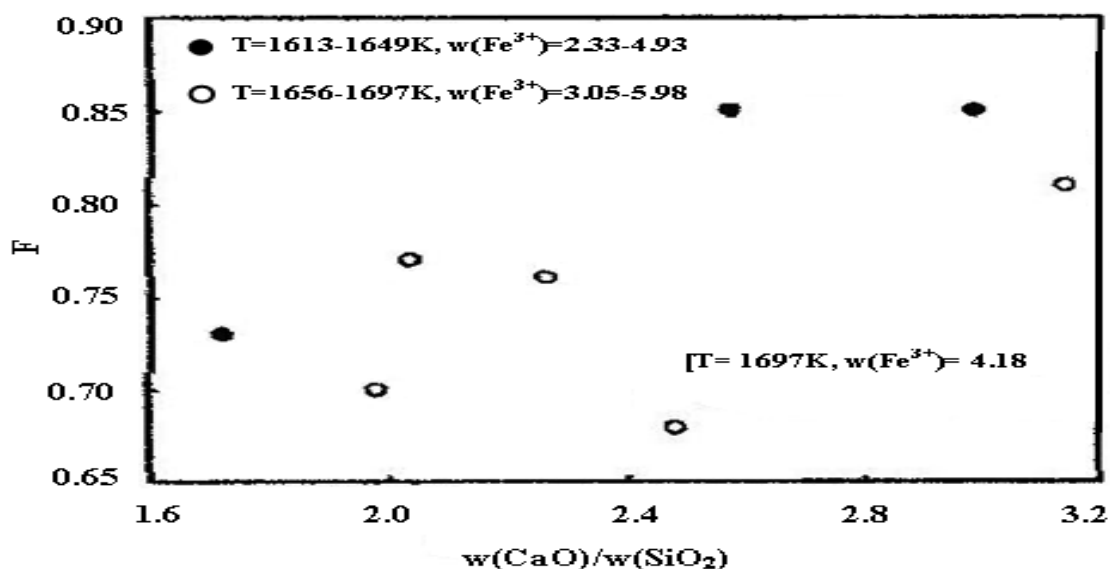


Figura 3. 14 - Efeito da basicidade na desfosforação com a primeira escória (Tian et alii, 2009).

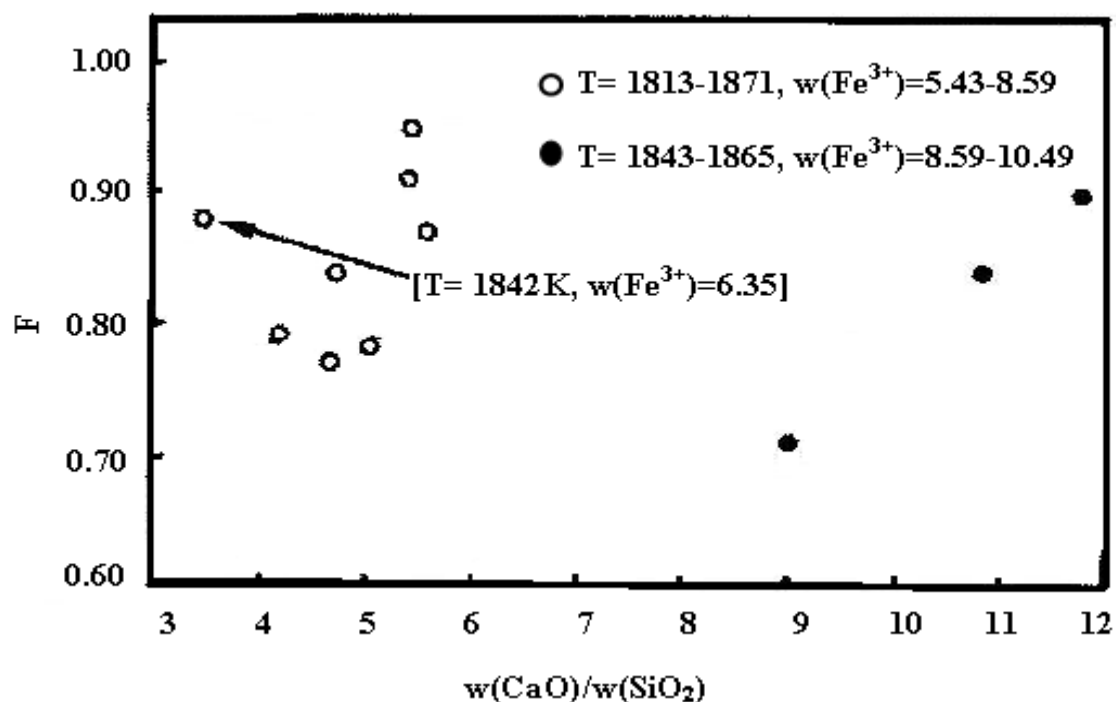


Figura 3. 15 - Efeito da basicidade na desfosforação com a segunda escória (Tian et alii, 2009).

Pode-se observar, nas figuras 3.14 e 3.15, que há uma tendência de melhoria de desfosforação com o aumento da basicidade. No entanto, quando se aumenta a basicidade esse efeito deixa de ser claramente observado. Nota-se também o aumento do índice de desfosforação com o decréscimo da temperatura. Possivelmente, essa baixa temperatura possa ser explicada pela excessiva adição de fundentes.

Segundo Tian et alii (2009), após o vazamento da primeira escória, aos 5 minutos de sopro, consegue-se uma redução do teor de fósforo da ordem de 80%, atingindo teores de fósforo de 0,020%. Para que isso ocorra é recomendado pelo autor que se tenha um alto potencial de oxigênio no banho, basicidade acima de 2,5 e a temperatura do gusa em torno de 1380°C. Já na utilização da segunda escória, o teor de oxigênio dissolvido no banho, os íons de Fe³⁺ presente na escória e a alta basicidade favorecem a reação de desfosforação. Por outro lado, para basicidade elevada (4 a 6) observa-se pouco efeito para a remoção do fósforo ou, até mesmo, um efeito negativo. Para que se consiga teores finais de fósforo menores do que 0,005% após o vazamento da segunda escória recomenda-se temperaturas inferiores a 1670°C.

No entanto, a adoção dessa prática prejudica a produtividade no convertedor LD que é basculado duas vezes durante o processo. Trabalha-se com uma basicidade muito alta aumentando a fração dos cristais de CaO. Além disso, há um consumo elevado de fundentes impactando negativamente o meio ambiente com uma geração elevada de escória.

Diante disso, antes de se definir uma prática de duplo refino, é necessário buscar uma alternativa para otimização do refino primário em uma única etapa.

Ogasawara et alii (2011), desenvolveu um modelo matemático de desfosforação em convertedor LD, no qual o teor de FeO formado ao longo do sopro é controlado. Essa técnica denomina-se controle dinâmico de (Fe_lO) e foi desenvolvida para promover a dissolução do CaO e maximizar a reação de desfosforação, tendo como objetivo manter o teor final de fósforo abaixo de 0,015%. Assim, a utilização de fluorita como fundente foi eliminada no refino primário, sem prejuízo metalúrgicos ao processo, conforme apresentado nas figuras 3.16 (sistema CaO-SiO₂-CaF₂) e 3.17 (sistema CaO-SiO₂-FeO).

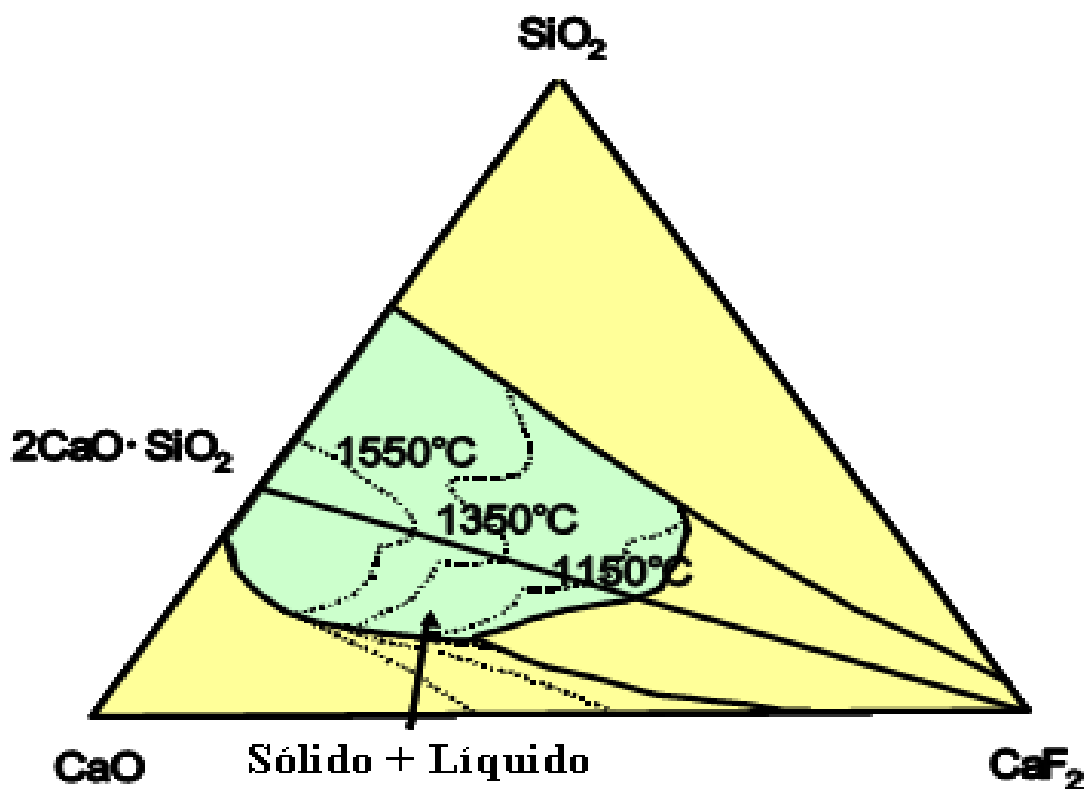


Figura 3. 16- Sistema CaO-SiO₂-CaF₂ (Ogasawara et alii, 2011)

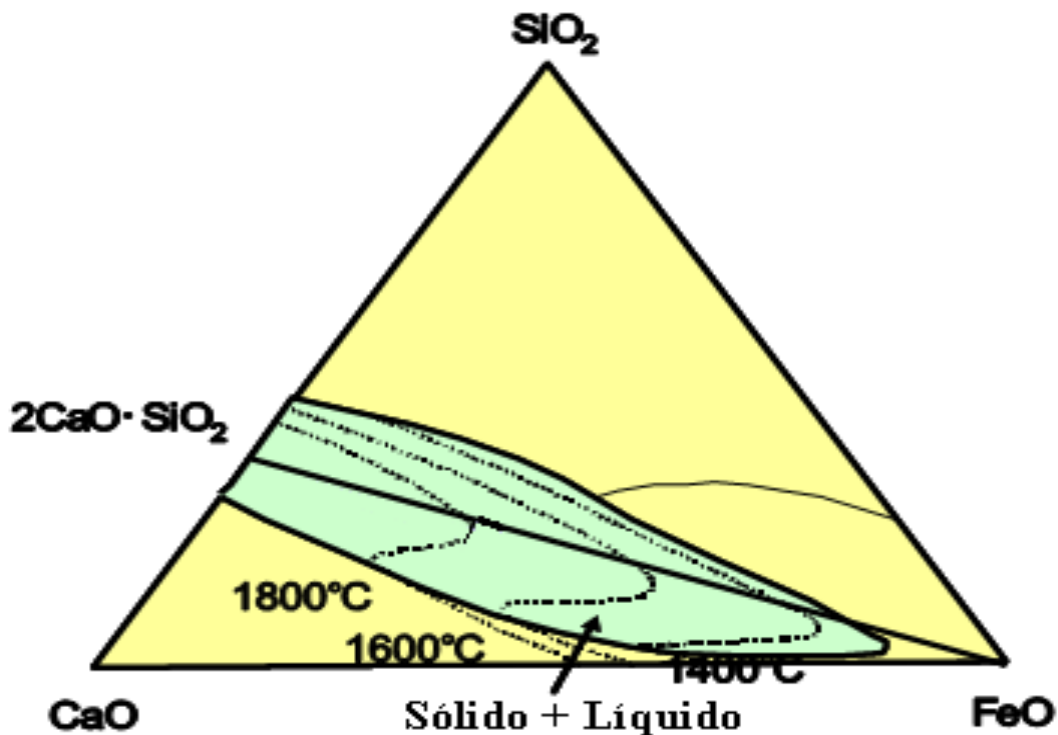


Figura 3. 17 - Sistema CaO-SiO₂-FeO (Ogasawara et alii, 2011)

Segundo Ogasawara et alii (2011), o controle do FeO é de fundamental importância para evitar a reversão do fósforo, que é minimizada para teores de FeO maior que 1,67% em massa a 40% do fim de sopro. A utilização dessa técnica possibilitou a elevação da obtenção de teores de fósforo inferiores a 0,015% de 87,3% para 93,7%.

Husken et alii (2011), figura 3.18, partindo de teores de fósforo no gusa de 0,14% obtém partição de fósforo de 250, obtém teores finais de fósforo no aço de 0,010%.

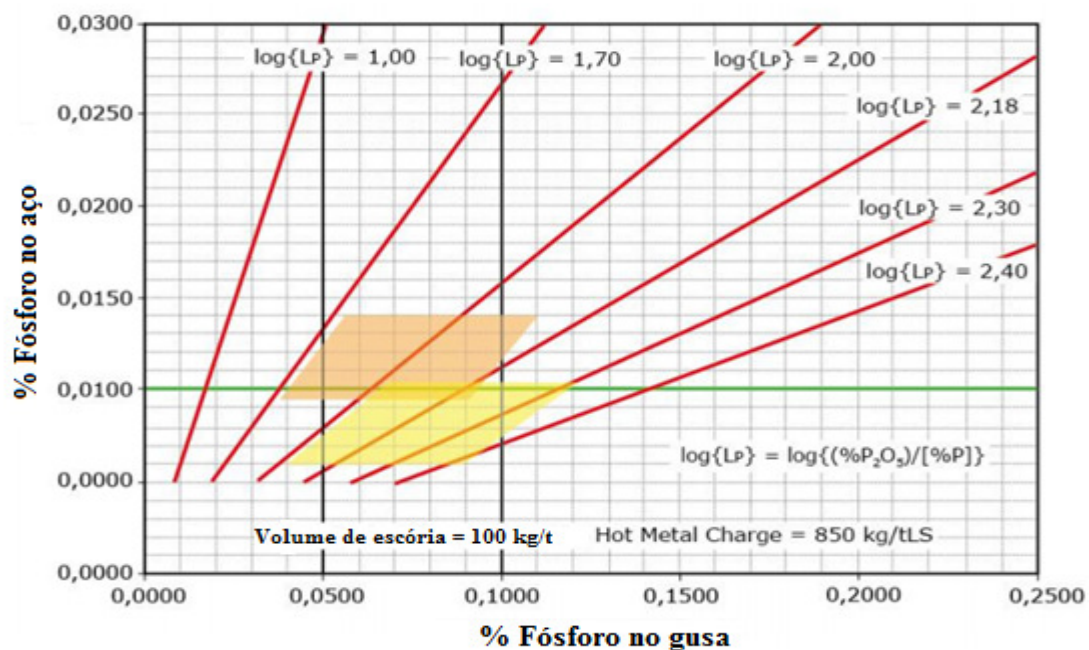


Figura 3. 18 - Partição de fósforo no conversor LD para varias condições de refino (Hushen et alii, 2011).

Tal partição é obtida por meio do controle dos seguintes parâmetros: basicidade, teor de FeO e de MgO da escória. Na figura 3.19, Husken et alii (2011), demonstra a influência da basicidade e o teor de FeO da escória na partição, quando se adota basicidade 3 e teor de FeO de 20% .

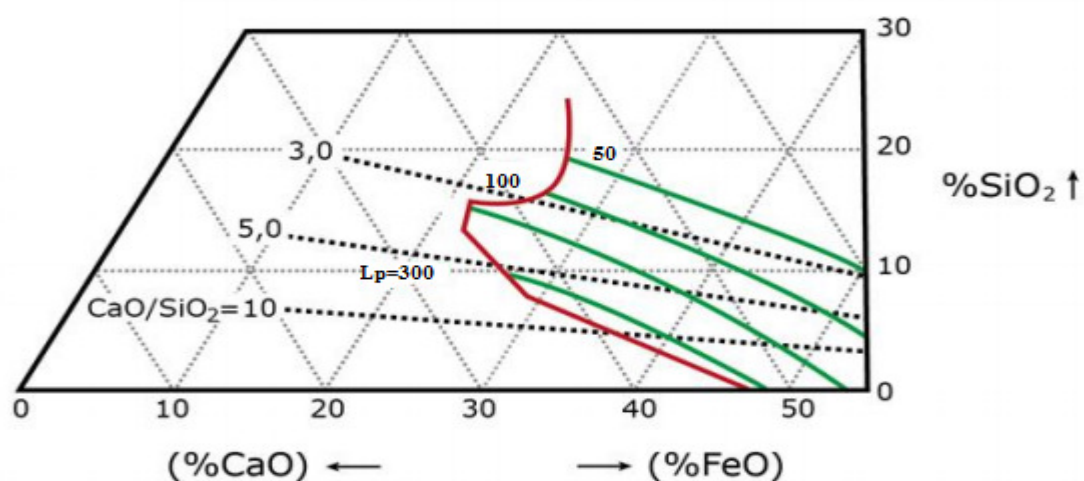


Figura 3. 19 - Influência da basicidade e o teor de FeO da escória na partição do fósforo (Husken et alii, 2011)

Conforme apresentando na figura 3.20, quando se trabalha com basicidade muito alta, o teor de FeO precisa ser aumentando para evitar a precipitação do CaO.

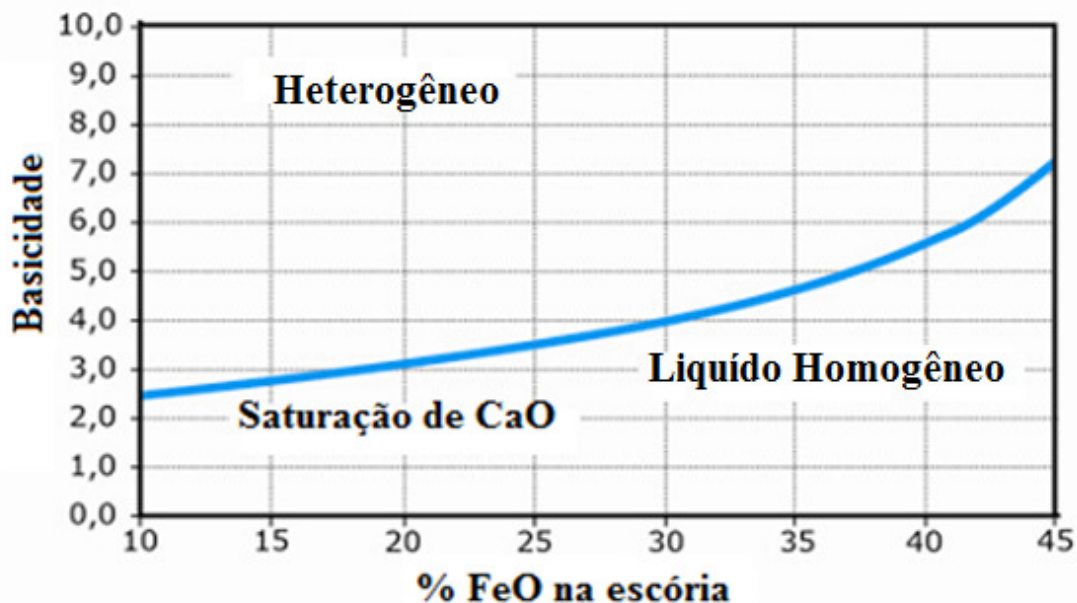


Figura 3. 20 - Influência do FeO na fluidez da escória. (Husken et alii, 2011).

Pode-se observar na figura 3.20 que o aumento de basicidade demanda elevação do teor de FeO da escória para que apresente uma forma homogenia, ou seja, sem a presença de cristais. No entanto, o aumento da basicidade deve ser limitado, de tal forma que, a dissolução da cal adicionada no banho se dissolve rapidamente sem a formação de cristais para maximizar a interação metal-escória. Dessa forma, ocorrerá a reação de desfosforação sem a necessidade de elevar demasiadamente o teor de FeO da escória. Caso contrário, trabalhar-se-a com uma escória muito fluida podendo ocorrer desgaste excessivo do revestimento refratário.

Assim, Husken et alii (2011), utiliza uma técnica de desfosforação em convertedor LD, no qual trabalha-se com uma basicidade em torno 3, teor de FeO na escória acima de 20% e teor de MgO na faixa de 6 a 8%. Na figura 3.21 pode observar a influência do teor de MgO na saturação da escória, onde pequenas variações para cima podem causar precipitações de cristais prejudicando a interação escória-metal.

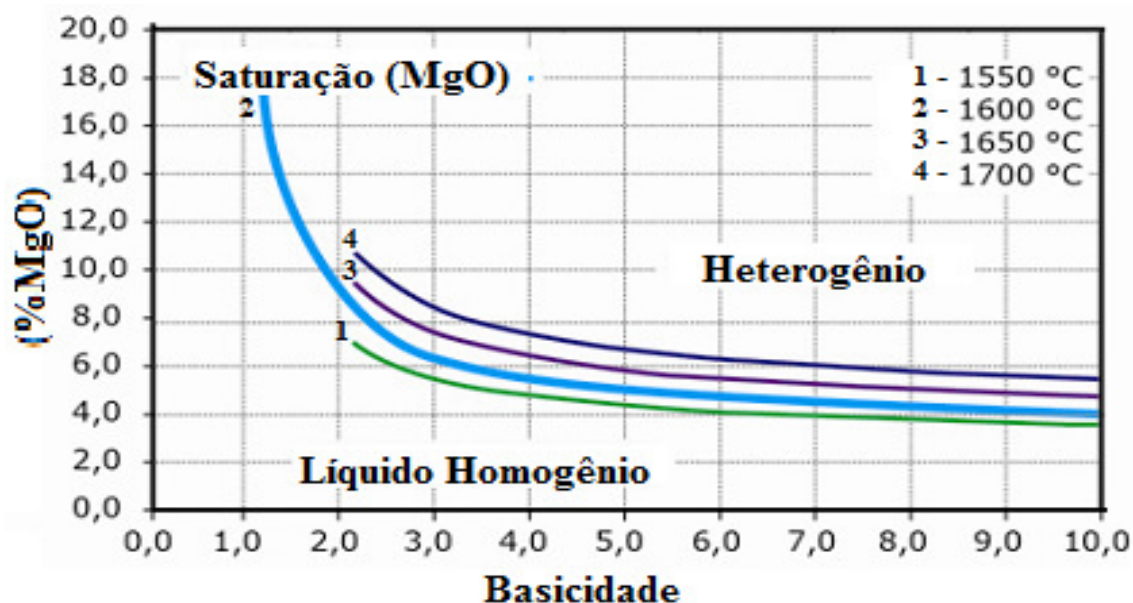


Figura 3. 21 - Influência do teor de MgO na saturação da escória (Husken et alii, 2011).

A tabela III.5 apresenta um breve resumo dos principais resultados referenciados na literatura consultada. Pode-se ver que os melhores resultados são obtidos por Husken et alii (2011), por meio de controle da basicidade, da temperatura e dos teores de FeO e MgO da escória. Partindo-se de teores iniciais de fósforo consideravelmente superiores aos demais autores obtém-se, por meio de um único refino, teores finais de fósforos compatíveis com as mais rigorosas exigências de qualidade.

Tabela III. 5 - Resumos dos principais resultados encontrados na revisão bibliográfica.

Autores	Parâmetros				Método
	(%P)	[%P]	Bas	T (°C)	
Antlinger (S/D)	0,06	0,009	>3,5	~1680	Refino Simples
Tian et alii (2009)	0,07	0,005	3,5~6	<1670	Dupla Escória
Ogasawara et alii (2011)	-	0,015	-	~1600	Controle Dinâmico FeO
Husken et alii (2011)	0,140	0,010	3	~1630	Controle (%FeO), (%MgO), Bas e T

Portanto, esse trabalho será utilizado como principal referencia teórica e prática para o desenvolvimento do presente estudo.

4 – METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais, equipamentos e a metodologia que foi desenvolvida para o trabalho.

4.1 - Equipamento Utilizado

O trabalho foi desenvolvido em escala industrial sendo utilizado um Convertedor LD (Linz e Donawitz), com tijolos refratários básicos, com capacidade máxima de 36 toneladas, sopro simples. Os insumos utilizados para o refino do aço são abastecidos por meio de seis silos aéreos.

4.2 - Materiais Utilizados

Abaixo serão descritos os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

4.2.1 – Briquete de escória de FeSi

Para o desenvolvimento do trabalho, foi utilizado escória de FeSi briquetada, apresentado na figura 4.1. Tal material foi proposto no presente trabalho e desenvolvido pela SOLVI Insumos, para ajuste do peso de sílica da escória, sendo sua adição realizada para teores de Si inferiores a 0,5%. Na tabela IV.1 pode-se observar a composição química da escória de FeSi briquetada utilizada.



Figura 4. 1 - Escória de FeSi briquetada.

Tabela IV. 1 - Composição química da escória de FeSi briquetada utilizada no trabalho.

%Si	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	%SiC	%Fe _{met}	%FeO
25~30	25~30	15~25	10~12	3~4	2~10	4 _{máx}

4.2.2 – Briquete de Carepa

Foi sugerido no presente trabalho a utilização do briquete de carepa, apresentado na figura 4.2. Tal material foi desenvolvido pela SOLVI Insumos e será adicionado no processo por meio do silo aéreo de abastecimento do convertedor LD.



Figura 4. 2 - Carepa briquetada.

Os materiais supracitados foram colocados em *big bags* e enviados para aplicação, figura 4.3.



Figura 4. 3- Big Bag com briquetes prontos para aplicação.

4.3 – Metodologia Experimental

O presente trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas:

1ª etapa: Coleta dos dados das corridas de acordo com a prática adotada pela usina.

2ª etapa: Balanço de massa do Convertedor LD para as adições de fundentes (cal calcítica e dolomítica) e escória de FeSi briquetada, de acordo com o teor de silício e fósforo do gusa. E adição do briquete de carepa conforme a análise do teor de cal livre.

3ª etapa: Desenvolvimento de um modelo com base no balanço de massa para realizar as adições dos fundentes, escória de FeSi briquetada e briquete de carepa.

4ª etapa: Realização das corridas experimentais.

4.3.1 – Coleta dos dados

Foram acompanhadas 52 corridas. Os parâmetros que foram observados durante a coleta de dados foram:

1. Composição química do gusa;
2. Composição química do aço final de sopro;
3. Composição química da escória final de sopro;
4. Basicidade da escória;
5. Adições de cal calcítica e dolomítica;
6. Temperatura final de sopro;
7. Tempo de tratamento;
8. Peso total da carga metálica (gusa e sucata).

Foram coletadas amostras de escória de final de sopro de todas as corridas para a análise de cal livre. Os dados coletados podem ser observados no apêndice I, tabelas I.1 a I.6.

4.3.2 – Ajuste da Basicidade da Escória

A basicidade durante o refino no convertedor LD praticado pela usina varia na faixa de 2,24 a 3,70. Dessa forma, a basicidade será visada de acordo com o teor de fósforo do gusa proveniente dos Alto-Fornos, permitindo uma melhor taxa de desfosforação sem que haja um elevado consumo de fundentes.

Desse modo, o ajuste da basicidade para teores de fósforo [P] do gusa maior ou igual que 0,20% foi realizado conforme equação 4.1.

$$\frac{P_{\text{CaO}} + P_{\text{MgO}}}{P_{\text{SiO}_2}} = 2,6 \quad (4.1)$$

Onde,

P_{CaO} = peso total de cal (kg);

P_{MgO} = peso de MgO presente na cal dolomítica (kg);

P_{SiO_2} = peso da sílica presente na escória (kg).

E para teores de fósforo [P] menores do que 0,20%, o ajuste foi realizado conforme a equação 4.2.

$$\frac{P_{\text{CaO}} + P_{\text{MgO}}}{P_{\text{SiO}_2}} = 2,8 \quad (4.2)$$

4.3.3 – Balanço de Massa Simplificado do Convertedor LD

Para realizar o balanço de massa foi considerado alguns parâmetros, tais como, teor mínimo de silício do gusa e peso da carga metálica. Apesar de grande variação, a carga metálica foi fixado em 30 toneladas. Ainda foram definidos: porcentagem de MgO na faixa de 7 a 9%; teor de FeO na faixa de 28 a 30% e a relação entre cal dolomítica e cal calcítica mantida em 1,2. Abaixo serão descritos os balanços de massa para o cálculo de fundentes.

O peso de sílica da equação 4.1 e 4.2 foram calculados em função do teor de silício do gusa, conforme a equação 4.3, sendo que este teor varia na faixa de 0,2 a 1,2%.

$$P_{SiO_2} = ([\%Si] * Cap LD * PM_{SiO_2}) / PM_{Si} \quad (4.3)$$

Onde,

P_{SiO_2} = peso da sílica (kg);

$[\%Si]$ = porcentagem do silício no banho;

Cap LD = capacidade do convertedor LD (30000 kg);

PM_{SiO_2} = peso molecular da sílica (g/mol);

PM_{Si} = peso molecular do silício (g/mol).

Resolvendo a equação 4.3, obtêm-se o peso de sílica para cada teor de Si, conforme a tabela IV.2.

Tabela IV. 2 - Peso de sílica em função do teor de silício do gusa.

$\%Si$	P_{SiO_2} (kg)
0,2	128,38
0,3	192,56
0,4	256,75
0,5	320,94
0,6	385,13
0,7	449,32
0,8	513,50
0,9	577,69
1,0	641,88
1,1	706,07
1,2	770,26

Substituindo os resultados da equação (4.3) na (4.1) obtém-se a relação peso de CaO mais MgO em função do peso da sílica para teores de fósforo maior ou igual 0,20 % de conforme tabela IV. 3.

Tabela IV. 3 - Relação do peso da cal total e peso de MgO presente na cal dolomítica para fósforo maior ou igual a 0,20%.

%Si	P _{SiO₂} (kg)	P _{CaO} + P _{MgO} (kg)
0,2	128,38	333,79
0,3	192,56	500,66
0,4	256,75	667,55
0,5	320,94	834,45
0,6	385,13	1001,34
0,7	449,32	1168,23
0,8	513,50	1335,10
0,9	577,69	1502,00
1,0	641,88	1668,90
1,1	706,07	1835,80
1,2	770,26	2002,70

Substituindo os resultados da equação (4.3) na (4.2) obtém-se a relação peso de CaO total mais MgO em função do peso da sílica para fósforo menor que 0,20% conforme tabela IV. 4.

Tabela IV. 4 - Relação do peso da cal total e peso de MgO presente na cal dolomítica para fósforo menor que 0,20%.

%Si	P _{SiO₂} (kg)	P _{CaO} + P _{MgO} (kg)
0,2	128,38	359,46
0,3	192,56	539,17
0,4	256,75	718,90
0,5	320,94	898,63
0,6	385,13	1078,36
0,7	449,32	1258,10
0,8	513,50	1437,80
0,9	577,69	1617,53
1,0	641,88	1797,26
1,1	706,07	1977,00
1,2	770,26	2156,73

Diante dos dados acima foi calculado o peso da escória conforme a equação 4.4.

$$P_{Esc} = P_{CaO} + P_{MgO} + P_{FeO} + P_{SiO_2} \quad (4.4)$$

Onde,

P_{Esc} = peso da escória (kg);

P_{FeO} = peso do óxido de ferro (kg);

P_{CaO} + P_{MgO} = definidos na equação (4.1);

P_{SiO₂} = peso da sílica definido na equação (4.3).

Substituindo os valores de P_{CaO} + P_{MgO} da tabela IV. 3 e o P_{FeO} que é constante na equação (4.4) obtém-se os seguintes pesos de escória para fósforo maior ou igual a 0,20% para cada teor de silício do gusa, que são mostrados na tabela IV. 5.

Tabela IV. 5 - Peso de escória em função do teor de silício do gusa quando o fósforo for maior do que 0,20%.

%Si	P _{FeO} (kg)	P _{SiO₂} (kg)	P _{CaO} + P _{MgO} (kg)	P _{Esc} (kg)
0,2	650	128,38	333,79	1112,17
0,3	650	192,56	500,66	1343,22
0,4	650	256,75	667,55	1574,30
0,5	650	320,94	834,45	1805,39
0,6	650	385,13	1001,34	2036,47
0,7	650	449,32	1168,23	2267,55
0,8	650	513,50	1335,10	2498,60
0,9	650	577,69	1502,00	2729,69
1,0	650	641,88	1668,90	2960,78
1,1	650	706,07	1835,80	3191,87
1,2	650	770,26	2002,70	3422,96

Substituindo os valores de P_{CaO} + P_{MgO} da tabela IV. 4 e o P_{FeO} que é constante na equação (4.4) obtém-se os seguintes pesos de escória para fósforo menor que 0,20% para cada teor de silício do gusa, que são mostrados na tabela IV. 6.

Tabela IV. 6 - Peso de escória em função do teor de silício do gusa quando o fósforo for menor do que 0,20%.

%Si	P _{FeO} (kg)	P _{SiO₂} (kg)	P _{CaO} + P _{MgO} (kg)	P _{Esc} (kg)
0,2	650	128,38	359,46	1137,84
0,3	650	192,56	539,17	1381,73
0,4	650	256,75	718,90	1625,65
0,5	650	320,94	898,63	1869,57
0,6	650	385,13	1078,36	2113,49
0,7	650	449,32	1258,10	2357,42
0,8	650	513,50	1437,80	2601,3
0,9	650	577,69	1617,53	2845,22
1,0	650	641,88	1797,26	3089,14
1,1	650	706,07	1977,00	3333,07
1,2	650	770,26	2156,73	3576,73

Como no processo padrão da usina é estabelecido uma quantidade mínima de adição de fundentes para teores de silício menor ou igual a 0,5% de 600 kg de cal dolomítica e 500 kg de cal calcítica, dessa forma, ocorrerá uma saturação de cal o que elevará a temperatura líquidus da escória, formando cristais de cal que não interagem com o banho, o que diminui a taxa de desfosforação. Para evitar a redução da taxa de desfosforação devido a formação dos cristais, foi estabelecido um teor mínimo de silício no gusa de 0,5% no convertedor LD e um volume mínimo de escória de 1800 kg, para que o coeficiente de atividade de CaO mantenha-se elevado e uma grande fração de fase líquida da escória.

Como se pode observar que nas tabelas IV.4 e IV.5 para teores de silício menores do que 0,5% o volume de escória gerada foi menor que o volume mínimo estabelecido, diante disso há a necessidade de elevar este teor de silício a 0,5%, adicionando briquete de escória de FeSi com a composição apresentada na tabela IV.1, sendo que os teores de silício e sílica considerado para o balanço foram os seguintes:

Si: 25%;

SiO₂: 30%.

Assim a quantidade de sílica que falta para atingir o volume de escória e o teor de silício determinados acima foi calculado conforme a equação 4.5.

$$P_{\text{SiO}_2}^* = \left(320 - \frac{[\% \text{Si}]}{100} \times P_{\text{aço}} \times \frac{PM_{\text{SiO}_2}}{PM_{\text{Si}}} \right) \quad (4.5)$$

Onde,

$P_{\text{SiO}_2}^*$ = peso da sílica que falta (kg);

$[\% \text{Si}]$ = porcentagem de silício do gusa;

$P_{\text{aço}}$ = peso do aço (30000 kg);

Resolvendo a equação (4.5) variando teores de Si de 0,2 a 0,4%, obtém-se a relação apresentada na tabela IV. 7.

Tabela IV. 7 - Peso da sílica que falta para atingir o volume de escória determinado em função do teor de silício do gusa.

%Si	P _{SiO₂} [*] (kg)
0,2	191,96
0,3	127,94
0,4	63,92

Para calcular a quantidade escória FeSi briquetada a ser adicionada utilizou a equação 4.6.

$$P_{Esc}^{ad} = P_{SiO_2}^* \times \%Si_{esc}^* \times \frac{PM_{SiO_2}}{PM_{Si}} + P_{SiO_2}^* \times \%SiO_{2\,esc}^* \quad (4.6)$$

Onde,

P_{Esc}^{ad} = peso do briquete FeSi adicionado (kg/corrída);

$P_{SiO_2}^*$ = peso da sílica que falta (kg);

$\%Si_{esc}^*$ = porcentagem do silício do briquete FeSi;

$\%SiO_{2\,esc}^*$ = porcentagem de sílica da briquete FeSi.

Substituindo os valores da equação (4.5) na (4.6) obteve-se a seguinte relação, como pode ser visto na figura 4.4.

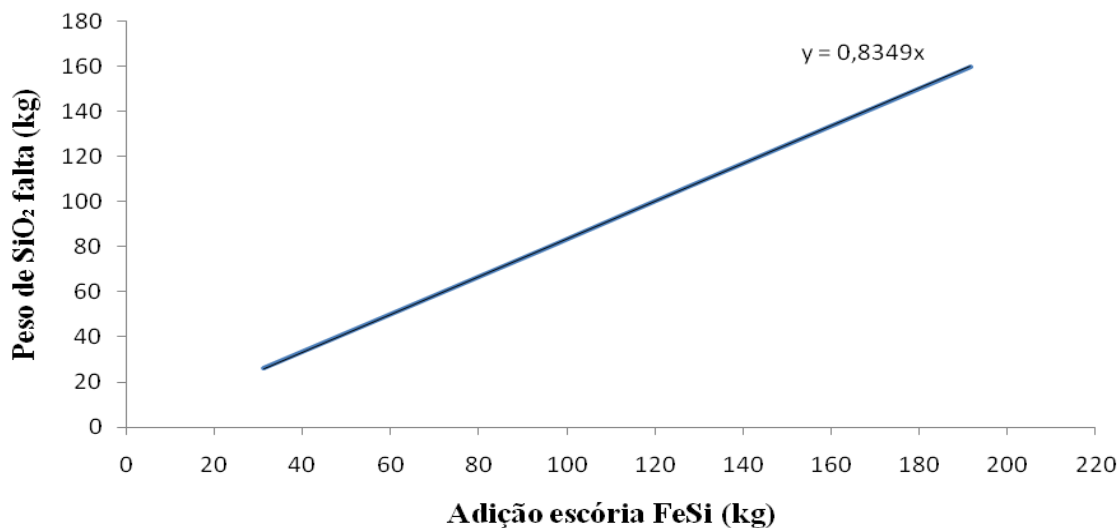


Figura 4. 4 - Peso de sílica que falta em função do peso de escória de FeSi briquetada.

Dessa forma para elevar o teor de silício ao valor desejado de 0,5% através da adição do briquete de escória de FeSi pode ser obtido através da equação 4.7.

$$P_{Esc}^{ad} = 0,84 \times P_{SiO_2}^* \quad (4.7)$$

Onde,

P_{Esc}^{ad} = peso da escória de FeSi briquetada a ser adicionada por corrida (kg).

Substituindo os valores da equação (4.6) na (4.7), obtém-se a relação conforme a tabela IV. 8.

Tabela IV. 8 - Quantidade de escória FeSi briquetada a ser adicionada para manter o teor de Si em 0.5%.

%Si	$P_{SiO_2}^*$ (kg)	P_{Esc}^{ad} (kg)
0,2	191,96	161,24
0,3	127,94	107,46
0,4	63,92	53,69

A quantidade de escória FeSi briquetada a ser adicionada em função do teor de silício pode ser vista também na figura 4.5.

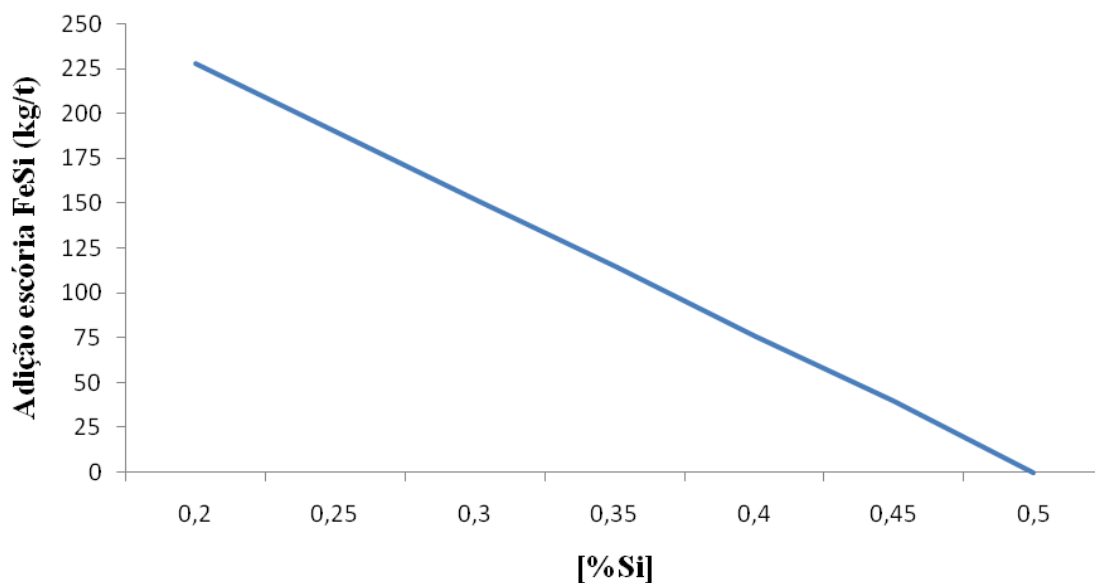


Figura 4. 5 - Adição de escória FeSi briquetada em função do teor de Si do gusa.

Após a adição de escória FeSi briquetada, o teor de silício do gusa determinado acima foram obtidos, diante disso foi determinado a quantidade de cal dolomítica a ser adicionado de acordo com a basicidade estabelecida na equação 4.8.

$$P_{CaOMgO} = \frac{P_{Esc} * (\%MgO)}{\%MgO_{CaOMgO}} \quad (4.8)$$

Onde,

P_{CaOMgO} = peso da cal dolomítica (kg);

P_{Esc} = peso da escória (kg);

$(\%MgO)$ = porcentagem de MgO na fase escória;

$\%MgO_{CaOMgO}$ = porcentagem de MgO presente na cal dolomítica.

Para o calculo do peso da cal dolomítica foi considerado que:

$(\%MgO) = 9\%$;

$\%MgO_{CaOMgO} = 35\%$.

Substituindo o peso da escória obtido na tabela IV. 5 na equação (4.7) obtemos os seguintes pesos de cal dolomítica para teores de fósforo maior ou igual a 0,20 % a ser adicionados em função do teor de silício, como mostra a tabela IV. 9, sendo que para valores menores do que 0,5% Si o peso a ser adicionado de cal dolomítica serão iguais aos pesos adicionados para 0,5%.

Tabela IV. 9 – Peso de cal dolomítica em função do teor de silício quando o fósforo for maior que 0,20% no gusa.

%Si	P _{Esc} (kg)	Peso cal dolomítica (kg)
0,5	1805,39	464,24
0,6	2036,47	523,66
0,7	2267,55	583,06
0,8	2498,60	642,50
0,9	2796,69	701,92
1,0	2960,78	761,34
1,1	3191,87	820,77
1,2	3422,96	880,19

Para o cálculo da cal calcítica foi utilizado à equação 4.9.

$$\frac{P_{\text{CaOMgO}}}{P_{\text{CaO}}} = 1,2 \quad (4.9)$$

Substituindo os valores determinados na equação (4.8) na (4.9) obtém-se o peso da cal calcítica conforme a tabela IV. 10.

Tabela IV. 10 – Adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício quando o fósforo for maior ou igual que 0,20% no gusa.

%Si	Cal dolomítica (kg)	Cal calcítica (kg)
0,5	464,24	386,87
0,6	523,66	436,38
0,7	583,06	485,88
0,8	642,50	535,42
0,9	701,92	584,93
1,0	761,34	634,45
1,1	820,77	683,98
1,2	880,19	733,49

A quantidade de adições dos fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício e quando o teor de fósforo é maior igual a 0,20% pode ser observado na figura 4.6.

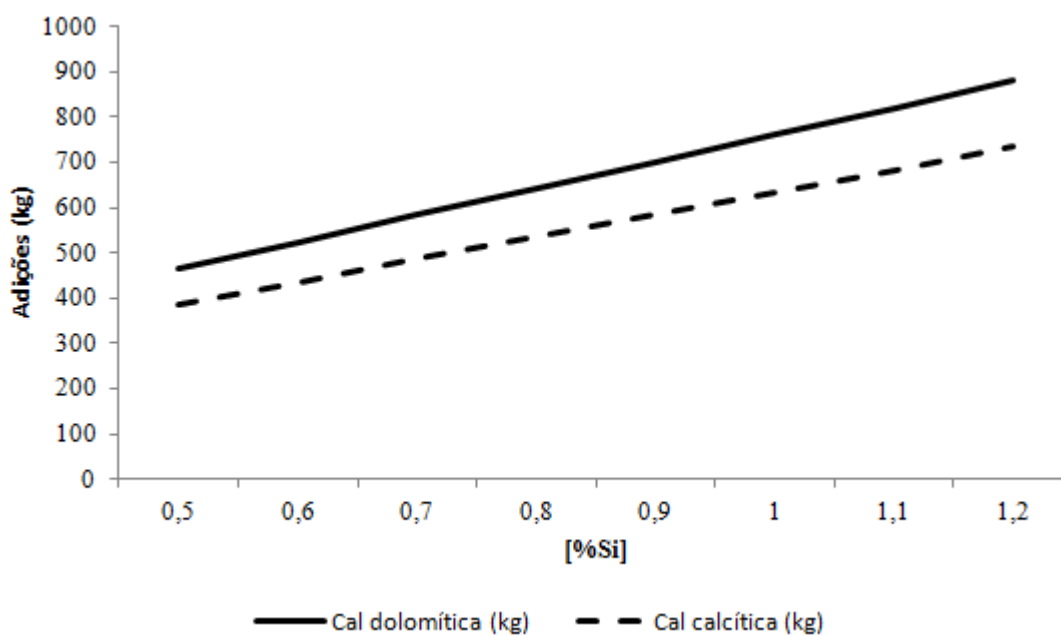


Figura 4. 6– Adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício para teores de fósforo maior ou igual a 0,20%.

Para calcular a quantidade de cal dolomítica a ser adicionada para teores de fósforo menores do que 0,20% os pesos das escórias da tabela IV. 6 foram substituídos na equação 4.8, como pode ser visto na tabela IV.11.

Tabela IV. 11 - Peso de cal dolomítica em função do teor de silício quando o fósforo for menor que 0,20% no gusa.

%Si	P _{Esc} (kg)	Peso cal dolomítica (kg)
0,5	1869,57	480,75
0,6	2113,49	543,47
0,7	2357,42	606,19
0,8	2601,30	668,91
0,9	2845,22	731,63
1,0	3089,14	794,35
1,1	3333,07	857,08
1,2	3576,73	919,73

Para o calculo da cal calcítica o peso da cal dolomítica da tabela IV. 11 foram substituídos na equação (4.9), os pesos da cal calcítica são demonstrados na tabela IV. 12.

Tabela IV. 12 – Adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício quando o fósforo for menor do que 0,20% no gusa.

%Si	Cal dolomítica (kg)	Cal calcítica (kg)
0,5	480,75	400,63
0,6	543,47	452,89
0,7	606,19	505,16
0,8	668,91	557,43
0,9	731,63	609,69
1,0	794,35	661,96
1,1	857,08	714,23
1,2	919,73	766,44

A quantidade de adições de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício e quando o teor de fósforo é menor que 0,20% pode ser observado na figura 4.6.

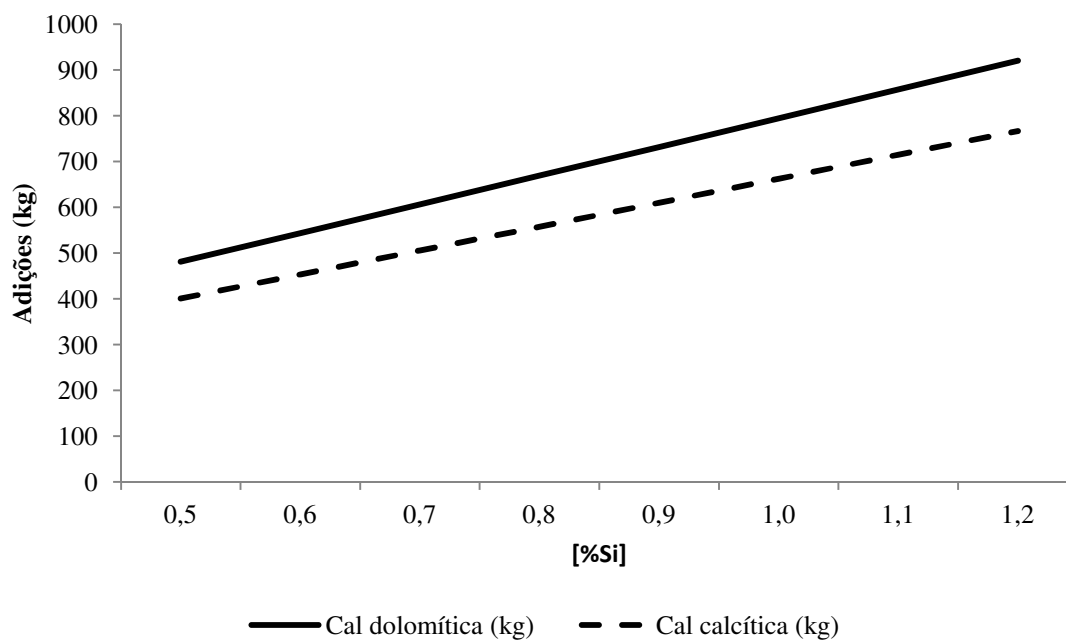


Figura 4. 7 – Adições de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício para teores de fósforo menor que 0,20%.

4.3.4 – Análise Química do Teor de Cal Livre

Para calcular a quantidade de adição do briquete de carepa, foi realizada análise química do teor de cal livre por via úmida no laboratório da SOLVI Insumos, a amostra de escória fim de sopro é apresentada, conforme figura 4.8.



Figura 4. 8 – Amostra de escória final de sopro.

As amostras de escória de fim de sopro foram pulverizadas em moinhos de disco conforme figura 4.9, as amostras pulverizadas podem ser observadas na figura 4.10. É necessário imantar as amostras para retirar o ferro metálico, no entanto no momento que foi realizado a imantação toda a amostra foi captada pelo imã, inviabilizando a análise química. Então houve a necessidade de nova coleta de amostras para à análise de cal livre, onde a separação do ferro metálico foi feita utilizando um imã mais fraco. Os novos dados utilizados para podem ser observados no apêndice I, item I.1.1.



Figura 4. 9 – Moinho de disco utilizado para preparação da amostra.



Figura 4. 10 – Amostra de escória de final de sopro pulverizada.

As amostras foram colocadas em cadinho conforme figura 4.11 e levadas para a estufa a 110°C para retirada da umidade.

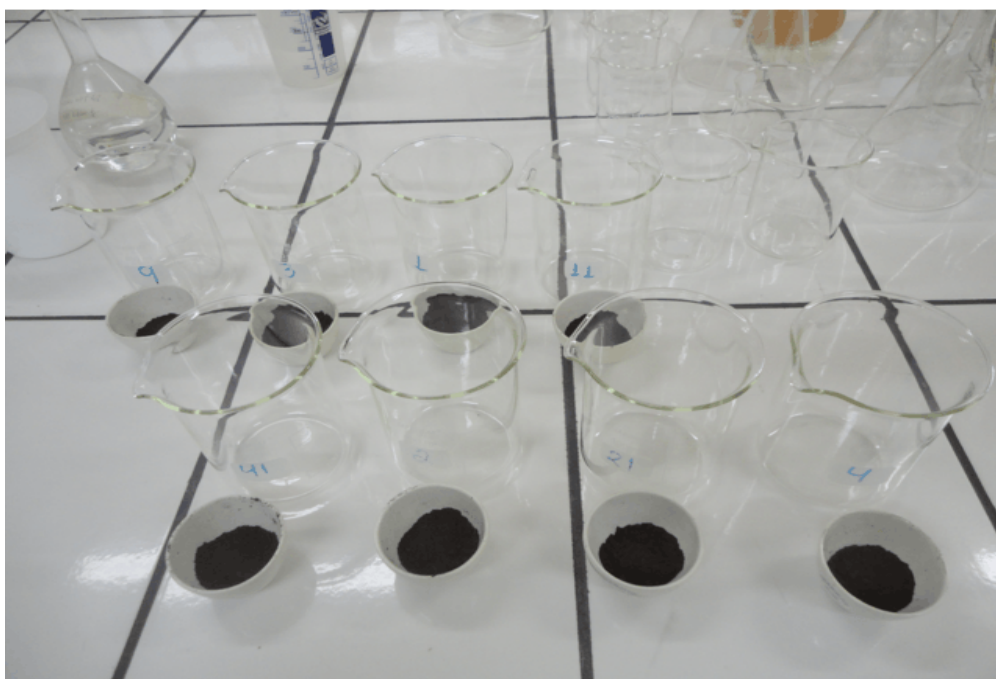


Figura 4. 11 – Amostra de escória final preparada para início da análise de cal livre por via úmida.

Utilizou-se amostras de 0,5 gramas, que foram diluídos em 50 ml de solução de sacarose a 30% um Becker de 400 mL. Em seguida, o becker foi levado para a chapa elétrica para aquecimento até o início de fervura, depois para o banho maria onde permaneceu durante 30 minutos e levado novamente para a chapa elétrica onde permaneceu até o início da fervura. Finalmente, a amostra foi filtrada para separar o resíduo da cal livre ligada à sacarose.

O resíduo gerado durante a filtragem foi colocado em um cadinho de porcelana para secagem e calcinação a 900°C durante duas horas em um forno mufla. Após a calcinação, o resíduo foi colocado em um becker e atacado com HCl 0,1% e oxidado com HNO₃ em seguida secado. Após essa etapa o resíduo foi dissolvido em 30 ml de HCl 0,1% e adicionado gotas de hidróxido de amônio concentrado até a precipitação do ferro e manganês contido. Em seguida, a solução foi filtrada em um balão de 250 ml. Após resfriado, foi aferido e pipetado 50 ml em um becker. Foram adicionados 30 ml de água bromada e adicionado 30 ml de cloreto de amônio a 10%, permanecendo na chapa elétrica até a fervura. Em seguida foi filtrado em erlenmeyer e após resfriado foi levado para titulação. O calculo da cal livre foi realizado conforme a equação 4.10.

$$\%CaO_{\text{Livre}} = \frac{(P_i^{\text{CaO}} - P_f^{\text{CaO}})}{P_i^{\text{CaO}}} \times 100 \quad (4.10)$$

Onde,

$\%CaO_{\text{Livre}}$ = porcentagem de cal livre;

P_i^{CaO} = peso inicial de cal (g);

P_f^{CaO} = peso final de cal (g).

Resolvendo a equação (4.10) obtém-se que a cal livre é 0,93%.

Assim, a reação do Fe₂O₃ com a cal produz o composto 3CaO.Fe₂O₃. Fazendo-se um balanço de massa conforme a equação 4.11 obtém-se a quantidade de briquete de carepa necessário para reagir com a cal livre.

$$P_{\text{FeO}}^{\text{ad}} = \frac{\% \text{CaO}_{\text{livre}} \times P_{\text{esc}} \times \text{PM}_{\text{FeO}}}{\text{PM}_{\text{CaO}}} \quad (4.11)$$

Onde,

$P_{\text{FeO}}^{\text{ad}}$ = peso do briquete de carepa a ser adicionado (kg/corrída) ;

$\% \text{CaO}_{\text{Livre}}$ = porcentagem de cal livre;

P_{esc} = peso da escória (kg);

PM_{FeO} = peso molecular de Fe_2O_3 (g/mol);

PM_{CaO} = peso molecular da cal (g/mol).

Assumindo o peso de escória de 99 kg/t de aço e resolvendo a equação (4.11) para $\% \text{CaO}_{\text{Livre}}$, obtêm-se o peso de carepa briquetada a ser adicionado.

Diante dos resultados do balanço de massa, serão realizadas 30 corridas e as adições dos fundentes (cal calcítica e dolomítica) e escória de FeSi briquetada serão realizadas de acordo com o modelo simplificado feito no *Visual Basic*, como apresentado no apêndice I, item I.4, e o briquete de carepa será adicionado via silo quando o sopro atingir 60%.

4.3.5 – Detecção do Teor de Silício da Escória de FeSi

A escória de FeSi como matéria prima para a fabricação do briquete de escória de ferro-silício foi utilizada no presente trabalho para o controle da composição química e ajuste do volume de escória na operação de refino primário no convertedor LD.

Como se trata de um resíduo constituído de diversas fontes existe uma variação significativa do teor de silício metálico. Para se utilizar esse material obtendo melhores

resultados é necessário o controle do teor de silício. A análise química por via úmida apresenta-se inadequada para a análise devido ao elevado tempo demandado.

Para contornar tal problema foi utilizado uma técnica de detecção do teor de silício metálico por meio do volume de hidrogênio gasoso produzido na reação com a solução de hidróxido de sódio a 40%.

Dessa forma, o teor de silício metálico pode ser determinado rapidamente e com precisão para realizar as adições necessárias no convertedor LD de acordo com a necessidade de cada tratamento, proporcionando os melhores resultados metalúrgicas.

4.3.5.1 - Método de Análise no Eudiômetro

A amostra é moída e pesada. Em seguida é dissolvida em solução de NaOH a 40% e aquecida até 50°C, quando a reação entre o silício metálico e o hidróxido de sódio ocorre em alta velocidade gerando o gás hidrogênio. O volume de H₂ gerado é medido em condições ambiente permitindo a determinação precisa e rápida do teor de silício metálico.

A determinação é precisa porque a sílica não reage com o hidróxido de sódio, assim, todo o H₂ gerado é proveniente do silício metálico. Além disso, o único contaminante que poderia influenciar na geração de H₂ é o alumínio metálico, o ferro metálico presente na amostra não é capaz de reagir com o hidróxido de sódio em presença de silício.

A detecção do teor de silício metálico no Eudiômetro (figura 4.12) ocorre por meio do volume de gás H₂ gerado conforme a equação 4.12 abaixo:



A reação 4.12 ocorre mediante o aquecimento do reator por chama e pode-se identificar o término da reação quando o nível do menisco da bureta, onde se coleta o gás, estabiliza-se.

Após o aquecimento, desliga-se a chama e aguarda-se o resfriamento do gás e do aparato até a temperatura de aproximadamente 27°C. Então, a leitura do volume de gás é feita no nível do menisco por meio da altura da coluna deslocada. Sendo que para cada mol de H₂ gerado, ocorre o consumo de 0,5 mol de silício metálico.



Figura 4. 12 – Eudiômetro.

Dessa forma, para determinar o teor de silício metálico presente utiliza-se as equações 4.13 a 4.20 abaixo:

$$\%Si = \frac{m_{Si}}{m_a} \times 100 \quad (4.13)$$

Onde,

m_{Si} = massa de silício metálico;

m_a = massa da amostra analisada.

Sendo a massa do silício metálico definida pela equação 4.14..

$$m_{Si} = n_{Si} \times MM_{Si} \quad (4.14)$$

Onde,

$n_{Si} = n^\circ$ de mol de silício metálico;

MM_{Si} = massa molar do silício metálico.

O número de mol do silício metálico é calculado por meio da equação 4.15.

$$n_{Si} = \frac{n_{H_2}}{2} \quad (4.15)$$

Onde,

$n_{H_2} = n^\circ$ de mol de H_2 .

Para calcular o número de mols do gás hidrogênio é utilizado a equação 4.16.

$$n_{H_2} = \frac{PV_{H_2}}{RT} \quad (4.16)$$

Onde,

P = pressão = 1 atm;

V_{H_2} = volume de H_2 ;

R = constante = 0,082 (atm.L/mol.K);

T = temp. do gás = faixa (25 a 30).

O volume do gás hidrogênio é fornecido pela equação 4.17.

$$V_{H_2} = \pi r^2 h \quad (4.17)$$

Onde,

r = raio da bureta = 3,65 cm;

h = altura do volume deslocado (cm).

Dessa forma, obtém-se a equação geral para calcular o teor de silício metálico, ver equação 4.18.

$$\%Si = \frac{\frac{1}{2} \times \frac{P\pi r^2 h}{RT} \times MM_{Si}}{ma} \times 100 \quad (4.18)$$

Comparando-se a equação 4.18 com a equação 4.13 e substituindo-se os valores conhecidos obtém-se:

$$m_{Si} = h \times 0,0162 \quad (4.19)$$

Substituindo a equação 4.19 na equação 4.13, obtém-se finalmente o teor de silício metálico na amostra analisada, conforme equação 4.20.

$$\%Si = \frac{h}{ma} \times 1,62 \quad (4.20)$$

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Caracterizações do Processo Produtivo da Usina

Serão descritos os aspectos metalúrgicos e qualitativos das corridas de acordo com a prática padrão da usina.

5.1.1 – Parâmetros de Controle na Experiência

Durante o acompanhamento das corridas de acordo com a prática padrão do processo produtivo da usina, alguns parâmetros foram observados tais como: consumo de fundentes (cal calcítica e dolomítica), basicidade, teor de FeO e MgO da escória, temperatura e o tempo de tratamento. A média geral e o desvio padrão desses parâmetros podem ser observados na tabela V.1.

Tabela V. 1 – Média geral e desvio padrão dos parâmetros de acordo com a prática padrão utilizada pela usina.

Parâmetros Avaliados	Cal Calcítica (kg)	Cal Dolomítica (kg)	Basicidade	%(FeO)	%(MgO)	Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de Tratamento (min.)
Média	764	946	2,71	30,36	10,76	1672	19,59
Desvio	115,75	243,38	0,315	5,45	1,40	20,45	2,28

A basicidade média está um pouco abaixo do valor recomendado por Husken (2011), de 3. O teor médio de MgO e temperatura apresentam-se elevados com relação à faixa de 7 a 9% e 1630 °C, respectivamente, conforme valores recomendados pelo referido autor.

O apêndice I apresenta os dados das corridas acompanhadas, de acordo com a prática padrão da usina.

5.1.2 – Resultados da Análise Química de Cal Livre por Via Úmida

Tendo como um dos principais objetivos a redução de cal livre no processo, foram coletadas treze amostras de escória de fim de sopro (apêndice 1, item I.1, tabela I.1.1) para realizar a análise química de cal livre por via úmida no laboratório da Solvi em amostras retiradas de acordo com a prática padrão de fabricação de aço adotada pela usina. Os resultados dessas análises podem ser vistos na tabela V.2.

Tabela V. 2– Resultados da análise de cal livre dos dados coletados na usina.

Corridas	%[Si]	Adições (kg)		CaO Livre (%)
		Cal Calcítica	Cal Dolomítica	
1	0,256	672,9	738,5	2,75
2	0,220	614,9	692,8	4,70
3	0,265	711,1	759,9	3,99
4	0,221	621,0	724,8	4,80
5	0,448	755,3	724,8	4,15
6	0,460	897,2	975,1	4,04
7	0,390	720,2	784,3	2,05
8	0,441	720,2	793,5	3,30
9	0,567	888,1	959,8	4,72
10	0,387	753,8	810,3	3,26
11	0,325	555,4	668,4	2,68
12	0,538	949,1	1052,9	4,41
13	0,456	752,0	897,0	2,50
Média	0,383	739	814	3,55
Desvio	0,117	115,792	120,036	0,911

De acordo com a tabela V.2, as corridas apresentam elevado teor de cal livre, o que significa que parte dos fundentes adicionados não está interagindo com o banho, por apresentarem-se em forma de cristais. Tal fato ocorre devido à adição excessiva de cal em relação ao teor de silício do gusa, impacta negativamente nos custos de fabricação do aço líquido, além de prejudicar significativamente a reação de desfosforação do aço.

Na figura 5.1 pode-se observar a relação das adições de fundentes com o teor do silício do gusa e a cal livre.

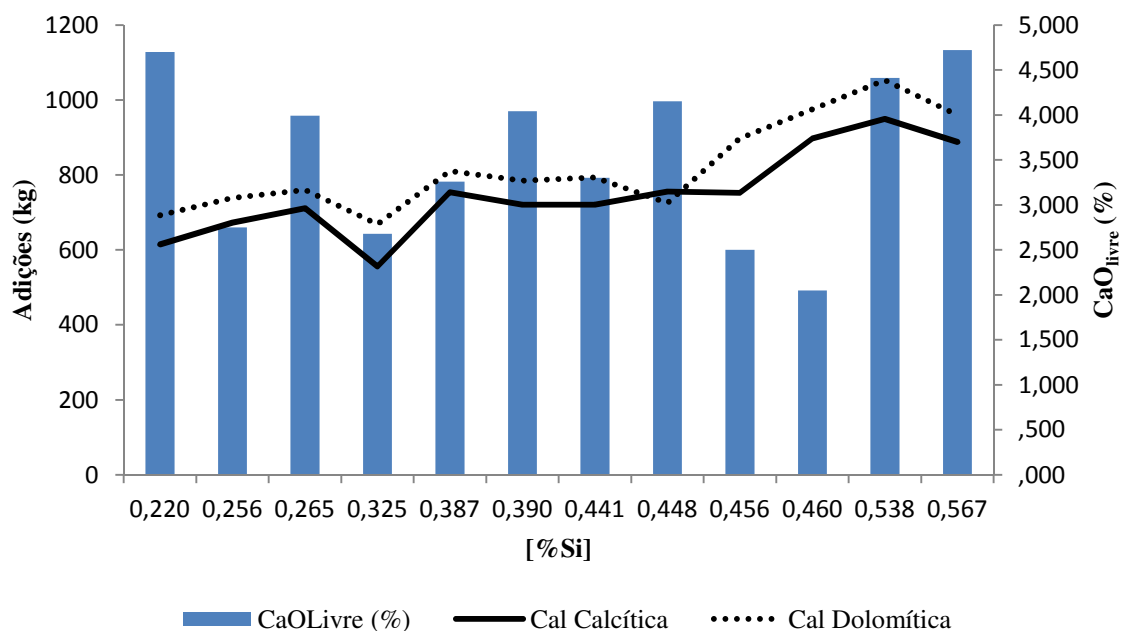


Figura 5. 1 - Adições de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício do gusa.

De um modo geral pode-se avaliar que as condições operacionais do refino primário apresentam grandes variações em relação ao teor de silício do gusa, gerando uma escória com elevada formação de cristais, prejudicando sua fluidez, provocando projeções de escória e aço durante o sopro. Essas projeções comprometem o rendimento metálico do refino do aço e a produtividade do LD, uma vez que os cascões formados demandam tempo excessivo de manutenção do equipamento.

5.1.3 – Partição de Fósforo

Tendo como principal objetivo do trabalho a redução dos teores finais de fósforo, para atender as mais rigorosas exigências da qualidade dos aços e levando em conta que os teores de fósforo dos minérios disponíveis vêm aumentando sistematicamente, a partição de fósforo dos dados coletados das corridas de acordo com a prática padrão da usina foi dividida em grupos de acordo com a basicidade, onde o grupo 1, basicidade

esta na faixa de 2 a 2,5, grupo 2, de 2,5 a 3 e no grupo 3 maior do que 3. Os parâmetros que influenciam a partição de fósforo, além da basicidade são o teor de MgO da escória e a temperatura. Dessa forma, a partição de fósforo foi avaliada em função desses três parâmetros como podem ser observados nos itens abaixo.

5.1.3.1 – Influência da Basicidade na Partição de Fósforo

Para analisar a influência da basicidade na partição de fósforo as corridas foram divididas em três grupos, onde o grupo 1 basicidade está entre 2 a 2,5 e a temperatura média de 1663 °C, o grupo 2, a basicidade está entre 2,5 a 3 e com uma temperatura média de 1679 °C e o grupo 3 a basicidade está acima de 3 com uma temperatura média de 1660 °C. A figura 5.2 mostra a basicidade e a partição de fósforo média para cada grupo.

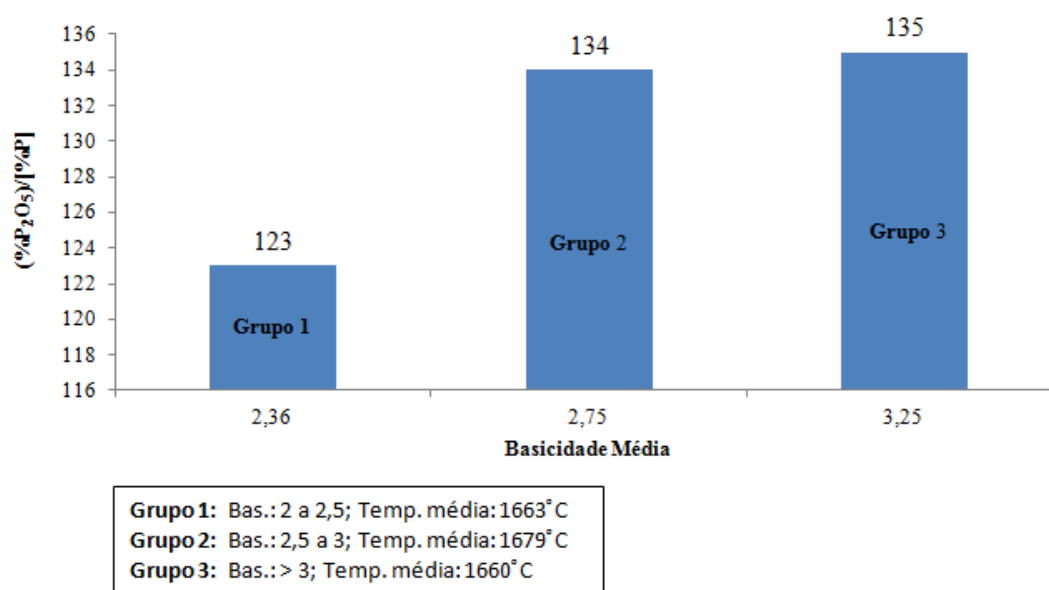


Figura 5. 2 - Influência da basicidade na partição de fósforo.

Uma análise preliminar mostra que a basicidade apresenta forte influência na partição de fósforo, há uma tendência que o aumento da basicidade melhore a partição de fósforo. No entanto, ao analisar o grupo 2 e 3 pode-se ver que esse aumento de

basicidade tem um limite, sendo que praticamente não há diferença na partição de fósforo entre os dois e, além disso, o grupo 2 tem uma temperatura média maior o que significa que controlando a basicidade na faixa de 2,5 a 3 a uma temperatura mais baixa obtém-se uma partição de fósforo melhor sem aumentar o consumo de fundentes.

Fazendo uma análise global, utilizando as corridas dos três grupos, obtém-se uma basicidade média de 2,78 e a partição média de fósforo de 131.

5.1.3.2 – Influência da Temperatura na Partição de fósforo

Para avaliar a influência da temperatura na partição de fósforo as corridas foram divididas em dois grupos, sendo que no grupo 1 a temperatura está entre 1620 a 1650 °C e no grupo 2, acima de 1650°C.

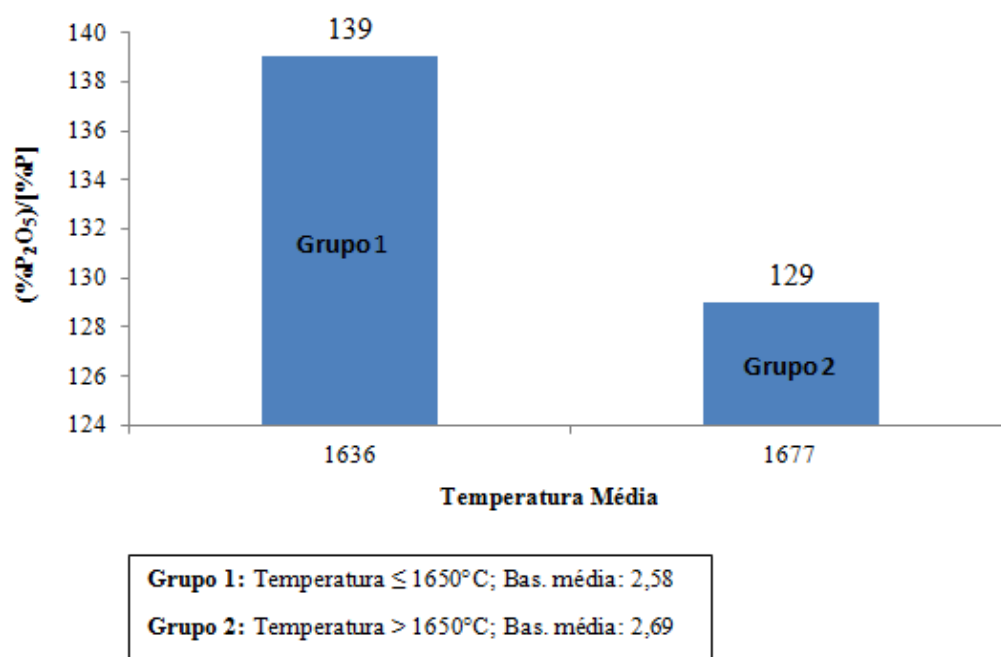


Figura 5. 3 - Influência da temperatura na partição de fósforo.

Através da figura 5.3 percebe-se nitidamente que a temperatura tem grande influência na partição de fósforo com um aumento de aproximadamente 2,5% na temperatura a partição de fósforo foi reduzida em aproximadamente 10%. A partição média de fósforo

considerando-se todas as corridas foi de 131 para uma temperatura média de final de sopro de 1671 °C.

5.1.3.3 – Influência do teor de MgO da escória na Partição de Fósforo

Como as corridas apresentaram grande variação no teor de MgO, foram divididas em dois grupos, onde o grupo 1 para teores de MgO menor que 10, basicidade média de 2,51 e temperatura média de 1654 °C e o grupo 2 para teores de MgO maior que 10, tendo basicidade média de 2,74 e temperatura média de 1674 °C. A partição média de fósforo de cada grupo pode ser analisada na figura 5.4.

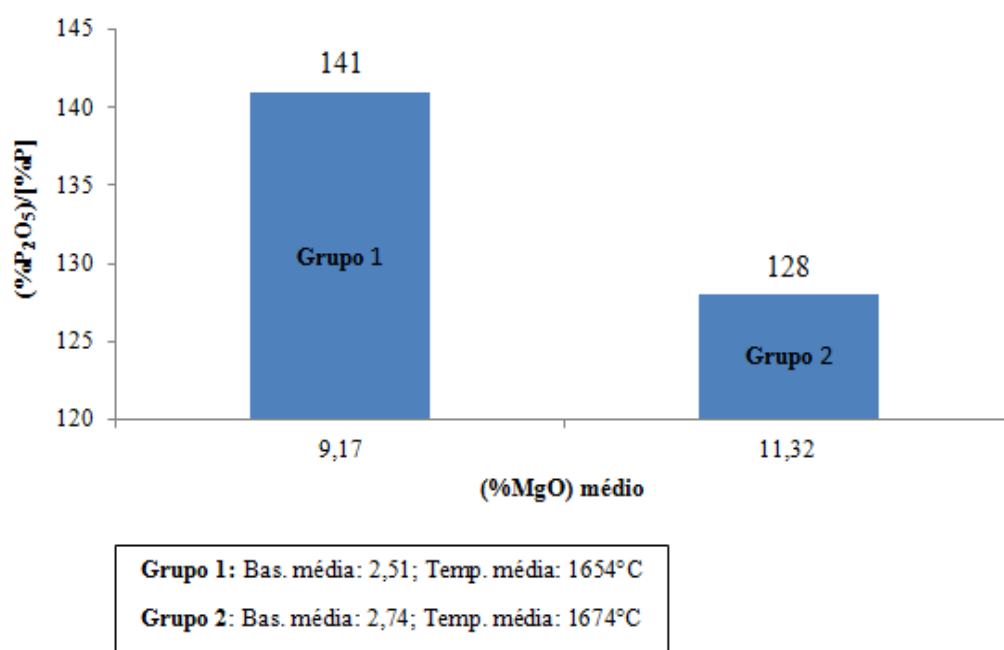


Figura 5. 4 - Influência do teor médio de MgO da escória na partição de fósforo.

A influência do teor de MgO da escória pode ter sido mascarada pelos efeitos da temperatura e da basicidade. É necessário clarear a influência do teor de MgO, avaliando corridas com a mesma temperatura e basicidade da escória, embora em primeira análise parece ser bem menos significativa do que basicidade e temperatura.

5.2 – Condições para realização das corridas experimentais

Para realização das corridas experimentais foram necessárias algumas alterações operacionais, tais como: a adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) que foram realizadas no modo manual no modelo de adições da usina. A sequência de amostragem (gusa, aço e escória) foi alterada para todas as corridas durante a experiência. As amostras de escória foram divididas em duas, onde uma foi analisada a composição química pelo método de espectrometria de fluorescência de raio-x na usina e a outra enviada a Solvi Insumos para análise de cal livre por via úmida. O peso de sucata e gusa não foi alterado. A experiência ocorreu em uma sequência de 30 corridas durante um dia, sendo que as doze primeiras horas do teste foram acompanhadas pelo autor.

Durante a experiência sete corridas foram descartadas, pois não foram realizadas de acordo com o plano de trabalho.

5.3 – Caracterizações do Processo Produtivo da 1º Série Experimental

A seguir serão descritos as alterações no processo metalúrgico no refino primário, com o objetivo de melhorar a partição de fósforo deste processo.

5.3.1 – Parâmetros de Controle na Experiência

Como um dos objetivos do trabalho é a redução do consumo de fundentes, foi desenvolvido um modelo simplificado no *Visual Basic* com base no balanço de massa feito no convertedor LD para o cálculo das adições de fundentes no qual foi mantida a relação 1,2 de cal dolomítica e calcítica e adição de escória de FeSi briquetada. As entradas do modelo são: teor de silício e fósforo do gusa e carga metálica (gusa + sucata). O modelo pode ser visto no apêndice I, item I.4. Após a aplicação do balanço de massa pode-se observar os resultados obtidos através das alterações dos parâmetros na tabela V.3.

Tabela V. 3 – Média e desvio padrão dos parâmetros avaliados na experiência.

Parâmetros Avaliados	Cal Calcítica (kg)	Cal Dolomítica (kg)	Basicidade	%(FeO)	%(MgO)	Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de Tratamento (min)
Média	613	722	2,97	31,25	10,48	1669	17,12
Desvio	39,08	78,81	0,34	4,78	1,21	24,4	1,83

A aplicação do novo modelo possibilitou uma redução significativa nas adições de fundentes em relação à prática anterior. O consumo médio de cal calcítica foi reduzido em cerca de 25% e seu desvio padrão da ordem de 80%, além de uma redução média no consumo de cal dolomítica em torno de 35% e, no desvio padrão, cerca de 70%.

A basicidade sofreu um aumento, aproximando-se do valor desejado, 3. Os teores de FeO e MgO praticamente permaneceram inalterados quando comparados com as corridas de acordo com a prática padrão da usina, no entanto o tempo de tratamento foi reduzido em aproximadamente 15 % e o desvio padrão em 25%. No entanto, não ocorreu abaixamento da temperatura de fim de sopro, conforme planejado, ao contrário permaneceu no patamar de 1670°C o que é considerado muito elevado.

5.3.2 – Resultado da Análise da Escória de FeSi Briquetada

O resultado da análise de silício metálico da escória de FeSi briquetada, feita através do eudiômetro, pode ser observada na tabela V.4, juntamente com os demais constituintes.

Tabela V. 4 - Composição química da escória de FeSi briquetada.

%CaO	%Al ₂ O ₃	%Si°	%MgO	%Fet	%SiO ₂
7,32	15,65	22,76	0,91	12,01	41,21

5.3.3 – Resultados da Análise Química de Cal Livre por Via Úmida

Foram retiradas amostras de escória de fim de sopro das corridas experimentais para realizar a análise química de cal livre por via úmida. Das vinte e três amostras foram

retiradas nove de forma aleatória para realizar a análise química. Para a redução da formação de cal livre foi realizado o controle da adição de fundentes e, além disso, foi mantido o teor mínimo do silício do gusa em 0,5%, por meio de adição de escória de FeSi briquetada. Os resultados podem ser observados na tabela V.5.

Tabela V. 5 – Resultados de análise de cal livre da escória.

Corridas	[%Si]	Adições (kg)		Adições Briquete Escória FeSi (kg)		Adição Briquete de Carepa (kg)	CaO Livre (%)
		Cal Calcítica	Cal Dolomítica	Calculado	Realizado		
5	0,239	615	736	165,51	165	-	1,07
6	0,252	593	712	157,22	150	-	0,91
8	0,277	595	712	141,28	135	-	1,53
9	0,369	593	711	82,61	75	-	0,12
14	0,390	587	705	69,22	60	190	1,2
15	0,254	609	731	155,95	150	104	0,1
16	0,309	623	758	120,87	120	114	1,35
18	0,392	609	730	67,94	60	186	0,87
22	0,368	605	726	82,61	75	168	0,34
Média	0,32	603,22	724,56	115,91	110	152	0,83
Desvio	0,063	11,935	16,599	40,523	42,426	42,43	0,53

Pode-se ver que o teor de cal livre da escória foi significativamente reduzido, de 3,55 para 0,83%. Com valor médio abaixo de 1%, a escória apresentou uma menor fração de cristais o que contribuiu positivamente para a melhoria das condições operacionais: formação de cascão e projeções, fatores fundamentais para melhoria de produtividade da aciaria. A figura 5.5 mostra que as adições de fundentes e o teor de cal livre permaneceram estáveis independentemente dos teores de silício do gusa.

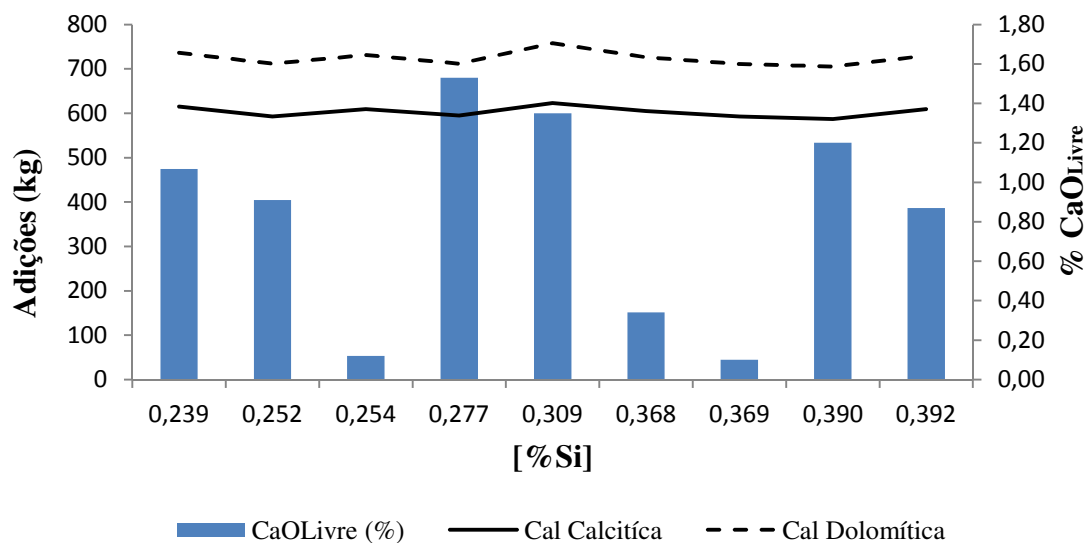


Figura 5. 5 – Adição de fundentes (cal calcítica e dolomítica) em função do teor de silício do gusa.

5.3.4 – Adição de carepa briquetada

A adição da carepa briquetada durante a realização do teste foi em função do teor de cal livre dos dados coletados das corridas de acordo com a prática padrão da usina. Resolvendo a equação 4.11, para o valor de 3,55% de cal livre, considerando o peso de escória 99kg/t e assumindo a carga metálica do convertedor LD de 30 t, têm-se que a adição é de 450 kg.

No entanto, à adição de carepa briquetada foi na faixa de 100 a 250 kg, devido a preocupação com as condições operacionais.

5.3.5 – Partição de Fósforo

Serão descritas as influências dos parâmetros na partição de fósforo, tais como: basicidade, teor de MgO da escória e temperatura final de sopro e, além disso, serão apresentados os resultados obtidos nas corridas realizadas com adição de carepa briquetada. A partição de fósforo média das corridas acompanhadas foi de 154, para uma basicidade média de 2,97 e uma temperatura média de 1669°C.

5.3.5.1 - Influência da Basicidade na Partição de Fósforo

A basicidade das corridas experimentais foram divididas em três grupos, onde o grupo 1 com basicidade entre 2 a 2,5 e temperatura média de 1675 °C e o grupo 2, basicidade na faixa de 2,5 a 3 a uma temperatura média de 1666 °C e o grupo 3 a basicidade maior que 3, com uma temperatura média de 1671°C. A figura 5.6 apresenta a partição média obtida para os valores médios de basicidade para cada grupo.

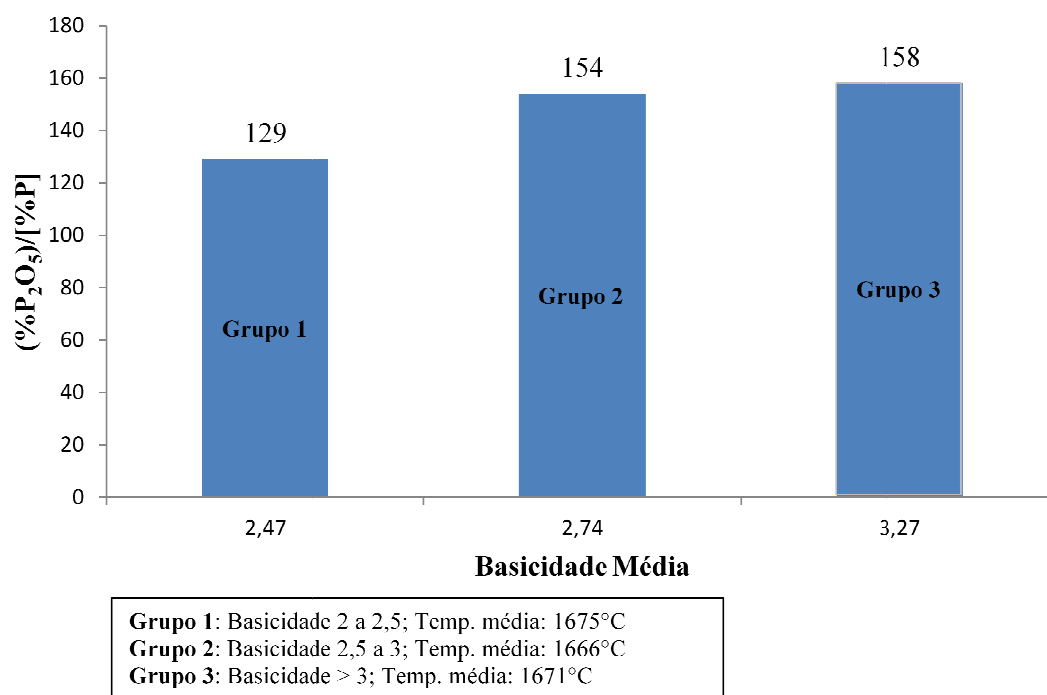


Figura 5. 6- Influência na basicidade na partição de fósforo.

Os resultados das corridas demonstram que com uma basicidade maior obtém-se uma partição de fósforo melhor. No entanto, esse aumento tem um limite, quando a basicidade é maior que 3, como apresentado no último grupo, o aumento da partição de fósforo a média é pouco maior do que o grupo 2. Ou seja, controlando a basicidade na faixa de 2,5 a 3 com uma temperatura inferior a 1650°C é possível obter uma partição média de fósforo melhor do que o grupo 3, sem o consumo excessivo de fundentes, o que pode ser considerado um resultado muito bom.

5.3.5.2 - Influência da Temperatura na Partição de Fósforo

A influência da temperatura final de sopro também foi avaliada em dois grupos. No grupo 1 a temperatura é abaixo de 1650 °C e o grupo 2 a temperatura acima de 1650 °C, ver figura 5.7.

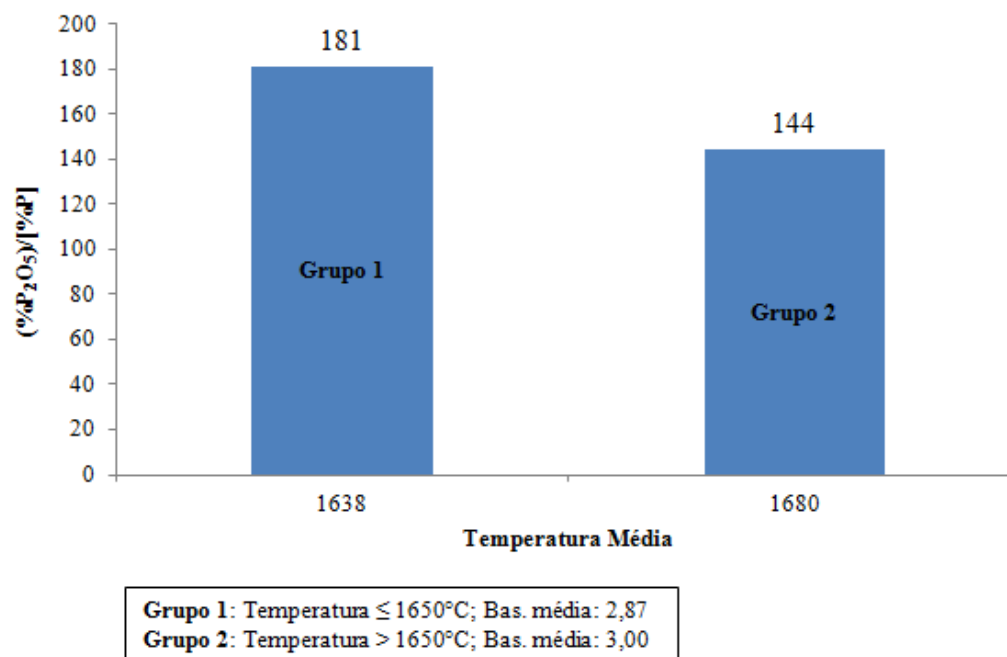


Figura 5. 7 - Influência da temperatura na partição de fósforo.

Comparando com os dados da usina, para uma mesma temperatura média fim de sopro, a partição de fósforo do grupo 1 aumentou em torno de 23%. No grupo 2 a partição média de fósforo foi melhorada em aproximadamente 11%. Diante disso, os resultados da experiência demonstram que a temperatura é o parâmetro que tem maior influência na redução do teor de fósforo, seguido do controle da basicidade que deve ser mantida entre 2,5 a 3.

5.3.5.3 - Influência do Teor de MgO na Partição de Fósforo

A figura 5.8 apresenta os resultados médios de partição de fósforo. O Grupo 1 com teor de MgO menor que 10, temperatura média 1674 °C e basicidade média de 3,03 e o

grupo 2 com teor de MgO maior que 10, temperatura média de 1666 °C e basicidade média de 2,93.

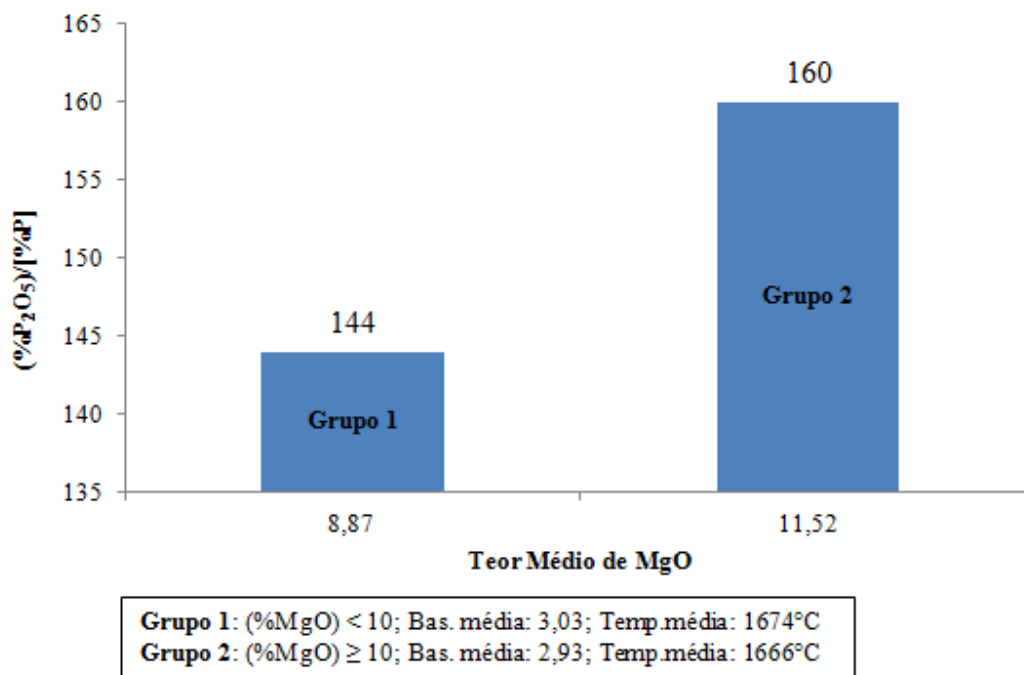


Figura 5. 8 - Influência do teor de MgO na partição de fósforo.

Os teores médios de MgO da escória durante a realização da experiência foram ligeiramente menor e a partição de fósforo foi praticamente a mesma, para o grupo 1. Dessa forma, a influência do teor de MgO da escória apresenta um efeito secundário na partição de fósforo quando comparado com a influência da temperatura e basicidade. Husken (2011), apontar a influência do teor de MgO na desfosforação do aço indicando faixa de 6 a 8% para teor de FeO da ordem de 20%. No presente trabalho, com teor de FeO da escória de 30% não se verificou a influência do teor de MgO.

5.3.5.4 - Influência do Briquete de Carepa na Partição de Fósforo

O briquete de carepa utilizado na experiência com intuito de maximizar a reação de desfosforação foi adicionado via silo aéreo a 60% do tempo de sopro, a sua influência pode ser observada na figura 5.9.

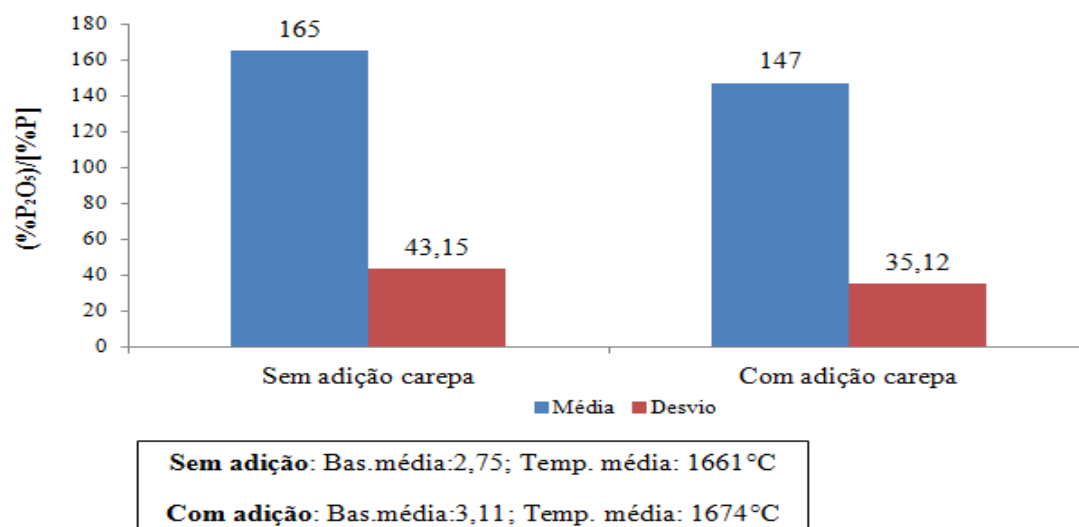


Figura 5. 9 - Influência do briquete de carepa na partição de fósforo.

Sem adição de briquete de carepa, a temperatura média de final de sopro e a basicidade média são respectivamente 1661 °C e 2,75. Nas corridas com adição de carepa a temperatura e a basicidade média foram respectivamente 1674 °C e 3,11. Diante disso, a temperatura alta influenciou negativamente na partição de fósforo. Além disso, como a adição de briquete de carepa foi realizada a 60% do tempo do sopro, o fósforo já havia revertido para o banho. Na verdade, a adição do briquete de carepa influenciou na redução do teor de carbono, ver figura 5.10.

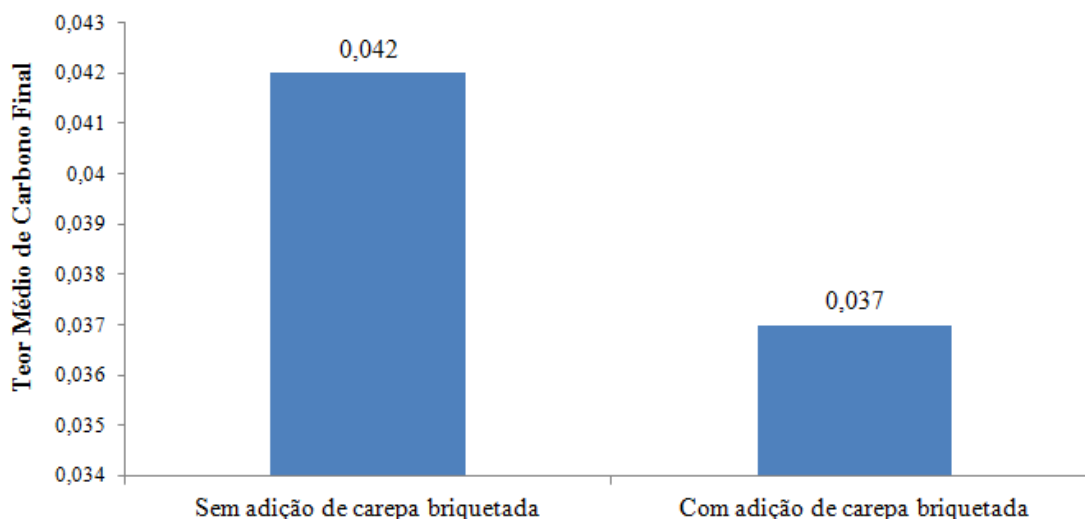


Figura 5. 10 - Influência da carepa briquetada na redução do teor de carbono fim de sopro.

Uma redução média no teor de carbono fim de sopro de aproximadamente 12%, foi obtida a partir de uma adição média de briquete de carepa de 160 kg.

5.3.6 – Influência da Carepa Briquetada no Teor de FeO da Escória

As corridas experimentais foram divididas em duas etapas, sendo que, na primeira, foi realizado o controle do teor de silício do gusa através da adição escória de FeSi briquetada (apêndice I, tabela I.2.3); na segunda, além do controle do teor do silício do gusa, foram adicionados briquetes de carepa (apêndice I, tabela I.2.4). A influência desses parâmetros no teor de FeO da escória podem ser observados na figura 5.11.

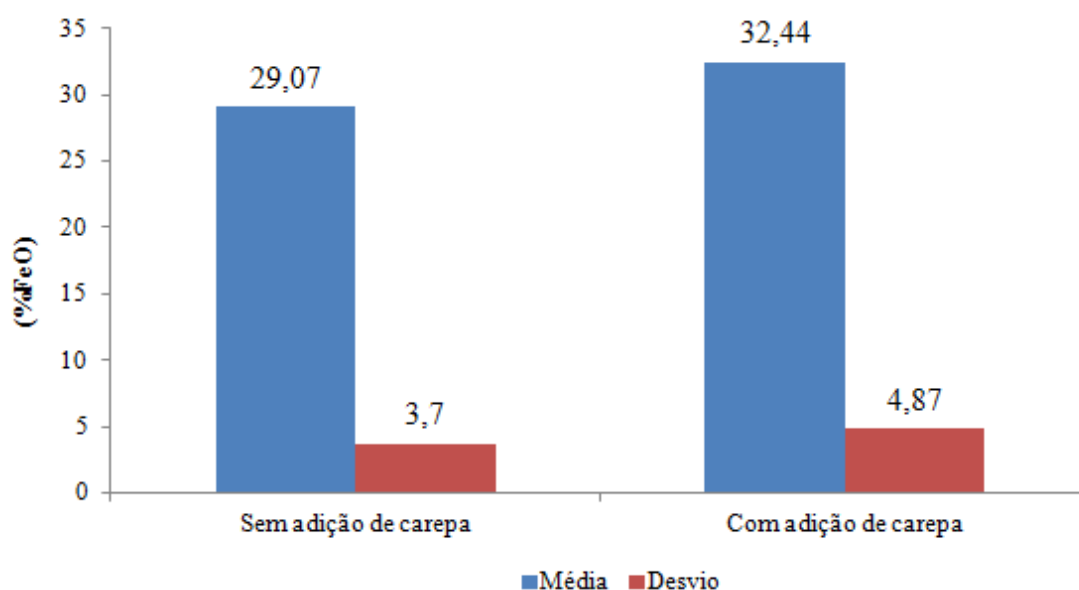


Figura 5. 11 - Influência da adição da carepa briquetada no teor de FeO da escória.

Pode-se ver que uma adição média da carepa briquetada de 160 kg promoveu um aumento na oxidação do banho em torno de 10%.

5.3.7 – Tempo de Sopro

Como o tempo de sopro no LD é uma variável importante para o aumento da produtividade, foi avaliado após a experiência, uma redução média em torno de 15% e o desvio médio em aproximadamente 25%. Como se pode verificar na figura 5.12.

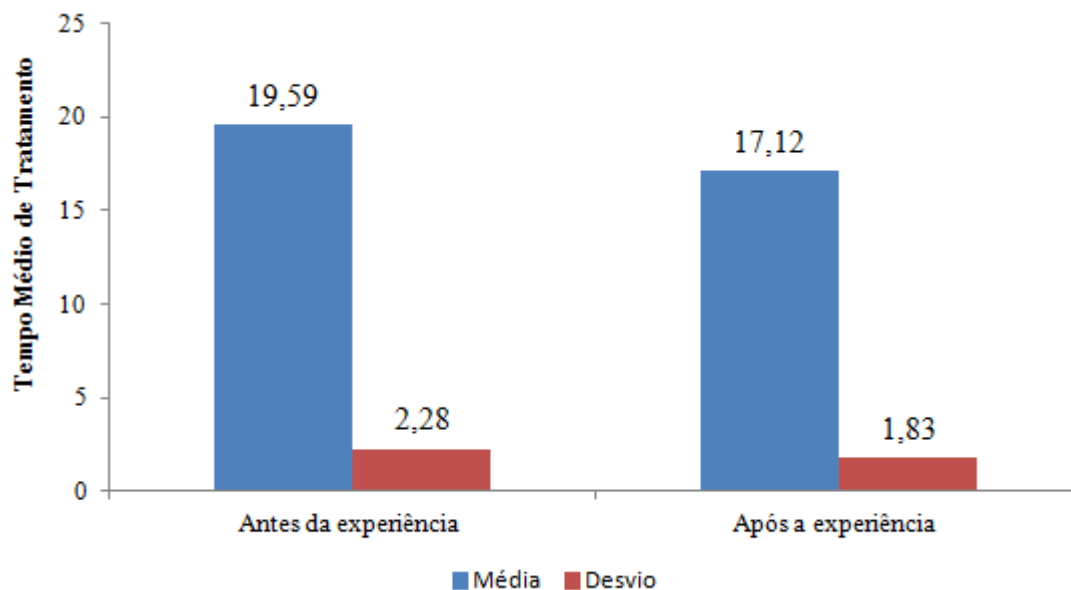


Figura 5. 12 - Tempo médio de tratamento do gusa no LD antes e após a experiência.

O sopro é interrompido por meio de uma avaliação visual baseada na experiência do soprador.

5.3.8 – Comentários Gerais dos Resultados da Experiência

Os resultados mostram que a partição de fósforo foi significativamente melhorada em relação aos dados coletados no acompanhamento experimental, para mesma faixa de temperatura. A basicidade foi controlada por meio da adição de escória de FeSi briquetada e isso repercutiu favoravelmente na redução do teor de CaO livre e na partição de fósforo no final de sopro. Todavia, a temperatura permaneceu elevada na experiência não se conseguindo potencializar plenamente a capacidade de desfosforação no refino primário, no LD. Tudo indica que o efeito do teor de MgO da escória é secundário. Tal efeito só poderá ser avaliado quando estiverem sobre controle a basicidade e a temperatura de final de sopro. Além disso, foi utilizado dois passivos ambientais, carepa e escória de FeSi, o que contribui significativamente com o meio ambiente.

A tabela V.6 mostra o melhor e o pior resultado obtido durante as corridas experimentais. A diferença mais significativa entre os dois resultados foram a temperatura e o teor de MgO da escória. Todavia, como o efeito deste parâmetro é

pequeno, o aumento de 45°C na temperatura foi o responsável pela redução na partição de fósforo. Além disso, a adição de carepa briquetada ocorreu a 60% do tempo de sopro não tendo efeito na redução do teor de fósforo final, conforme relatado por Ogasawara et alii (2011). Segundo o referido autor esse controle do teor de FeO na escória tem que acontecer a 40% do tempo de sopro. No entanto, possibilitou a redução dos teores de carbono de final de sopro.

Tabela V. 6 – Resultado da melhor e pior corrida experimental.

Resultados	(%MgO)	(%FeO)	Bas	Temperatura Fim de Sopro (°C)	Adição de Briquetes (kg)		(%P ₂ O ₅)/[%P]
					FeSi	Carepa	
Melhor	10,32	28,42	2,65	1638	82	-	260
Pior	8,82	26,23	2,86	1683	127	223	90

Como a basicidade durante a realização da experiência foi controlada dentro do esperado de 2,5 a 3, resta o abaixamento da temperatura a valores na faixa de 1630 a 1650°C e a adição da carepa briquetada ser a 40% do tempo de sopro, momento que antecede a reversão do fósforo para o banho e ainda promoverá a redução da temperatura fim de sopro.

De acordo com a tabela V.7 os resultados experimentais apresentaram muito significativos quando comparados aos autores referenciados. Por tudo isso é importante a conclusão do teste, com os ajustes simultâneos da basicidade, cal livre e temperatura.

Tabela V. 7 - Comparação entre os resultados experimentais e os dados dos autores referenciados.

Autores	Parâmetros				Método
	(%P)	[%P]	Bas	T (°C)	
Antlinger (S/D)	0,06	0,009	> 3,5	~1680	Refino Simples
Tian et alii (2009)	0,07	0,005	3,5~6	<1670	Dupla Escória
Ogasawara et alii (2011)	-	0,015	-	~1600	Controle Dinâmico FeO
Husken et alii (2011)	0,140	0,010	3	~1630	Controle (%FeO), (%MgO), Bas e T
Carvalho (2012)	0,174	0,021	3	1669	Controle Cal livre e Bas

6 – CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um estudo sobre desfosforação de aço em convertedor LD, atuando nos principais parâmetros do processo e avaliando as alterações feitas por meio da partição de fósforo, que é a relação entre os teores de fósforo da escória e do aço no final de sopro. As conclusões obtidas foram as seguintes:

A utilização da escória de FeSi briquetada permitiu o controle do teor de cal livre da escória, que foi reduzida de 3,55 para 0,83%. Esse controle repercutiu favoravelmente nas propriedades físico-químicas da escória, proporcionando um aumento da partição de fósforo de 131 para 154. Além disso, devido a pequenas frações de cristais presente na escória, as projeções durante o sopro e a formação de cascão de boca e na lança também foram significativamente reduzidos. Portanto, a correção do teor do silício do gusa quando este é inferior a 0,5% é uma prática que beneficia o refino primário do aço.

A utilização do balanço de massa simplificado para o controle de sopro no convertedor LD permitiu uma redução média do consumo de fundentes (cal calcítica e dolomítica) da ordem de 12 kg/t de aço;

Os parâmetros que demonstraram influência na partição de fósforo foram a basicidade e a temperatura. A basicidade foi controlada conseguindo-se uma média de 2,97 próxima a objetivada, de 3. Apesar de ter sido demonstrado que a temperatura exerce grande influência na partição de fósforo, não foi possível controlar esse parâmetro para a faixa desejada que é 1630 a 1650 °C. Para temperaturas acima de 1650°C obteve-se uma partição de fósforo de 144, com basicidade controlada. Espera-se obter partição de fósforo da ordem de 200 quando a temperatura for controlada na faixa desejada e isso atende perfeitamente os objetivos propostos pela usina.

A prática de adição de carepa briquetada, adicionada a 60% do sopro proporcionou uma redução no tempo de sopro de 19,59 para 17,12 minutos, isso significa considerável aumento de produtividade.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ajustar todos os parâmetros estudados (basicidade, temperatura, teor de MgO na escória) e quantificar a influência de cada um deles.

Realizar a adição da carepa briquetada a 40% do tempo de sopro e desenvolver um modelo estático para o sopro no convertedor LD.

Estudar as fases formadas na escória através de uma micro análise em um microscópio eletrônico de varredura.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTLINGER, K.; PRESSLINGER, H.; KRIEGER, W.; POFERL. Dephosphorising of Steel in the Converter. Voest-Alpine Stahl Linz GmbH. Sem data.

BANNENBERG, N., LACHMUND, H. Metallurgical Procedures to Achieve Very Low Phosphorus Contents. La Revue de Metallurge – CIT, jul-agt, 1994.

CAMPOLINO, GILMAR. Estudo da viabilidade da desfosforação e dessulfuração simultâneas do gusa. Belo Horizonte: UFMG, 1994. 95p. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 1994.

CAMPOS, V.F. – Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido. Belo Horizonte: UFMG, v.1, 1980.

CARVALHO, J, L, R. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Belo Horizonte. UFMG, 1977.

CASTRO, L. F. A.; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P. Termodinâmica Metalúrgica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG, 1985.

DOGAN, N.; BROOKS, A, G.; RHAMDHANI, A, M. Kinetics of Flux Dissolution in Oxygen Steelmaking. ISIJ INTERNATIONAL, Japan, vol. 49, n. 10, p, 1474 – 1482, june 2009.

GENMA, N., SOEJIMA, T., MATSUMOTO, H., MATSUI, H., KIMURA, M., New Refining Process with Pretreatment of Hot Metal in Torpedo Cars. Kobe Steel. Steelmaking Proceedings. V. 69 (Proc. Conference), Washington, D.C., USA, 6-9 abr. 1986, Iron and Steel Society, p. 547-555.

IDE, K.; FRUEHAN, R. J. Evaluation of Phosphorus Reaction Equilibrium in Steelmaking. I&SM, p. 65-70, Dec 2000.

KUROSE, T., OSANAI, H., SUITO, M., OHMIYA, S., SUDO, F. The Economic Effects of Preatreating all Hot Metal. Kawassaki Steel. Steelmaking Conference Proceedings. V. 72, Chicago, Illinois, USA, 2-5 abr. 1989, Iron and Steel Society, p. 277-279.

LANZA, S.L.. Modelo Matemático para Simulação do processo de desfosforação do ferro gusa. Belo Horizonte: UFMG, 1996. 108p. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

HAMANO, T., FUKAGAI, S., TSUKIHASHI, F. Reaction Mechanism between Solid CaO and $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Slag at 1573 K. ISIJ International, Vol. 46 (2006), No. 4, pp. 490-495.

HINO, Y., KIKUCHI, N., NABESHIMA, S., TAKEUCHI, S. Effect of Iron Oxide Feeding Rate and Hot Metal and Hot Metal Temperature on Desphosphorization Rate in Torpedo Car. ISIJ International , Vol. 45 (2005), No. 6, pp. 827-834.

HUSKEN, R., FECHNER, R., CAPPEL, J. Use of Hot Metal with High Phosphorus Content in Combined Blowing BOF Converters. AISHTech 2011- vol.1, p.1127-1144.

OGASAWARA, Y.; KIKUCHI, N.; MATSUI, A.; KISHIMOTO, Y.; High Efficiency Dephosphorization Technique with FeO Dynamic Control in Top and Bottom Blowing Converter. AISHTech 2011- vol.1, p.1201-1208.

PAK, J.J., YOU, B, D., CHUNG, D.C., LEE., SON, W.R. Hot Metal Dephosphorization and Improved BOF Operation at Pohang Works. 53^o Ironmaking Conference. Chicago, Illinois, USA, march 1994.

PLEKAVO, V.S., VERGUN, A.S., STAROV, R.V., GULYGA, D. V., TRUNOV, B. S., ISHEENKO, M. I., GNEDASH, A. V. Study of the Efficiency of Using Dephosphorized Pig Iron in Converter Steelmaking. P.291-292.

SANTOS, M.V., Avaliação Técnica e Econômica para a Produção de Aços da Açominas com Baixos Teores de Fósforo. Belo Horizonte: UFMG, 1998. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.

SHIMAUCHI, K., KITAMURA, S., SHIBATA, H. Distribution of P_2O_5 between Solid Dicalcium Silicate and Liquid Phases in $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ System. ISIJ International, Vol. 49 (2009), No. 4, pp. 505-511.

SOEJIMA, T., MATSUI, H., KIMURA, T., KIMURA, M., ENDOH, M., TAKEZOE, H., Hot Metal Pretreatment Technique Using a Torpedo Car. Kobe Res, v.36, n. 1, p. 14-17.

SUITOH, M., KODAMA, M., TAKE, H., HIWASA, S., YOSHIDA, M., OHIWA, Y. Construction and operation of metal pretreatment facilities at Mizushima Works – Kawasaki Steel. Kawasaki Steel Technical Report. n.17, p. 9-17, out 1987.

SUITO, H., INOUE, R. Behavior of Phosphorus Transfer from $CaO-Fe_tO-P_2O_5(-SiO_2)$ Slag to CaO Particles. ISIJ International, Vol. 46 (2006), No. 2, pp. 180-187.

TIAN, Z., LI, B., ZHANG, X., JIANG, Z. Double Slag Operation Dephosphorization in BOF for Producing Low Phosphorus Steel. Journal of Iron and Steel Research, International. n.16. p.06-14, 2009.

TURKDOGAN, E. T., Slag Composition Variations Causing Variations in Steel Dephosphorisation and Desulphurisation in Oxygen Steelmaking. ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 9, pp. 827-832.

TURKDOGAN, E. T., Assessment of P_2O_5 Activity Coefficients in Molten Slags. *ISIJ International* , Vol. 40 (2000), No. 10, pp. 964-970.

APÊNDICE I

Relação dos Dados Coletados no Estudo

I.1 - Dados de referência da Usina

Tabela I.1 – Composição do gusa e do aço em percentual.

Corridas	Composição do gusa (%)					Composição do aço (%)				
	C	Mn	P	S	Si	C	Mn	P	S	Si
1	4,641	0,34	0,104	0,044	0,248	0,031	0,06	0,013	0,026	0,001
2	4,49	0,32	0,146	0,026	0,262	0,042	0,08	0,013	0,015	0,001
3	4,444	0,26	0,158	0,018	0,16	0,048	0,05	0,01	0,009	0,002
4	4,592	0,33	0,144	0,013	0,301	0,03	0,07	0,019	0,013	0,001
5	4,289	0,3	0,142	0,017	0,334	0,032	0,09	0,022	0,013	0,001
6	5,058	0,5	0,082	0,013	0,72	0,056	0,06	0,008	0,01	0,001
7	4,545	0,61	0,100	0,022	0,557	0,026	0,09	0,019	0,016	0,001
8	4,419	0,55	0,095	0,01	0,545	0,044	0,1	0,014	0,014	0,002
9	4,525	0,53	0,106	0,032	0,296	0,042	0,1	0,013	0,019	0,002
10	4,586	0,42	0,099	0,011	0,36	0,043	0,11	0,015	0,011	0,001
11	4,519	0,58	0,104	0,021	0,367	0,036	0,05	0,013	0,014	0,002
12	4,536	0,48	0,096	0,006	0,422	0,048	0,19	0,024	0,009	0,002
13	4,777	0,84	0,097	0,019	0,623	0,061	0,22	0,021	0,015	0,001
14	4,572	0,39	0,117	0,023	0,193	0,018	0,06	0,022	0,016	0,001
15	4,472	0,5	0,121	0,016	0,503	0,042	0,09	0,018	0,011	0,001
16	4,787	0,43	0,14	0,011	0,5	0,036	0,1	0,019	0,01	0,002
17	4,403	0,5	0,149	0,011	0,503	0,07	0,12	0,019	0,013	0,006
18	4,832	0,93	0,113	0,011	0,331	0,046	0,07	0,011	0,01	0,003
19	4,687	0,41	0,155	0,013	0,285	0,045	0,07	0,011	0,01	0,001
20	4,898	0,47	0,124	0,012	0,446	0,058	0,09	0,013	0,01	0,002
21	4,524	0,54	0,132	0,015	0,34	0,046	0,11	0,016	0,009	0,002
22	5,014	0,36	0,107	0,009	0,48	0,041	0,08	0,014	0,01	0,001
23	4,305	0,45	0,131	0,015	0,433	0,058	0,08	0,015	0,01	0,002
24	4,461	0,28	0,127	0,015	0,286	0,034	0,09	0,017	0,01	0,001
25	4,309	0,34	0,125	0,015	0,335	0,035	0,07	0,018	0,011	0,001
26	4,204	0,32	0,113	0,013	0,324	0,049	0,1	0,023	0,015	0,003
Média	4,573	0,461	0,120	0,017	0,391	0,043	0,092	0,016	0,013	0,002
Desvio	0,217	0,159	0,021	0,008	0,134	0,012	0,038	0,004	0,004	0,001

Tabela I.2 – Composição do gusa e do aço em percentual.

Corridas	Composição gusa (%)					Composição aço (%)				
	C	Mn	P	S	Si	C	Mn	P	S	Si
27	4,341	0,510	0,131	0,007	0,877	0,048	0,080	0,017	0,008	0,003
28	4,528	0,470	0,127	0,007	0,707	0,062	0,120	0,019	0,008	0,001
29	4,529	0,470	0,133	0,008	0,706	0,040	0,080	0,012	0,008	0,001
30	4,470	0,310	0,123	0,015	0,420	0,040	0,110	0,029	0,016	0,001
31	4,420	0,310	0,135	0,014	0,300	0,040	0,060	0,013	0,011	0,001
32	4,574	0,500	0,160	0,009	0,500	0,030	0,070	0,020	0,009	0,002
33	4,318	0,370	0,162	0,009	0,544	0,040	0,080	0,019	0,009	0,005
34	4,690	0,410	0,146	0,008	0,637	0,038	0,080	0,017	0,009	0,001
35	4,429	0,350	0,146	0,007	0,718	0,040	0,080	0,020	0,010	0,001
36	4,507	0,370	0,141	0,010	0,864	0,043	0,090	0,018	0,010	0,001
37	4,202	0,520	0,147	0,009	0,829	0,042	0,110	0,027	0,009	0,001
38	4,378	0,390	0,146	0,009	0,595	0,062	0,080	0,010	0,008	0,002
39	4,902	0,290	0,154	0,011	0,421	0,064	0,080	0,011	0,009	0,009
40	4,389	0,330	0,171	0,011	0,565	0,049	0,110	0,023	0,008	0,001
41	4,357	0,280	0,157	0,013	0,300	0,044	0,110	0,027	0,009	0,001
42	4,461	0,260	0,159	0,012	0,416	0,046	0,110	0,028	0,010	0,002
43	4,483	0,280	0,160	0,010	0,456	0,040	0,050	0,012	0,008	0,001
44	4,350	0,300	0,153	0,012	0,370	0,030	0,050	0,011	0,006	0,001
45	4,204	0,370	0,155	0,008	0,789	0,047	0,060	0,011	0,005	0,001
46	4,326	0,420	0,142	0,008	0,726	0,057	0,110	0,019	0,007	0,007
47	4,201	0,310	0,141	0,012	0,442	0,043	0,110	0,024	0,009	0,001
48	4,470	0,290	0,140	0,010	0,586	0,029	0,060	0,020	0,008	0,001
49	4,470	0,290	0,140	0,010	0,586	0,035	0,060	0,017	0,010	0,001
50	4,434	0,270	0,142	0,010	0,390	0,027	0,030	0,011	0,006	0,003
51	4,539	0,470	0,125	0,011	0,398	0,038	0,050	0,014	0,008	0,001
52	4,539	0,470	0,125	0,011	0,398	0,024	0,050	0,019	0,009	0,001
Média	4,443	0,370	0,145	0,010	0,559	0,042	0,080	0,018	0,009	0,002
Desvio	0,151	0,085	0,013	0,002	0,175	0,010	0,025	0,006	0,002	0,002

Tabela I.3 – Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)						Bas
	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	
1	13,64	31,98	8,73	27,84	4,48	1,36	2,35
2	12,07	36,13	8,21	36,97	4,37	2,87	2,99
3	13,18	39,29	10,38	32,56	4,20	2,55	2,98
4	11,12	36,57	10,45	35,61	3,66	2,53	3,29
5	13,50	35,55	10,20	31,74	5,04	2,26	2,63
6	13,46	35,16	9,94	35,03	4,41	1,45	2,61
7	17,63	39,47	11,46	20,95	5,82	1,58	2,24
8	16,81	39,33	9,40	25,64	7,06	1,93	2,34
9	14,95	37,27	8,44	30,33	6,17	1,91	2,49
10	13,63	40,91	11,11	25,94	5,59	2,03	3,00
11	13,88	38,09	10,76	30,31	5,99	2,00	2,74
12	17,05	39,35	11,04	22,44	7,45	1,50	2,31
13	14,30	38,06	11,12	26,41	6,41	1,75	2,66
14	10,75	39,82	10,70	33,17	4,70	2,24	3,70
15	11,81	34,10	9,24	35,23	5,62	2,38	2,89
16	14,74	38,15	11,81	29,83	6,16	2,00	2,59
17	12,74	37,58	11,40	29,52	5,45	2,30	2,95
18	17,23	38,95	10,47	26,00	5,87	1,56	2,26
19	13,89	35,77	12,36	30,53	5,78	2,19	2,57
20	11,29	35,18	10,66	37,79	4,64	2,02	3,12
21	14,35	36,86	10,47	32,11	6,28	2,19	2,57
22	13,15	35,07	13,56	36,64	4,70	1,88	2,67
23	12,37	38,03	10,24	36,21	4,47	1,88	3,08
24	12,23	36,19	11,20	34,96	4,71	2,12	2,96
25	11,99	37,25	13,43	31,90	5,06	2,03	3,11
26	13,95	39,41	12,93	27,48	5,02	2,14	2,83
Média	13,68	37,29	10,76	30,89	5,35	2,02	2,77
Desvio	1,88	2,07	1,37	4,57	0,93	0,36	0,35

Tabela I.4 – Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)						Bas
	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	
27	16,69	38,27	9,87	26,13	4,96	1,84	2,29
28	12,85	35,86	12,12	29,65	4,41	1,75	2,79
29	11,29	34,87	12,83	30,92	4,32	1,80	3,09
30	17,07	39,30	10,33	25,96	5,27	2,32	2,30
31	11,73	39,54	10,44	33,70	4,21	2,15	3,37
32	12,67	37,11	12,87	29,87	4,78	2,03	2,93
33	12,45	35,12	10,46	33,09	4,34	2,05	2,82
34	15,30	37,02	11,96	22,70	4,44	1,87	2,42
35	15,22	37,47	9,94	25,95	4,56	2,18	2,46
36	16,31	38,36	9,40	23,94	4,32	2,11	2,24
37	18,46	38,49	8,97	22,25	5,95	2,23	3,08
38	16,41	39,26	9,89	26,22	4,50	2,19	2,40
39	16,12	38,94	10,35	23,15	4,62	2,00	2,41
40	16,02	39,94	10,20	23,35	4,42	2,08	2,49
41	13,88	37,84	13,14	33,06	3,81	2,13	2,72
42	15,33	41,53	11,19	27,58	4,12	2,41	2,71
43	13,64	37,54	10,18	34,39	3,83	2,23	2,75
44	15,72	38,91	10,11	28,95	3,81	2,39	2,47
45	15,13	39,27	10,72	26,37	3,97	1,93	2,59
46	16,95	41,68	13,71	21,45	4,11	1,94	2,46
47	16,15	41,19	11,00	35,02	4,07	2,16	2,55
48	12,92	34,16	11,38	35,42	3,90	1,99	2,64
49	13,24	34,43	11,57	33,74	3,93	1,89	2,60
50	13,63	35,31	11,15	31,51	4,07	2,10	2,59
51	10,02	28,81	8,03	45,48	3,62	1,77	2,87
52	9,68	28,95	8,02	45,52	3,44	1,89	2,99
Média	14,42	37,28	10,76	29,82	4,30	2,05	2,66
Desvio	2,27	3,24	1,44	6,32	0,53	0,18	0,28

Tabela I.5 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições (kg)		Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de tratamento (min.)	Carga Metálica (t)
	Cal calcítica	Cal dolomítica			
1	558	1758	1670	18,97	29,70
2	694	865	1678	19,60	29,70
3	636	867	1667	22,90	29,75
4	676	885	1653	17,98	26,77
5	630	835	1660	19,70	28,26
6	861	1050	1680	24,12	24,79
7	755	1175	1710	16,13	24,75
8	693	951	1661	16,83	29,70
9	720	822	1653	20,58	24,79
10	696	780	1708	20,35	28,42
11	655	870	1674	26,42	25,74
12	586	839	1690	23,88	28,75
13	771	1917	1696	19,37	32,22
14	772	749	1670	20,75	26,36
15	610	800	1639	18,43	28,99
16	867	1155	1725	19,32	28,26
17	795	928	1680	20,97	29,75
18	723	856	1680	19,64	29,75
19	935	1117	1680	21,08	24,79
20	755	960	1704	19,27	31,02
21	554	688	1677	18,07	27,27
22	697	868	1689	18,40	27,00
23	687	894	1670	20,43	26,06
24	604	848	1680	19,00	29,37
25	635	789	1673	23,29	28,75
26	673	784	1680	17,84	29,25
Média	701	963	1679	20,13	28,08
Desvio	94,62	284,54	19,13	2,38	2,06

Tabela I.6 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições (kg)		Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de tratamento (min)	Carga Metálica (t)
	Cal calcítica	Cal dolomítica			
27	975	1147	1620	17,55	27,26
28	804	681	1656	16,36	26,10
29	977	1180	1644	16,44	30,84
30	889	998	1692	21,58	32,93
31	1562	1840	1653	15,58	30,70
32	979	1150	1680	18,44	32,54
33	899	1050	1673	19,16	27,19
34	884	1050	1653	16,06	31,57
35	839	825	1664	19,24	30,61
36	750	850	1647	16,38	27,31
37	879	1004	1642	17,52	30,44
38	885	963	1635	17,14	29,88
39	714	865	1644	17,38	30,21
40	900	917	1664	18,14	26,25
41	841	916	1668	17,50	28,26
42	757	907	1673	16,30	29,68
43	752	897	1670	19,41	28,99
44	820	975	1662	18,81	30,48
45	864	1131	1700	19,01	30,31
46	989	1149	1679	19,55	28,24
47	821	885	1695	18,01	31,25
48	806	890	1695	19,57	33,27
49	929	1040	1680	17,58	31,81
50	761	851	1665	21,16	33,75
51	700	792	1660	22,09	35,44
52	636	803	1672	18,48	31,00
Média	870	991	1665	18,25	30,24
Desvio	168,48	215,75	19,67	1,70	2,34

I.1.1 - Dados de referência da Usina para Análise de Cal Livre

Tabela I.1.1 – Composição do gusa e as adições por corrida.

Corridas	Composição gusa (%)					Adições (kg)	
	C	Mn	P	S	Si	Cal Calcítica	Cal Dolomítica
1	3,672	0,24	0,144	0,011	0,256	672,9	738,5
2	3,979	0,35	0,137	0,037	0,22	614,9	692,8
3	3,824	0,44	0,141	0,044	0,265	711,1	759,9
4	3,71	0,42	0,141	0,047	0,221	621	724,8
5	3,821	0,27	0,152	0,012	0,448	755,3	724,8
6	4,111	0,55	0,138	0,034	0,46	897,2	975,1
7	3,749	0,48	0,142	0,034	0,39	720,2	784,3
8	4,287	0,38	0,134	0,023	0,441	720,2	793,5
9	3,768	0,29	0,161	0,009	0,567	888,1	959,8
10	3,758	0,22	0,16	0,011	0,387	753,8	810,3
11	3,737	0,2	0,166	0,014	0,325	555,4	668,4
12	3,619	0,29	0,158	0,01	0,538	949,1	1052,9
13	4,483	0,28	0,16	0,01	0,456	752	897
Média	3,886	0,339	0,149	0,023	0,383	739	814
Desvio	0,259	0,108	0,011	0,014	0,117	115,79	120,03

Tabela I.1.2 – Temperatura fim de sopro, tempo de tratamento e carga metálica.

Corridas	Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de Tratamento (min.)	Carga Metálica (kg)
1	1648	18,8	27,8
2	1620	18,33	27,63
3	1675	19,5	25,71
4	1660	25,09	28
5	1680	23,17	27,5
6	1735	19,2	27,2
7	1713	19,93	28,25
8	1659	19,17	26,31
9	1640	16,57	25,43
10	1659	20,91	28,11
11	1746	18,77	25,61
12	1590	25,42	28,63
13	-	-	-
Média	1669	20,405	27,182
Desvio	45,31	2,75	1,12

I.2 - Dados obtidos nas corridas da primeira série experimental

Tabela I.2.1 – Dados das corridas da primeira série experimental.

Corrida	Composição do Gusa (%)					Composição do Aço (%)				
	C	Mn	P	S	Si	C	Mn	P	S	Si
1	4,444	0,38	0,175	0,015	0,406	0,037	0,111	0,020	0,011	0,001
2	4,348	0,41	0,155	0,011	0,452	0,04	0,11	0,022	0,011	0,001
3	4,135	0,37	0,165	0,016	0,349	0,039	0,11	0,021	0,011	0,001
4	4,302	0,52	0,159	0,013	0,411	0,049	0,09	0,019	0,012	0,001
5	4,065	0,32	0,163	0,015	0,239	0,051	0,09	0,023	0,012	0,001
6	4,756	0,41	0,153	0,012	0,252	0,036	0,07	0,017	0,013	0,001
7	4,417	0,41	0,169	0,012	0,287	0,03	0,07	0,021	0,010	0,001
8	4,489	0,370	0,174	0,012	0,277	0,060	0,090	0,019	0,011	0,001
9	4,385	0,430	0,178	0,011	0,369	0,037	0,050	0,012	0,010	0,001
10	4,446	0,420	0,163	0,014	0,254	0,037	0,050	0,020	0,012	0,001
11	4,597	0,370	0,165	0,014	0,295	0,034	0,060	0,025	0,012	0,001
12	4,469	0,420	0,177	0,011	0,312	0,027	0,050	0,014	0,007	0,001
13	4,540	0,460	0,180	0,010	0,426	0,025	0,060	0,019	0,011	0,001
14	4,460	0,430	0,184	0,012	0,390	0,047	0,110	0,022	0,010	0,001
15	4,452	0,380	0,177	0,014	0,254	0,042	0,090	0,025	0,011	0,001
16	4,364	0,340	0,183	0,015	0,309	0,032	0,080	0,017	0,011	0,001
17	4,502	0,420	0,183	0,010	0,386	0,037	0,080	0,017	0,009	0,001
18	4,513	0,450	0,183	0,010	0,392	0,044	0,100	0,025	0,009	0,001
19	4,486	0,380	0,184	0,015	0,410	0,042	0,080	0,022	0,012	0,001
20	4,429	0,410	0,181	0,012	0,382	0,036	0,060	0,017	0,010	0,001
21	4,406	0,460	0,183	0,011	0,476	0,032	0,100	0,033	0,011	0,001
22	4,302	0,390	0,197	0,015	0,368	0,044	0,080	0,016	0,010	0,001
23	4,542	0,350	0,179	0,011	0,299	0,038	0,320	0,037	0,012	0,001
Média	4,428	0,404	0,174	0,013	0,348	0,039	0,092	0,021	0,011	0,001
Desvio	0,143	0,044	0,011	0,002	0,070	0,008	0,054	0,006	0,001	0,000

Tabela I.2.2 – Dados das corridas da primeira série experimental.

Corrida	Composição Escória (%)						Bas	Adições (kg)	
	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅		Cal Calcítica	Cal Dolomítica
1	16,42	40,28	11,33	26,24	5,12	3,18	2,45	775	930
2	13,37	39,75	13,16	24,33	5,24	3,26	2,97	574	689
3	14,97	39,53	9,17	26,17	5,64	3,21	2,64	606	728
4	14,95	38,25	10,24	26,97	6,07	3,60	2,55	603	724
5	11,94	34,36	12,02	35,76	4,17	2,42	2,87	615	736
6	14,10	37,83	12,29	29,20	4,64	3,11	2,65	593	712
7	13,42	38,19	13,33	31,73	5,01	3,08	2,65	612	735
8	11,30	37,53	10,48	32,80	4,25	2,67	3,30	595	712
9	14,33	38,07	10,32	28,42	5,03	3,12	2,65	593	711
10	13,08	32,33	9,84	36,57	4,92	3,06	2,77	620	432
11	11,76	32,48	9,12	36,36	4,66	2,91	2,76	595	715
12	9,06	32,64	8,71	42,74	3,53	2,46	3,60	600	720
13	9,96	31,41	7,96	38,35	3,97	2,63	3,15	587	705
14	10,89	35,58	7,52	29,85	4,52	2,97	3,26	587	705
15	10,85	39,95	11,64	27,62	4,19	3,09	3,68	609	731
16	12,07	39,90	12,69	27,46	4,41	3,23	3,30	623	758
17	11,12	36,06	11,13	33,68	4,34	3,18	3,24	600	720
18	11,03	34,96	10,40	37,93	4,46	3,01	3,16	609	730
19	11,49	35,52	9,66	30,43	4,71	3,20	3,08	622	747
20	11,82	37,60	9,04	29,23	4,74	3,25	3,17	588	706
21	13,86	34,66	11,36	31,29	5,79	3,24	2,49	645	775
22	12,76	38,54	10,91	29,50	4,81	3,01	3,01	605	726
23	13,85	39,75	8,82	26,23	4,64	3,33	2,86	637	763
Média	12,539	36,747	10,48	31,25	4,733	3,053	2,97	613	722
Desvio	1,792	2,780	1,61	4,78	0,589	0,280	0,344	39,084	78,810

Tabela I.2.3 – Dados das corridas da primeira série experimental.

Corrida	Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de Tratamento (min.)	Carga Metálica (kg)	Adições de Briquete (Kg)	
				FeSi	Carepa
1	1666	15,56	31806	195	-
2	1663	15,03	30600	45	-
3	1638	14,09	31370	90	-
4	1636	15,01	31135	60	-
5	1669	16,77	31824	165	-
6	1707	16,68	30267	157	-
7	1707	20,71	31686	135	-
8	1628	14,88	30469	141	-
9	1638	18,43	30431	82	-
10	1638	17,03	32318	152	100
11	1682	17,08	30620	129	100
12	1710	21,41	30853	118	110
13	1692	18,37	30098	99	180
14	1699	17,85	30096	69	190
15	1662	16,53	31562	155	104
16	1648	16,99	32081	120	114
17	1677	20,42	30964	71	178
18	1674	16,55	31531	68	186
19	1653	17,67	32452	53	194
20	1668	17,02	30144	74	198
21	1683	17,05	34004	14	210
22	1670	16,45	31279	83	168
23	1683	16,28	33335	127	223
Média	1669	17,12	31345	104	161
Desvio	24,40	1,83	1027,4	45,44	45,04

Tabela I.2.4 – Dados das corridas da primeira série experimental sem adição da carepa briquetada.

Corrida	% (FeO)	Adição Escória de FeSi Briquetada (kg)	
1	26,24	195	
2	24,33	45	
3	26,17	90	
4	26,97	60	
5	35,76	165	
6	29,2	157	
7	31,73	135	
8	32,80	141	
9	28,42	82	
Média	29,07	119	
Desvio	3,70	51,53	

Tabela I.2.5 – Dados das corridas da primeira série experimental com adição da carepa briquetada.

Corridas	% (FeO)	Adição de Briquetes (kg)	
		FeSi	Carepa
10	36,57	152	100
11	36,36	129	100
12	42,74	118	110
13	38,35	99	180
14	29,85	69	190
15	29,37	155	151
16	27,62	120	104
17	27,46	71	114
18	37,93	68	186
19	30,43	53	194
20	29,23	74	198
21	31,29	14	210
22	29,5	83	168
23	26,23	127	223
Média	32,35	95,14	159
Desvio	5,04	40,28	44,83

I.3 – Modelo utilizado para o cálculo das adições para realização da experiência

Sub grafico_LD2()

Dim perc_Si, peso_SiO2, peso_CaO, teor_P, peso_soma_CaOMgO, peso_CaOMgO,
LD, PM_SiO2, PM_Si, peso_escoria, peso_FeO As Double

Dim perc_Mg_escoria, perc_Si_fixo, perc_MgO_caldolomita, P_SiO2_falta, p_aco,
perc_SiO2_Esc, perc_Si_Esc, PEsc_AD, PEsc_AD_correl As Double

Dim perc_Si_gr As Double

'LD = capacidade do LD (toneladas)

'P.M SiO2 = peso molecular da Sílica (g/mol)

'P.M Si = peso molecular do Silício (g/mol)

perc_Si = InputBox("Entrar com percentual de Silício") / 100

teor_P = InputBox("Entrar com teor de Fósforo") / 100

LD = InputBox("Entrar com valor de LD (Kg)")

'cálculo do peso da sílica

'LD = 30000

PM_SiO2 = 60.08

PM_Si = 28.08

peso_FeO = 650 ' (peso em Kg)

'peso_CaOMgO = peso MgO

'peso_soma_CaOMgO = peso CaO + peso MgO

'Cálculo da basicidade

If teor_P > 0.002 And perc_Si >= 0.005 Then

 peso_SiO2 = perc_Si * LD * PM_SiO2 / PM_Si

 peso_soma_CaOMgO = peso_SiO2 * 6.5

 'Cálculo do peso da escória

 peso_escoria = peso_soma_CaOMgO + peso_FeO

'Cálculo do peso do Cal Dolomita

perc_Mg_escoria = 0.09

perc_MgO_caldolomita = 0.35

peso_CaOMgO = Round(peso_escoria * perc_Mg_escoria / perc_MgO_caldolomita,
2)

peso_CaO = Round(peso_CaOMgO / 1.2, 2)

MsgBox (" Peso de CaO: " & peso_CaO & Chr(13) & " Peso CaOMgO: " &
peso_CaOMgO)

'GRÁFICO

j = 2

perc_Si = 0.005

teor_P = 0.002

For j = 2 To 12

 peso_SiO2 = perc_Si * LD * PM_SiO2 / PM_Si

 peso_soma_CaOMgO = peso_SiO2 * 6.5

 'Cálculo do peso da escória

 peso_escoria = peso_soma_CaOMgO + peso_FeO

'Cálculo do peso do Cal Dolomita

 perc_Mg_escoria = 0.09

 perc_MgO_caldolomita = 0.35

 peso_CaOMgO = Round(peso_escoria * perc_Mg_escoria /
perc_MgO_caldolomita, 2)

 peso_CaO = Round(peso_CaOMgO / 1.2, 2)

'Saída no excel

 Sheets("Plan1").Cells(j, 1) = perc_Si * 100

 Sheets("Plan1").Cells(j, 2) = peso_CaO

```

Sheets("Plan1").Cells(j, 3) = peso_CaOMgO
Sheets("Plan1").Cells(j, 5) = teor_P

perc_Si = perc_Si + 0.0005
teor_P = teor_P + 0.005
Next j

Else
If teor_P < 0.00199999 And perc_Si >= 0.005 Then

    peso_SiO2 = perc_Si * LD * PM_SiO2 / PM_Si
    peso_soma_CaOMgO = peso_SiO2 * 6.5
    'Cálculo do peso da escória
    peso_escoria = peso_soma_CaOMgO + peso_FeO

    'Cálculo do peso do Cal Dolomita
    perc_Mg_escoria = 0.09
    perc_MgO_caldolomita = 0.35

    peso_CaOMgO = Round(peso_escoria * perc_Mg_escoria /
perc_MgO_caldolomita, 2)

    peso_CaO = Round(peso_CaOMgO / 1.2, 2)

    MsgBox (" Peso de CaO: " & peso_CaO & Chr(13) & " Peso CaOMgO: " &
peso_CaOMgO)

    'GRÁFICO
j = 19
perc_Si = 0.005
teor_P = 0.002
For j = 19 To 29
    peso_SiO2 = perc_Si * LD * PM_SiO2 / PM_Si

```

peso_soma_CaOMgO = peso_SiO2 * 6.5

'Cálculo do peso da escória

peso_escoria = peso_soma_CaOMgO + peso_FeO

'Cálculo do peso do Cal Dolomita

perc_Mg_escoria = 0.09

perc_MgO_caldolomita = 0.35

peso_CaOMgO = Round(peso_escoria*perc_Mg_escoria/perc_MgO_caldolomita,

2)

peso_CaO = Round(peso_CaOMgO / 1.2, 2)

'Saída no excel

Sheets("Plan1").Cells(j, 1) = perc_Si * 100

Sheets("Plan1").Cells(j, 2) = peso_CaO

Sheets("Plan1").Cells(j, 3) = peso_CaOMgO

'Sheets("Plan1").Cells(j, 5) = teor_P

perc_Si = perc_Si + 0.0005

teor_P = teor_P - 0.005

Next j

Else

If teor_P > 0.002 And perc_Si < 0.004999999 Then

'Cálculo da escória sintética para aumento do teor de silício

p_aco = 30000 'peso do aço em Kg

perc_Si_Esc = 0.25 ' percentual de silicio da escória sintética

perc_SiO2_Esc = 0.3 ' percentual da sílica da escória sintética

P_SiO2_falta = 320 - perc_Si * p_aco * PM_SiO2 / PM_Si

PEsc_AD = P_SiO2_falta * perc_Si_Esc * PM_SiO2 / PM_Si + P_SiO2_falta *

perc_SiO2_Esc

PEsc_AD_correl = Round(1.19 * PEsc_AD, 2)

```

perc_Si_fixo = 0.005
peso_SiO2 = perc_Si_fixo * LD * PM_SiO2 / PM_Si
peso_soma_CaOMgO = peso_SiO2 * 6.5
'Cálculo do peso da escória
peso_escoria = peso_soma_CaOMgO + peso_FeO

'Cálculo do peso do Cal Dolomita
perc_Mg_escoria = 0.09
perc_MgO_caldolomita = 0.35
peso_CaOMgO = Round(peso_escoria * perc_Mg_escoria /
perc_MgO_caldolomita, 2)
peso_CaO = Round(peso_CaOMgO / 1.2, 2)
MsgBox (" Peso de CaO: " & peso_CaO & Chr(13) & " Peso CaOMgO: " &
peso_CaOMgO & Chr(13) & " Peso da Escória SiO2 Adicionada: " &
PEsc_AD_correl)

'GRÁFICO
j = 35
perc_Si = 0.002

For j = 35 To 45
'Cálculo da escória sintética para aumento do teor de silício
p_aco = 30000 'peso do aço em Kg
perc_Si_Esc = 0.25 ' percentual de silicio da escória sintética
perc_SiO2_Esc = 0.3 ' percentual da sílica da escória sintética
P_SiO2_falta = 320 - perc_Si * p_aco * PM_SiO2 / PM_Si
PEsc_AD = P_SiO2_falta * perc_Si_Esc * PM_SiO2 / PM_Si + P_SiO2_falta *
perc_SiO2_Esc

PEsc_AD_correl = Round(1.19 * PEsc_AD, 2)

'saída no excel
Sheets("Plan1").Cells(j, 2) = PEsc_AD_correl

```

Sheets("Plan1").Cells(j, 1) = perc_Si * 100

perc_Si = perc_Si + 0.0005

Next j

Else

If teor_P < 0.001999999 And perc_Si < 0.004999999 Then

'Cálculo da escória sintética para aumento do teor de silício

p_aco = 30000 'peso do aço em Kg

perc_Si_Esc = 0.25 ' percentual de silicio da escória sintética

perc_SiO2_Esc = 0.3 ' percentual da sílica da escória sintética

P_SiO2_falta = 320 - perc_Si * p_aco * PM_SiO2 / PM_Si

PEsc_AD = P_SiO2_falta * perc_Si_Esc * PM_SiO2 / PM_Si + P_SiO2_falta
* perc_SiO2_Esc

PEsc_AD_correl = Round(1.19 * PEsc_AD, 2)

perc_Si_fixo = 0.005

peso_SiO2 = perc_Si_fixo * LD * PM_SiO2 / PM_Si

peso_soma_CaOMgO = peso_SiO2 * 6.5

'Cálculo do peso da escória

peso_escoria = peso_soma_CaOMgO + peso_FeO

'Cálculo do peso do Cal Dolomita

perc_Mg_escoria = 0.09

perc_MgO_caldolomita = 0.35

peso_CaOMgO = Round(peso_escoria * perc_Mg_escoria /
perc_MgO_caldolomita, 2)

```
peso_CaO = Round(peso_CaOMgO / 1.2, 2)
```

```
MsgBox (" Peso de CaO: " & peso_CaO & Chr(13) & " Peso CaOMgO: " &  
peso_CaOMgO & Chr(13) & " Peso da Escória SiO2 Adicionada: " &  
PEsc_AD_correl)
```

```
End If
```

```
End If
```

```
End If
```

```
End If
```

```
End Sub
```