

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Simão Vervloet Ramos

**Estudo do comportamento da contaminação dos aços em distribuidores de lingotamento
contínuo por meio de modelos dinâmicos**

Belo Horizonte

2022

Simão Vervloet Ramos

Estudo do comportamento da contaminação dos aços em distribuidores de lingotamento contínuo por meio de modelos dinâmicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Maurício Covcevich Bagatini

Coorientadora: Prof^ª. Aline Lima da Silva

Belo Horizonte

2022

R175e Ramos, Simão Vervloet.
Estudo do comportamento da contaminação dos aços em distribuidores de lingotamento contínuo por meio de modelos dinâmicos [recurso eletrônico] / Simão Vervloet Ramos. – 2022.
1 recurso online (153 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Maurício Covcevich Bagatini.
Coorientadora: Aline Lima da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Aço - Metalurgia - Teses. 4. Fundição contínua - Teses. 5. Modelagem - Teses. 6. Termodinâmica computacional - Teses. I. Bagatini, Maurício Covcevich. II. Silva, Aline Lima da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU:669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas



A tese intitulada "**Estudo do Comportamento da Contaminação dos Aços em Distribuidores de Lingotamento Contínuo por Meio de Modelos Dinâmicos**", área de concentração: Metalurgia Extrativa, apresentada pelo candidato **Simão Vervloet Ramos**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Maurício Covcevich Bagatini
Orientador (UFMG)

Dra. Aline Lima da Silva
Coorientadora (UFMG)

Dr. Leandro Rocha Lemos
(UFMG)

Dr. Wagner Viana Bielefeldt
(UFRGS)

Dr. Ismael Vemdrame Flores
(UFRJ)

Dr. Felipe Fardin Grillo

(Ifes)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 26 de setembro de 2022

Resumo

O distribuidor de lingotamento contínuo tem um papel fundamental na qualidade dos aços. Além de remover parte das inclusões não metálicas provenientes do refino secundário, o distribuidor deve prover um caminho livre de contaminações da panela até os moldes. Atualmente, elevados índices de limpidez são obtidos nos tratamentos de panela e, portanto, o estudo dos fatores de contaminação no distribuidor obtém maior relevância. Para isto, o uso de modelos dinâmicos desenvolvidos em *software* de termodinâmica computacional mostrou-se adequado, pois possuem provada acurácia em relação a dados industriais. Desta forma, nesta tese foram elaborados modelos dinâmicos para o estudo do comportamento da contaminação dos aços no distribuidor por gases atmosféricos, com foco nos regimes transientes de operação (enchimento e troca de panela). Os modelos foram desenvolvidos com base na metodologia de zona de equilíbrio efetivo de reação (*effective equilibrium reaction zone – EERZ*), utilizando também rotina acoplada de transferência de calor e mudança de fase. Os padrões de escoamento foram avaliados e modelados a partir de modelos de compartimentos. Além disso, as contaminações referentes ao uso de pó de cobertura rico em SiO_2 e aquecimento por meio de tochas a plasma também foram avaliadas. De forma geral, a contaminação no distribuidor possui caráter acumulativo na etapa de enchimento e dissolutivo na etapa de lingotamento. O pó de cobertura rico em SiO_2 promove perene contaminação do aço, sendo que a camada sofre considerável modificação química, sendo enriquecida com outros óxidos como Al_2O_3 e MnO . A porosidade da camada de pó tem grande influência na troca de calor do banho e do nível de contaminação ao final da primeira corrida de um sequencial. O uso do aquecimento provoca severa contaminação ao final da corrida, podendo atingir níveis mais elevados do que no enchimento. Análises da influência dos parâmetros operacionais e diferentes níveis de inertização de partida elucidam as tendências de incorporação dos gases e podem servir como referência para mitigação da contaminação em períodos transientes. Em aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio, as inclusões não metálicas da panela sofrem severa modificação de composição química mesmo com um baixo nível de reoxidação do banho, retornando à composição original apenas após longo período de lingotamento.

Palavras-chave: Contaminação dos aços. Distribuidores de lingotamento contínuo. Modelos dinâmicos. Termodinâmica computacional.

Abstract

The continuous casting tundish has a fundamental role in the quality of the steel. In addition to removing part of the non-metallic inclusions from secondary refining, the tundish has the aim to ensure a contamination-free path from the ladle to the molds. Nowadays, in which high levels of steel cleanliness are obtained in ladle treatments, the study of contamination factors in the tundish gains more relevance. For this purpose, the use of dynamic models developed in the software of computational thermodynamics is adequate, because they have proven accuracy when compared to the industrial data. Therefore, in this thesis, dynamic models were elaborated for the study of steel contamination in the tundish by atmospheric gases, with a focus on the transient periods of operation (filling and ladle change). The models were developed based on of the effective equilibrium reaction zone, using also coupled heat transfer and phase change routines. The flow patterns were evaluated and modeled from compartment models. Furthermore, the contaminations concerning the use of SiO₂-rich cover powder and the practice of plasma heating were also addressed. In general, the contamination in the tundish has a cumulative trend in the filling stage and a dissolution trend in the casting stage. The SiO₂-rich cover powder promotes the continuous contamination of the steel, and the layer undergoes considerable chemical deterioration, being enriched with other oxides such as Al₂O₃ and MnO. The porosity of the cover powder layer has a great influence on the heat loss of the metallic bath and the contamination level by the end of the first heat of a casting sequential. The use of plasma heating practice also boosts a soaring contamination level by the end of the first heat, in which may achieve higher levels than those of the filling stage. Analyses of the influence of operation parameters and different levels of start-up inertization show the incorporation trends of gases and can serve as a reference to mitigating the contamination in transient periods of operation. For calcium-treated aluminum-killed steels, the non-metallic inclusions from the ladle undergo severe modification of chemical composition even with low levels of steel reoxidation, only returning to the original composition after a long period of casting.

Keywords: Steel contamination. Continuous casting tundishes. Dynamic models. Computational thermodynamics.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Figura esquemática de dessulfuração em panela (esquerda). Fluxograma com elementos para a simulação numérica do processo (direita). Adaptado de Pistorius e Vermaak (1999).	30
Figura 2.2 - Modelo esquemático comparativo entre os modelos (a) acoplado e (b) zona de equilíbrio efetivo de reação (EERZ). Adaptado de Van Ende <i>et al.</i> (2011; 2014).....	31
Figura 2.3 - Modelo esquemático de zona de equilíbrio do modelo EERZ. Adaptado de Van Ende e Jung (2018).	32
Figura 2.4 - Modelo EERZ aplicado ao desgaseificador RH. Cada marcação “R” significa uma zona de equilíbrio diferente considerado no modelo. R1: Aço RH/vácuo/sopro de O ₂ /adição de ligas; R2: reação escória RH/refratário RH; R3: homogeneização da escória RH; R4: reação aço RH/escória RH; R5: primeira homogeneização do aço RH; R6: reação aço RH/refratário RH; R7: segunda homogeneização do aço RH; R8: mistura do aço RH com o aço da panela na zona de forte agitação; R9: mistura dos aços da panela das regiões de forte agitação e da região estagnada; R10: reação aço panela/escória panela; R11: reação aço panela/refratário panela; R12: reação refratário panela/escória panela; R13: reação refratário snorkel RH/escória panela; R14: reação refratário snorkel RH/aço panela. Adaptado de Van Ende <i>et al.</i> (2011).	34
Figura 2.5 - Diagramas esquemáticos dos modelos acoplado (a), EERZ (b) e DCRZ (c). Adaptado de Min-Su Kim (2016).	35
Figura 2.6 - Esquema conceitual do procedimento de cálculo do modelo DCRZ. Adaptado de Min-Su Kim (2016).	36
Figura 2.7 - Figura esquemática para o fenômeno da reoxidação pela interação metal/escória no distribuidor. Adaptado de Kim <i>et al.</i> (2017).	41
Figura 2.8 - Figura esquemática da corrosão do refratário de MgO na junção tripla pó de cobertura/escória/aço com (a) razão $R = 0,14$ e (b) razão $R > 0,14$. Adaptado de Kim <i>et al.</i> (2017).	42
Figura 2.9 - Diagrama esquemático das zonas de reação no distribuidor. Adaptado de Ren <i>et al.</i> (2017).	43
Figura 2.10 – Comparação do teor de oxigênio total no aço. Adaptado de Ren <i>et al.</i> (2017).	45
Figura 2.11 - Comparação de composição das inclusões no aço. Adaptado de Ren <i>et al.</i> (2017).	46

Figura 2.12 - Abordagem do método CALPHAD. Adaptado de Saunders e Miodownik (1998).	47
Figura 2.13 - Metodologia CALPHAD. A avaliação das energias de Gibbs de excesso dos constituintes de sistema inferiores são extrapolados para sistemas de ordens superiores. Adaptado de Kattner (1997).	48
Figura 2.14 – Entalpia e entropia molar de mistura de um sistema A-B calculado à 1000°C com $Z_a = Z_b = 2$ do modelo quasi-químico para SRO com ΔG_{AB} constante igual a 0, -21, -42 e -84 kJ. Adaptado de Pelton e Blander (2000).....	51
Figura 2.15 – Variação da energia de Gibbs de mistura para escórias CaO-SiO ₂ à 1600°C. Modificado de Pelton e Blender (1986).	56
Figura 3.1 – Representação esquemática do distribuidor em formato de H com aquecimento do aço por tochas a plasma de argônio.	79
Figura 3.2 – Esquema de modelamento para o distribuidor em formato de H utilizando a abordagem CSTR.	81
Figura 3.3 – Análise do comportamento de aquecimento do PCD com 70% de SiO ₂ realizado no FactSage™ 8.0 (FToxid database).	82
Figura 3.4 – Fluxograma de decisão do modelo dinâmico.....	84
Figura 3.5 – Comparação entre os dados experimentais industriais de Sasai e Mizukami (2000) e as predições do modelo dinâmico para os <i>pick-ups</i> de (a) alumínio, (b) silício, (c) nitrogênio e (d) hidrogênio, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.....	94
Figura 3.6 – Predições do modelo dinâmico para os <i>pick-ups</i> de (a) oxigênio total e (b) hidrogênio, onde é avaliada a influência das pressões parciais de vapor de água atmosférico, para uma primeira corrida de um sequencial de lingotamento.....	95
Figura 3.7 – Predições do modelo dinâmico do (a) perfil de temperatura e (b) evolução da composição do PCD com 70% de SiO ₂ , para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.	96
Figura 3.8 – Predições do modelo dinâmico para os <i>pick-ups</i> de (a) oxigênio total, (b) nitrogênio e (c) hidrogênio para uma primeira corrida de um sequencial de lingotamento, quando aquecida por tocha a plasma.	100
Figura 3.9 – Predições do modelo dinâmico para a influência do superaquecimento do aço nos <i>pick-ups</i> de (a) oxigênio total, (b) nitrogênio e (c) hidrogênio, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.	102

Figura 3.10 – Predições do modelo dinâmico para a influência da taxa de vazamento, diâmetro interno da válvula longa e a inertização parcial no <i>pick-up</i> de oxigênio total na etapa de enchimento, para uma primeira corrida de um sequencial de lingotamento.	104
Figura 3.11 – Predições do modelo dinâmico para a influência da taxa de vazamento, diâmetro interno da válvula longa e a inertização parcial nos <i>pick-ups</i> de nitrogênio e hidrogênio na etapa de enchimento da primeira corrida de um sequencial de lingotamento. <i>Pick-ups</i> (a) e (b) são avaliados considerando % <i>O_i</i> = 0,0878 %, enquanto os <i>pick-ups</i> (c) e (d) assumem % <i>O_i</i> = % <i>O_{bulk}</i>	106
Figura 3.12 – Comparação entre as predições do modelo dinâmico, usando ambas as abordagens para os teores de oxigênio superficial, e os dados experimentais da literatura (BANNENBERG; HARSTE, 1993; CAPURRO et al., 2011; JACOBI et al., 1994).	107
Figura 3.13 – Predições do modelo dinâmico para a influência da vazão volumétrica do gás gerador de plasma, diâmetro interno do bico da tocha de plasma e a inertização parcial nos <i>pick-ups</i> de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.	110
Figura 3.14 – Predições do modelo dinâmico para os (a) perfis de temperatura do PCD com 70% de SiO ₂ com diferentes valores de porosidades, e seus resultados correspondentes relativos às (b) massas parcialmente fundidas e (c) os <i>pick-ups</i> de silício, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.	112
Figura 4.1 – Comparação das curvas DTR acumuladas geradas a partir dos dados experimentais de Chen <i>et al.</i> (2014), modelo reacional e modelo de compartimentos.	121
Figura 4.2 – Representação esquemática simplificada do escoamento de um distribuidor com modificadores de barragem e cortina de gás de acordo com os resultados de Chen <i>et al.</i> (2014).	123
Figura 4.3 – Modelo de compartimentos escolhido para o modelamento do distribuidor. Combinação em série de volume de mistura perfeita (<i>v_m</i>) e volume pistonado com dispersão axial (<i>v_p</i>).	124
Figura 4.4 – Fluxograma de modelamento do modelo de compartimentos como implementado no SimuSage™.	125
Figura 4.5 – Comparação das predições das curvas de oxigênio total (ppm) geradas pelo modelo reacional e pelo modelo de compartimentos.	126
Figura 4.6 – Comparação das formas de contabilização para a predição da modificação da composição das inclusões no modelo de compartimentos. Linha tracejada considera apenas	

inclusões líquidas + CaS sólido e linha sólida considera todas as inclusões geradas pela operação de equilíbrio termodinâmico.	128
Figura 4.7 – Comparação de previsões de modificação da composição das inclusões pelo modelo reacional e o modelo de compartimentos. Linha tracejada para o modelo reacional e linha sólida para o modelo de compartimentos.	130
Figura 5.1 - Janela de lingotamento para o aço acalmado ao alumínio e tratado ao cálcio do artigo B, na temperatura de 1550°C. As curvas denotam os limites de saturação de CaS (linha preta) e espinelio $MgAl_2O_4$ (linha vermelha), nos teores de oxigênio totais assinalados. Este diagrama representa uma configuração de modelamento com todas as fases disponíveis selecionadas.	136
Figura 5.2 - Janela de lingotamento para o aço acalmado ao alumínio e tratado ao cálcio do artigo B, na temperatura de 1550°C. As curvas denotam os limites de saturação de CaS (linha preta) e cálcio-aluminatos CA (linha vermelha), nos teores de oxigênio totais assinalados. Este diagrama representa uma configuração de modelamento com apenas CaS e cálcio-aluminatos como fases sólidas possíveis de serem formadas.	137
Figura 5.3 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\Delta T.O. = 7,5$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	140
Figura 5.4 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\Delta T.O. = 7,5$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	141
Figura 5.5 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\Delta T.O. = 7,5$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	142
Figura 5.6 - Quantidade de inclusões presentes no aço para diferentes <i>pick-ups</i> de oxigênio nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	142
Figura 5.7 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Al = 0,04% nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	143
Figura 5.8 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Al = 0,075% nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	143

Figura 5.9 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Al = 0,1% nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).....	144
Figura 5.10 - Quantidade de inclusões presentes no aço com diferentes teores de Al nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	144
Figura 5.11 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Ca = 10 ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	145
Figura 5.12 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Ca = 20 ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	146
Figura 5.13 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Ca = 30 ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	146
Figura 5.14 - Quantidade de inclusões presentes no aço com diferentes teores de Ca nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).	147

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros de modelamento obtidos dos trabalhos de Sasai e Mizukami (2000,2011).	85
Tabela 3.2 – Composições do aço e do PCD (%) obtidos dos trabalhos de Sasai e Mizukami (2000).	85
Tabela 3.3 – Comparação da variação do <i>pick-up</i> do aço, antes e depois do aquecimento a plasma, entre o modelo dinâmico e os dados experimentais de Sasai e Mizukami (2011).....	98
Tabela 4.1 – Comparação dos valores estimadas por regressão não-linear para os dados experimentais de Chen <i>et al.</i> (2014) e modelo reacional, utilizando o modelo de Braga e Tavares (2018).....	122
Tabela 4.2 – Parâmetros industriais de lingotamento do trabalho de Ren <i>et al.</i> (2017).....	124
Tabela 4.3 – Composição do aço (%) do trabalho de Ren <i>et al.</i> (2017).....	125

Lista de Notações

Alfabeto latino:

O: sobrescrito que representa padrão.

[%i]: porcentagem da espécie i.

a: atividade raoultinana.

air: subscrito para ar.

aço: sobrescrito da fase aço.

A_i : área interfacial entre duas fases (m^2).

b_j : número de mols do elemento j.

c_i : número de coordenação do par ij na liga.

C_i : concentração da espécie i (kg/m^3).

cond: subscrito para fase condensada.

d_i : diâmetro da área avaliada i (m).

D_{i-j} : difusividade da espécie i na fase j (m^2/s).

E: taxa de agitação (W/m^2).

$E(x)$: curva distribuição de tempo de residência (DTR) na forma densidade de probabilidade.

$E_0(\theta)$: curva distribuição de tempo de residência (DTR) na forma densidade de probabilidade adimensionalizada.

eff: subscrito para efetivo.

eq: subscrito para equilíbrio.

esc: sobrescrito da fase escória.

F: curva distribuição de tempo de residência (DTR) na forma acumulada.

g: aceleração da gravidade (m/s^2).

G: energia de Gibbs (J/mol).

G_i : energia de Gibbs da espécie i pura (J/mol).

g: índice de degeneração.

fas: sobrescrito da fase metalúrgica.

h: atividade henriana.

h_{air} : coeficiente de transferência de calor convectivo para o ar ($W/m \cdot ^\circ C$).

h_{steel} : coeficiente de transferência de calor convectivo para o aço ($W/m \cdot ^\circ C$).

h_i : coeficiente de expansão de entalpia (J/kg).

H: altura média de queda (m).

heat: subscrito para área aquecida.

j: elemento químico.

J_i : fluxo de massa da espécie i ($\text{kg/m}^2\text{s}$).

jet: subscrito para jato gasoso.

k: parâmetro de modelamento de região escoamento pistonado na forma de tanques em série.

k_{air} : coeficiente de transferência de calor por condução para o ar ($\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$).

k_{cond} : coeficiente de transferência de calor por condução para a fase condensada ($\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$).

k_i : coeficiente de transferência de massa da espécie i (m/s).

k^a : constante cinética aparente ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}$).

k^{RQ} : constante cinética de reação ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}$).

K_i : constante de equilíbrio termodinâmica da espécie i.

\dot{m}_i : taxa mássica da fase i (kg/s).

m_i : massa da espécie i (kg).

L: Função de Lagrange.

M_i : massa molar da espécie i (kg/mol).

med: sobrescrito para médio.

n_i : número de mols da espécie i na fase (mols).

P: pressão total do sistema (atm).

P_i : pressão parcial da espécie i (atm).

PF: fração passante de inclusões através da saída do distribuidor.

Q: vazão volumétrica de aço que atravessa uma região (distribuidor) (m^3/s).

ref: subscrito para referência.

R: constante universal dos gases ideais.

s_i : coeficiente de expansão de entropia (J/K).

shr: subscrito para válvula.

stl: subscrito para estado em repouso.

str: subscrito para estado agitado.

t: tempo (s).

T_i : temperatura da fase i (K).

v_i : velocidade da fase i (m/s).

v_d : fração de volume de região de zona morta completamente estagnada.

v_m : fração de volume de região de mistura perfeita.

v_p : fração de volume de região de escoamento pistonado com escoamento axial.

W_{ij} : energia potencial para formação do par ij (J).

X: parâmetro adimensional do tamanho de inclusões não metálicas.

X_i : fração molar da espécie i na solução binária.
 Y_i : fração de coordenação equivalente da espécie i .
 z : valência da espécie i na liga metálica.

Alfabeto grego:

α : número de mols (mols).

β : constante experimental.

γ : razão entre valor máximo e médio de um fluxo gasoso a uma certa distância.

δ : espessura da camada (m).

ΔG_{ij} : variação da energia de Gibbs de formação do par i - j (J/mol).

ΔG_{i^*j} : variação da energia de Gibbs de formação do associado i^*j (J/mol).

ΔH_M : entalpia de mistura (J/kg).

Δm : variação de massa (kg).

Δn_i : variação de número de mols da espécie i (mols).

ΔS_M : entropia de mistura (J/kg).

ΔS^{conf} : entropia configuracional do sistema (J/kg).

Δv_∞ : velocidade terminal de ascensão da inclusão não metálica de acordo com a lei de Stokes (m/s).

Δt : passo de tempo (s).

ε : porosidade.

η_{ij} : parâmetro que representa a entropia de formação do par ij (J/mol).

θ : parâmetro adimensional de tempo.

λ_j : multiplicadores de Lagrange do elemento j .

μ_i : viscosidade da espécie i (kg/m.s).

ρ_i : densidade da fase ou espécie i (kg/m³).

ρC_p : calor específico volumétrico efetivo (J/m³.°C).

σ : contador numérico para fase metalúrgica.

φ_i^σ : potencial químico da espécie i na fase σ .

χ_j : balanço de massa do elemento j .

ψ : número total de fases de um sistema.

ω_{ij} : parâmetro que representa a entalpia de formação do par ij (J/mol).

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	17
1.1. Introdução e justificativa	17
1.2. Objetivos.....	19
1.2.1. Objetivos específicos.....	20
1.3. Estrutura da tese.....	20
1.4. Referências bibliográficas	22
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Modelos dinâmicos de processos acoplados a bancos de dados termodinâmicos.....	25
2.1.1. Modelo de interface de reação (coupled reaction model).....	27
2.1.2. Modelo de zona de equilíbrio efetivo de reação (effective equilibrium reaction zone model – EERZ model).....	30
2.1.3. Modelo de zona de reação acoplado à difusão (diffusion-coupled reaction zone model – DCRZ model)	34
2.2. Contaminação de aços em distribuidores de lingotamento contínuo	39
2.3. O método CALPHAD para o cálculo de equilíbrios termodinâmicos	46
2.3.1. Modelos termo-estatísticos para escórias	49
2.3.2. O método de minimização da energia de Gibbs	57
2.4. Curvas de distribuição de tempo de residência	60
2.4.1. Modelos de compartimentos de Braga (2019).....	63
2.5. Referências Bibliográficas.....	66
CAPÍTULO 3. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM DISTRIBUIDORES DURANTE A ETAPA DE ENCHIMENTO E A PRÁTICA DE AQUECIMENTO A PLASMA UTILIZANDO UM NOVO MODELO DINÂMICO	74
3.1. Resumo	74
3.2. Introdução.....	75
3.3. Modelo dinâmico.....	78
3.4. Resultados.....	92
3.5. Conclusões.....	113
3.6. Agradecimentos	114
3.7. Referências Bibliográficas.....	114

CAPÍTULO 4. ARTIGO B – DESCRIÇÃO DE UM NOVO MODELO DE COMPARTIMENTOS PARA A PREDIÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE INCLUSÕES EM DISTRIBUIDORES	119
4.1. Resumo	119
4.2. Introdução	120
4.3. Modelo de compartimentos	123
4.4. Resultados.....	126
4.5. Conclusões.....	131
4.6. Agradecimentos	131
4.7. Referências bibliográficas	131
CAPÍTULO 5. DISCUSSÃO ADICIONAL SOBRE O ARTIGO B	134
5.1. Introdução e justificativa da abordagem de modelamento para a predição de modificação das inclusões	134
5.2. Influência do <i>pick-up</i> de oxigênio e da composição do aço no comportamento de contaminação	140
5.3. Referências bibliográficas	147
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES	149
CAPÍTULO 7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	152
CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

1.1. Introdução e justificativa

O uso de modelos dinâmicos para a simulação ou controle operacional de processos tem sido fundamentais para a produção de ligas metálicas de modo a atender crescentes padrões de qualidade, com maior eficiência operacional e o menor custo financeiro possível (SEETHARAMAN *et al.*, 2014a, 2014b).

Na elaboração e refino dos aços na aciaria, devido à ocorrência de complexos fenômenos termoquímicos à elevadas temperaturas, diferentes abordagens tem sido desenvolvidas de forma a simplificar a criação de modelos dinâmicos, buscando manter ainda um desejável grau de acurácia de previsão das operações modeladas (MAZUMDAR; EVANS, 2009). A estratégia recente de modelamento por implementação de rotinas em *software* de termodinâmica computacional que fazem o uso do método CALPHAD (KAUFMAN; BERSTEIN, 1970), tem-se mostrado plenamente adequada para à previsão da evolução temporal da composição química das fases de processos siderúrgicos altamente complexos (HACK; VAN ENDE, 2014).

Trabalhos recentes, como os de Van Ende *et al.* (2011; 2015), demonstram que o uso desta estratégia pode elucidar questões até então desconhecidas, como o papel efetivo que as escórias possuem ao longo do tempo de tratamento no desgaseificador RH e no convertedor básico a oxigênio (basic oxygen furnace - BOF). Além disso, outros trabalhos mostram que a mesma estratégia também pode ser empregada para predição do comportamento de modificação ou formação de novas inclusões não metálicas nos aços durante os processos do refino secundário (PARK; ZHANG, 2020). Neste contexto, o distribuidor de lingotamento contínuo é uma importante etapa da produção, pois além de oferecer a última oportunidade de captura de uma parcela das inclusões não metálicas pré-existentes no aço, graças aos sistemas modificadores de fluxo, o equipamento também deve apresentar-se como meio livre de contaminações antes da solidificação do aço nos moldes de lingotamento.

Para a investigação dos fenômenos relativos ao distribuidor, a literatura exhibe uma extensa gama de modelos computacionais voltados principalmente para predição dos padrões de flotação de inclusões oriundas do refino secundário (MAZUMDAR; GUTHRIE, 1999;

CHATTOPADHYAY; ISAC; GUTHRIE, 2010; MAZUMDAR, 2019). Por outro lado, trabalhos voltados ao modelamento de fenômenos de contaminação intrínsecos ao uso do equipamento são relativamente escassos (PARK; ZHANG, 2020). Apesar disso, com o advento do aperfeiçoamento dos processos de metalurgia de panela, menores índices de tamanho e quantidade de inclusões são atingidos ao final do refino secundário, tornando o estudo dos fenômenos associados a contaminação no distribuidor cada vez mais relevantes, uma vez que existem vários fatores que podem levar a diminuição da limpidez do aço nesta etapa.

Trabalhos experimentais listam fatores que podem levar a contaminação dos aços no distribuidor como: absorção do ar atmosférico (CAPURRO *et al.*, 2011; CHOH; IWATA; INOUE, 1983a), reações metal/escória (GOTO; MIYAZAWA, 1998; KIM; HOLAPPA; PARK, 2020), erosão da válvula longa (KARNASIEWICZ; ZINNGREBE; TIEKINK, 2021; ZHANG *et al.*, 2019), corrosão na linha dos refratários (MANTOVANI *et al.*, 2013), entranhamento da escória/pó de cobertura no banho metálico (DENG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2021), dentre outros. Por causa destes fatores, além da consequente diminuição da limpidez dos lingotes, problemas de ordem operacional também podem surgir, como a obstrução parcial ou total da seção transversal interna da válvula submersa (*clogging*), acarretando um enchimento desordenado do molde de lingotamento.

Dentre os fatores listados acima, a absorção do ar atmosférico pelo banho metálico ocorre principalmente em regimes transientes de operação, como no enchimento do distribuidor ou na operação de troca de panelas. Uma solução comum para este problema é a prática de inertização de partida, onde é realizada a substituição dos gases atmosféricos por argônio no volume interno do distribuidor. Todavia, Braga (2014, 2015) relata uma série de dificuldades industriais em relação a prática da inertização. Enquanto muitas usinas ainda não utilizam tal prática outras, quando utilizam, cometem sérios equívocos em relação ao projeto dos equipamentos e parâmetros desta operação, resultando numa prática pouco eficaz. Foi relatado que em situações reais, a atmosfera do distribuidor pode permanecer com considerável fração média de gases atmosféricos, resultando na contaminação do banho metálico na partida de sequenciais.

É interessante notar que, apesar deste tipo de contaminação ocorrer intensamente por um breve período de tempo durante a etapa de enchimento, o efeito deletério da contaminação

pode perdurar por longo período devido as características de escoamento de cada distribuidor. Conseqüentemente, isto pode ocasionar que uma grande quantidade de aço permaneça com patamares de contaminação acima do tolerado por especificação, levando a desqualificação e sucateamento dos lingotes, resultando em prejuízo industrial. Em termos absolutos, Sasai e Mizukami (2000) mostram que o problema da reoxidação no início de sequenciais pode ser mais severo do que aqueles o quais o aço sofre por outros fatores (como reações metal/escória ou metal/refratário) durante o regime estacionário de operação do distribuidor.

Apesar da importância do tópico para a operações industrial dos distribuidores, há escassez de trabalhos na literatura que disponibilizam modelos dinâmicos para o estudo da contaminação e a predição de suas conseqüências nas condições relatadas (Ren *et al.*, 2017). Os trabalhos existentes, ainda que em número bastante limitado, abordam apenas situações de estado estacionário, principalmente em relação à influência da composição química das escórias na reoxidação dos aços (KIM *et al.*, 2017; KIM; HOLAPPA; PARK, 2020; SHIN; CHUNG, PARK, 2017). Desta forma, este trabalho pretende expandir o conhecimento da área através da realização de estudo inédito em relação a contaminação dos aços nos distribuidores devido a absorção de gases atmosféricos e a conseqüências em termos da geração de novas inclusões ou modificação daquelas pré-existentes no banho metálico, oriundas da etapa do refino secundário.

1.2. Objetivos

O objetivo geral desta tese é estudar o comportamento da contaminação dos aços no distribuidor por meio de modelos dinâmicos desenvolvidos em *software* de termodinâmica computacional. O foco principal da investigação é a contaminação decorrente da absorção de gases atmosféricos em período transiente de operação, como em inícios de sequenciais ou trocas de panela. Outras fontes de contaminação também são modeladas de forma secundária, a partir das situações industriais analisadas, como as reoxidações devido ao uso de pós de cobertura ricos em SiO₂ e ao uso da prática de aquecimento do aço por meio de tochas a plasma. De forma complementar, é analisada a influência da reoxidação do banho metálico na modificação das inclusões provenientes do refino secundário em aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio.

1.2.1. Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho, destacam-se:

- Desenvolver modelos dinâmicos de distribuidores industriais reportados na literatura (REN *et al.* 2017; SASAI; MIZUKAMI, 2000), a partir da aplicação de modelos de compartimentos desenvolvidos por Braga (2019).
- Realizar o acoplamento da metodologia EERZ (VAN ENDE *et al.*, 2011) e uma rotina de transferência de calor com mudança de fase para a simulação da variação temporal das composições químicas das fases metalúrgicas.
- Obter padrões de contaminação do distribuidor ocasionados pela absorção dos gases atmosféricos na primeira corrida de um sequencial. Modelar de forma conjunta a contribuição de contaminação devido ao uso de pó de cobertura rico em SiO₂ e o uso de aquecimento do aço por meio de tochas a plasma.
- Verificar a influência da variação da porosidade da camada de pó de cobertura nos padrões de contaminação dos aços.
- Parametrizar e analisar a influência da variação de parâmetros operacionais e de diferentes níveis de inertizações de partida do distribuidor em relação ao pico de contaminação dos aços na primeira corrida de um sequencial.
- Aprimorar modelo existente na literatura (REN *et al.* 2017) e analisar a influência da absorção de oxigênio atmosférico na modificação da composição química de inclusões não metálicas em aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio.

1.3. Estrutura da tese

Esta tese está dividida em sete capítulos, onde:

- O capítulo 1 apresenta a introdução e justificava do tema do trabalho, além dos objetivos da tese.
- O capítulo 2 traz uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto, com os seguintes pontos abordados:
 - Apresentação da metodologia de modelamento EERZ;

- Revisão de estudos recentes acerca da reoxidação dos aços nos distribuidores de lingotamento contínuo;
- Descrição teórica sucinta do método CALPHAD, que é base do *software* de termodinâmica computacional que foi utilizado para a construção dos modelos apresentados nos capítulos 3 e 4. O foco de interesse é o tratamento dado às fases de óxidos, que estão presentes nos modelos na forma de pó de cobertura e inclusões não metálicas.
- O capítulo 3 apresenta na íntegra o primeiro artigo gerado a partir dos objetivos definidos nesta tese. Neste modelo, buscou-se investigar os padrões de contaminação gerados pela absorção de ar atmosférico em um distribuidor industrial em formato de H, na primeira corrida de um sequencial. De forma oportunista, também foram considerados neste modelo os dados operacionais de outro estudo dos mesmos autores (SASAI; MIZUKAMI, 2011), no qual foi possível realizar a análise da contaminação dos aços devido ao uso da prática de aquecimento por tochas a plasma. O modelamento do escoamento do aço foi realizado a partir de uma interpretação idealizada do equipamento como um reator de mistura continuamente agitada (*continuous stirring tank reactor – CSTR*). Para o cálculo da contribuição de contaminação relativo ao uso de pó de cobertura rico em SiO₂, foram feitas simplificações de forma a considerar que apenas houvesse reações de natureza banho metálico-escória líquida. Para este fim, foi implementada uma rotina de transferência de calor com mudança de fase, no qual foi possível obter as frações líquidas da camada de cobertura em contato com o aço e, assim, proceder as reações químicas por meio da metodologia EERZ.
- O capítulo 4 traz o segundo trabalho gerado a partir dos objetivos da tese. Este modelo é resultado do aperfeiçoamento do único modelo pré-existente da literatura (REN *et al.* 2017) que investiga a influência da contaminação atmosférica na modificação das inclusões provenientes do refino secundário, em situações de início de sequenciais e trocas de panelas. Neste caso, o distribuidor industrial modelado é do formato de canoa, tendo o seu escoamento reinterpretado e remodelado tomando como base os resultados experimentais de modelo físico em água de distribuidor com geometria similar (Chen *et al.* 2014). Para tanto, o escoamento foi modelado utilizando modelo de compartimentos (Braga, 2019), considerando um volume de mistura perfeita e outro volume pistonado com dispersão axial, ambos dispostos em série (LEVENSPIEL, 1999). A metodologia EERZ foi utilizada para simular a modificação

das inclusões, contudo foram realizados ajustes em relação aos cálculos dos equilíbrios termodinâmicos para melhor emular as restrições cinéticas do processo real.

- O capítulo 5 apresenta discussão adicional sobre a interpretação utilizada para a predição das curvas de modificação das inclusões do artigo B (capítulo 4). Além disso, são mostrados outros resultados de simulação do modelo mencionado.
- Os capítulos 6, 7 e 8 apresentam as conclusões geradas a partir do cumprimento dos objetivos da tese, as contribuições originais ao conhecimento derivadas dos resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros no tema abordado, respectivamente.

1.4. Referências bibliográficas

BRAGA, B. M. **Aprimoramento das Técnicas de Simulação dos Fenômenos Associados ao Escoamento do Aço em Distribuidores para Lingotamento Contínuo**. 2019. 154 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

BRAGA, B. M. **Modelamento Matemático da Inertização de Distribuidores para Lingotamento Contínuo de Aço**. 2015. 179 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Mathematical Modeling of the Tundish Inertization Practice. **Computer Methods in Materials Science**, v. 14, p. 138–149, 2014.

CAPURRO, C. et al. **Evaluation of Steel Reoxidation During Sequence Starts**. R. Fruehan Symposium: Physical Chemistry of Sustainable Steelmaking. **Anais[...]** Pittsburgh, PA, USA: jun. 2011.

CHATTOPADHYAY, K.; ISAC, M.; GUTHRIE, R. I. L. Physical and Mathematical Modelling of Steelmaking Tundish Operations: A Review of the Last Decade (1999_2009). **ISIJ International**, v. 50, n. 3, p. 331–348, 2010.

CHEN, D. et al. Hydraulics and Mathematics Simulation on the Weir and Gas Curtain in Tundish of Ultrathick Slab Continuous Casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 2, p. 392–398, abr. 2014.

CHOH, T.; IWATA, K.; INOUE, M. Estimation of air oxidation of teeming molten steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 7, p. 598–607, 1983a.

DENG, X. et al. Quantitative Evaluations of Surface Cleanliness in IF Steel Slabs at Unsteady Casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 50, n. 4, p. 1974–1987, 2019.

GOTO, H.; MIYAZAWA, K. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Non-killed and Al-killed Steels. **ISIJ International**, v. 38, n. 3, p. 256–259, 1998.

HACK, K.; VAN ENDE, M.-A. Process Modeling. Em: **Treatise on Process Metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 799–852.

KARNASIEWICZ, B.; ZINNGREBE, E.; TIEKINK, W. Post-mortem Ladle Shroud Analysis from the Casting of Al-Killed Steel: Microstructures and Origin of Alumina Clogging Deposits. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 52, n. 4, p. 2171–2185, 2021.

KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. **Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals**. New York, NY: Academic Press, 1970.

KIM, T. S. et al. Effect of Rice Husk Ash Insulation Powder on the Reoxidation Behavior of Molten Steel in Continuous Casting Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1736–1747, 2017.

KIM, T. S.; HOLAPPA, L.; PARK, J. H. Influence of calcium aluminate flux on reoxidation behavior of molten steel during continuous casting process. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 47, n. 1, p. 84–92, 2020.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed. New York: Wiley, 1999.

MANTOVANI, M. C. et al. Interaction between molten steel and different kinds of MgO based tundish linings. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 40, n. 5, p. 319–325, 2013.

MAZUMDAR, D. Review, Analysis, and Modeling of Continuous Casting Tundish Systems. **Steel Research International**, v. 90, n. 4, p. 1800279, 2019.

MAZUMDAR, D.; EVANS, J. W. **Modelling of Steelmaking Process.pdf**. 1^o ed. [s.l.] CRC Press, 2009.

MAZUMDAR, D.; GUTHRIE, R. I. L. The Physical and Mathematical Modelling of Continuous Casting Tundish System. **ISIJ International**, v. 39, n. 6, p. 524–547, 1999.

PARK, J. H.; ZHANG, L. Kinetic modeling of nonmetallic inclusions behavior in molten steel: A review. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 51B, p. 2453–2482, 2020.

REN, Y. et al. A Reaction Model for Prediction of Inclusion Evolution During Reoxidation of Ca-Treated Al-Killed Steels in Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1433–1438, 2017.

SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish. **ISIJ International**, v. 40, n. 1, p. 40–47, 2000.

SEETHARAMAN, S. et al. (EDS.). **Treatise on Process Metallurgy: Process Fundamentals**. Amsterdam: Elsevier, 2014a. v. 1

SEETHARAMAN, S. et al. (EDS.). **Treatise on Process Metallurgy: Process Phenomena**. Amsterdam: Elsevier, 2014b. v. 2

VAN ENDE, M.-A. et al. A Kinetic Model for the Ruhrstahl Heraeus (RH) Degassing Process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, n. 3, p. 477–489, 2011.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. Development of a Thermodynamic Database for Mold Flux and Application to the Continuous Casting Process. **ISIJ International**, v. 54, n. 3, p. 489–495, 2014.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. **A kinetic process simulation model for basic oxygen furnace (BOF): importance of slag chemistry for BOF operation**. Em: CAMP-ISIJ. 2015.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. Applications of Thermodynamic Database to the Kinetic Steelmaking Process Simulations. Em: SHIN, D.; SAAL, J. (Eds.). **Computational Materials System Design**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 47–66.

XU, R. et al. Investigation on the Effects of Ladle Change Operation and Tundish Cover Powder on Steel Cleanliness in a Continuous Casting Tundish. **Steel Research International**, v. 92, n. 10, p. 2100072, 2021.

ZHANG, J. et al. Advances in Ladle Shroud as A Functional Device in Tundish Metallurgy: A Review. **ISIJ International**, v. 59, n. 7, p. 1167–1177, 2019.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Modelos dinâmicos de processos acoplados a bancos de dados termodinâmicos

Ao longo dos anos, modelos dinâmicos tem sido desenvolvidos com o objetivo de estudar a evolução termoquímica temporal das diferentes fases presentes nos processos siderúrgicos. Devido à complexidade dos processos, com inúmeros fenômenos associados ocorrendo simultaneamente, diferentes estratégias de modelamento foram desenvolvidas de forma a simplificar esta tarefa.

Ding *et al.* (2000) fizeram um levantamento dos principais tipos de modelos dinâmicos presentes na literatura. A lista dos tipos de modelos encontra-se a seguir:

- a) Modelo de mecanismo complexo de processo: A base desse modelo é a descrição completa do mecanismo de contato e a interação entre fases. Por exemplo, o modelamento da área e forma de impacto do jato de oxigênio gasoso com o aço líquido e o tempo de contato oxigênio/aço líquido no processo de descarburização.
- b) Modelo simples de taxa de distribuição de oxigênio: A taxa de distribuição do elemento é proporcional ao teor do elemento no banho.
- c) Modelo de interface de reação: Nesse modelo considera-se que as reações ocorrem somente na interface entre fases, por exemplo, metal/escória. Além disso, considera-se também que, devido às altas temperaturas, todas as reações atingem rapidamente o equilíbrio na interface e, conseqüentemente, o fator cinético limitante das taxas de reação é a transferência de massa das espécies até a interface de reação.
- d) Modelo de zona de equilíbrio de reação: A reação atinge o equilíbrio em uma zona (massa pré-determinada) que compreende as adjacências entre as fases metal/escória ou metal/gás. Após esta etapa, a zona de equilíbrio é alimentada com novas massas provenientes do seio das fases consideradas e o ciclo é reiniciado.
- e) Modelo de minimização da energia do sistema: A extensão da ocorrência das reações químicas é deduzida a partir da minimização da energia em todo o sistema. Neste modelo, diferentemente dos casos 3 e 4, não são impostas regiões de específicas de equilíbrio termodinâmico dentro do sistema.

- f) Modelos empíricos e estatísticos: São baseados em dados experimentais para a construção de relações empíricas e equações estatísticas para o cálculo da variação da composição química das fases do sistema.

De todos os tipos de modelos apresentados, os mais adequados para o cálculo simultâneo de grande número de reações químicas entre as fases são os modelos de interface de reação (ROBERTSON; DEO; OHGUCHI, 1984) e de zona de equilíbrio efetivo de reação (DING et al., 2000). Além disso, estes modelos também possuem boa flexibilidade para simulações exploratórias e preditivas em condições operacionais diversas, fato este que viabiliza a possibilidade de trabalhos de otimização de processos siderúrgicos.

Além do tipo adotado, outro fator importante para o êxito do modelamento do processo é a utilização de dados termodinâmicos adequados e concisos para a descrição das fases existentes nas soluções metalúrgicas consideradas. Este ponto merece especial atenção, pois como as soluções normalmente possuem alto desvio da idealidade, o uso de dados termodinâmicos para formação ou decomposição de compostos puros pode acarretar resultados de simulação não condizentes com a realidade.

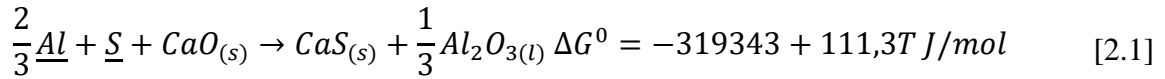
Programas comerciais que fazem uso do método CALPHAD (KAUFMAN; BERNSTEIN, 1970) como FactSage (BALE et al., 2002, 2009, 2016), Thermo-Calc (ANDERSSON et al., 2002; SUNDMAN; JANSSON; ANDERSSON, 1985), Pandat (CHEN et al., 2002), MTDATA (DAVIES et al., 2002; HUANG et al., 2008) e abertos como OpenCalphad (SUNDMAN et al., 2015b, 2016) possuem bancos de dados termodinâmicos consolidados, com grande variedade de elementos e compostos normalmente presentes nas soluções de processos siderúrgicos e da metalurgia dos não-ferrosos. A maior vantagem do uso de tais *software* é a capacidade de extrapolação de simulação, ou seja, cálculos em condições de temperatura e composição química onde não existem dados experimentais disponíveis na literatura (VAN ENDE; JUNG, 2018). Conseqüentemente, cada vez mais trabalhos tem feito o uso destes programas como base de aquisição de dados e construção de modelos dinâmicos de processos. Nas subseções a seguir, serão apresentados em mais detalhes os modelos de interface de reação e de zona de equilíbrio efetivo de reação e as suas abordagens para o uso com *software* de termodinâmica computacional.

Os modelos desenvolvidos puramente com base em fluidodinâmica computacional (*computational fluid dynamics – CFD*) não serão discutidos neste trabalho pois, apesar de terem um vasto histórico de utilização para simulações com vista a caracterização de escoamento de fluidos e transferência de calor, tanto os pacotes comerciais (ANSYS, Star-CCM+, COMSOL) quanto abertos (OpenFOAM, Gerris, SU²) ainda não são capazes de modelar adequadamente as reações químicas das típicas fases dos processos siderúrgicos. Os modelos em CFD serão apenas utilizados como fonte de informação acerca dos fenômenos de transporte associados a cada processo a ser modelado, quando for necessária a alimentação de alguma informação dessa natureza nos modelos dinâmicos construídos com base nos programas de termodinâmica computacional (VAN ENDE; JUNG, 2018).

2.1.1. Modelo de interface de reação (coupled reaction model)

Robertson *et al.* (1984) desenvolveram um modelo dinâmico de simulação para a dessulfuração de aços no qual foi considerado que o fator cinético limitante da reação é a transferência de massa nas adjacências da interface de reação metal/escória. Devido altas temperaturas das operações de refino, este modelo considera que quando as espécies atingem a interface, a reação de dessulfuração procede-se rapidamente, podendo ser considerada em estado de equilíbrio termodinâmico durante todo o tratamento da liga. Partindo destes pressupostos, neste modelo são consideradas três etapas: 1) Difusão da espécie do seio da liga até a interface; 2) Reação na interface com a espécie proveniente da escória; 3) Difusão do produto da reação até o seio da escória. Como na simulação de um processo completo, este procedimento é feito de forma análoga para várias reações químicas que ocorrem simultaneamente, este tipo de modelo foi chamado de modelo de reação acoplado (*coupled reaction model*).

De forma simplificada, para a principal reação do processo de dessulfuração, as equações abaixo podem ser consideradas para o modelamento:



$$J_S = k_S^{met} (C_S^{met} - C_S^{int}) \quad [2.2]$$

$$J_{Al} = k_{Al}^{met} (C_{Al}^{met} - C_{Al}^{int}) \quad [2.3]$$

$$J_{CaO} = k_{CaO}^{esc} (C_{CaO}^{int} - C_{CaO}^{esc}) \quad [2.4]$$

$$J_{CaS} = k_{CaS}^{esc} (C_{CaS}^{int} - C_{CaS}^{esc}) \quad [2.5]$$

$$J_{Al_2O_3} = k_{Al_2O_3}^{esc} (C_{Al_2O_3}^{int} - C_{Al_2O_3}^{esc}) \quad [2.6]$$

$$\sum z_i J_i = 0 \quad [2.7]$$

$$K = \frac{a_{CaS} (a_{Al_2O_3})^{1/3}}{h_S (h_{Al})^{2/3} a_{CaO}} \quad [2.8]$$

onde os índices sobrescritos *met*, *esc*, *int* são respectivamente metal, escória e interface, J_i é fluxo de massa da espécie i (kg/m²s), k_i é o coeficiente de transferência de massa da espécie i (m/s), C_i é a concentração (kg/m³), z é a valência da espécie i na liga metálica, K é a constante de equilíbrio termodinâmica, a é a atividade raoultiana, h é a atividade henriana.

As equações [2.2] a [2.6] representam os fluxos das espécies através das camadas de difusão até a interface de reação. A equação [2.7] representa o balanço para eletroneutralidade do sistema e, a equação [2.8], o equilíbrio termodinâmico na interface.

Este modelo apresenta algumas desvantagens na sua implementação. A primeira é o grande número de equações algébricas a serem resolvidas numericamente, caso várias reações sejam consideradas no sistema modelado. Além disso, existe a necessidade da determinação da área interfacial efetiva da reação metal/escória e dos coeficientes de transferência de massa das espécies nas fases.

Em relação aos coeficientes, algumas estratégias podem ser usadas: A determinação a partir de testes experimentais, geralmente realizados em escala laboratorial (PIVA; KUMAR; PISTORIUS, 2017), o ajuste (*fitting*) dentro do próprio modelo por meio da comparação dos resultados simulados com dados reais (PISTORIUS; VERMAAK, 1999; ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013) ou pelo uso de equações empíricas em função de parâmetros operacionais do processo a ser estudado como, por exemplo, constantes de transferência de massa em função da energia de agitação, geralmente utilizado no caso de forno-panela (PETER;

PEASLEE; ROBERTSON, 2005; GRAHAM, 2009; HARADA et al., 2013a). Uma limitação importante deste modelo é a dificuldade da consideração da variação de temperatura do sistema. Desta forma, os trabalhos da literatura tendem a modelar os sistemas de forma isotérmica para fins de simplificação.

Para o uso do modelo de interface em softwares comerciais, Pistorius e Vermaak (1999) desenvolveram um procedimento implementado em uma rotina computacional inicialmente utilizada no *software* Metsim e, posteriormente, no FactSage (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013; PIVA; KUMAR; PISTORIUS, 2017; REN; ZHANG; PISTORIUS, 2017; KUMAR; PISTORIUS, 2019).

Neste procedimento, como demonstrado no processo de dessulfuração, são criadas correntes materiais de fluxos com etapas de separação (*phase splitter*) e mistura (*metal mixer*) das porções das fases a serem reagidas (Figura 2.1). Inicialmente apenas uma pequena massa de aço será reagida com a escória na interface de reação durante um pequeno intervalo de tempo. A massa de aço reagida com a escória é dada pela equação [2.9]. Nota-se que a massa de aço é diretamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa do enxofre na liga metálica.

$$\Delta m = k_S^{met} \rho^{met} A \Delta t \quad [2.9]$$

onde Δm é a massa reagida em cada passo de tempo (kg), k_S^{met} é o coeficiente de transferência de massa do enxofre (m/s), ρ^{met} é a densidade do aço (kg/m³), A é a área da interface de reação (m²), Δt é o passo de tempo (s).

Uma vez atingido o equilíbrio entre as fases na interface de reação, utiliza-se na rotina um artifício de um “separador de fases” (*phase splitter*), fazendo que a massa de aço reagida com a nova composição de enxofre de equilíbrio retorne ao seio da liga metálica, sendo homogeneizada no “misturador de banho” (*metal mixer*) com o restante do aço não reagido. Em relação à escória reagida, neste modelo específico assume-se prontamente que esteja “bem misturada”, não necessitando de homogeneização, estando novamente disponível para reação na interface.

No passo de tempo seguinte, a rotina é reiniciada com uma nova massa do seio da liga disponível para reação com a escória na interface e o seu posterior equilíbrio. Desta maneira, a rotina é sempre reiniciada até que sejam feitos todos os passos de tempo necessários para que o tempo total de processo, estipulado inicialmente, seja alcançado.

Como resultado, são obtidas as curvas temporais da variação do teor de enxofre na liga metálica e da variação da composição química da escória. O procedimento desenvolvido por Pistorius e Vermaak (1999) foi aperfeiçoado e tomado como base para o desenvolvimento da metodologia que será vista na próxima seção.

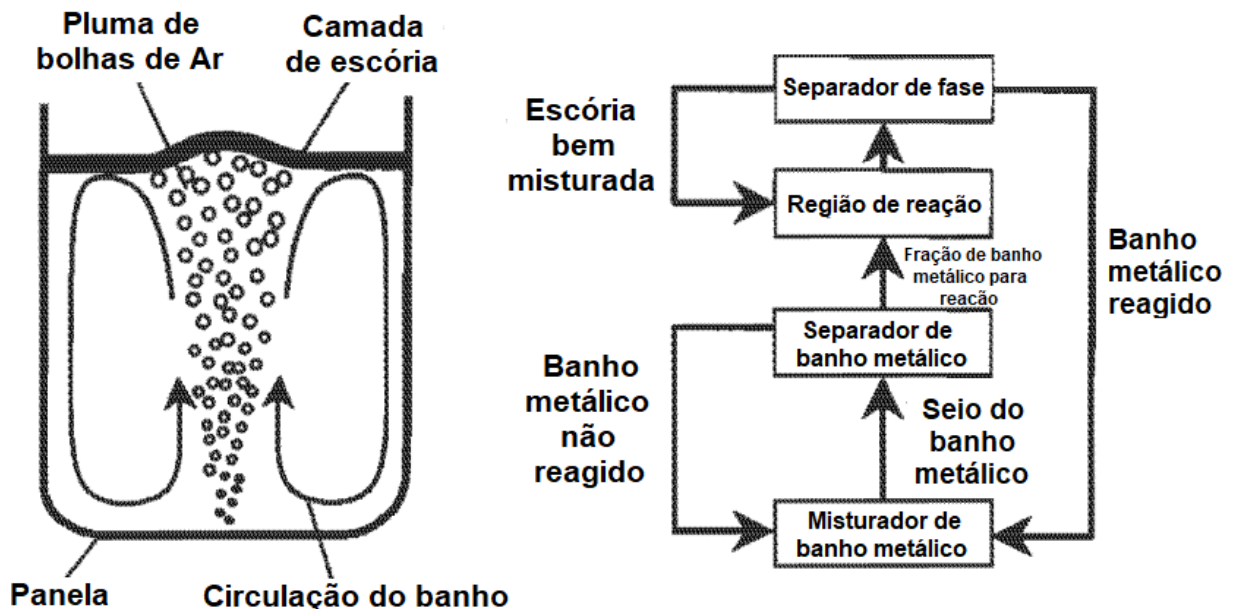


Figura 2.1 - Figura esquemática de dessulfuração em panela (esquerda). Fluxograma com elementos para a simulação numérica do processo (direita). Adaptado de Pistorius e Vermaak (1999).

Além da dessulfuração, outros trabalhos da literatura aplicam o modelo de interface com relativo sucesso na predição de remoção de inclusões no forno panela (GRAHAM, 2009; HARADA et al., 2013a, 2013b, 2014; ZHU et al., 2018).

2.1.2. Modelo de zona de equilíbrio efetivo de reação (*effective equilibrium reaction zone model – EERZ model*)

De forma alternativa ao modelo de interface, alguns trabalhos da literatura desenvolveram e adotaram o conceito de zonas de equilíbrio efetivo de reação (*effective equilibrium reaction zone model – EERZ model*) (HSIEH et al., 1983; DING et al., 2000; THOMPSON; ARGENT,

2007; PAJARRE; KOUKKARI; PENTTILÄ, 2008; REN; ZHANG; ZHANG, 2017; SHIN; CHUNG; PARK, 2017; ZHANG; REN; ZHANG, 2017).

Neste modelo, ao invés do cálculo do fluxo de espécies pela zona de difusão até a interface (Figura 2.2a), são consideradas que regiões ou camadas de ambas as fases, adjacentes a interface, participam da reação de interesse e entram em equilíbrio termodinâmico (Figura 2.2b). Desta forma, basta que haja a atualização contínua de uma nova massa do seio da liga metálica ou da escória para que a reação se proceda pela extensão da massa do sistema no tempo desejado. Essa abordagem foi desenvolvida de maneira a superar os problemas do modelo de interface como a determinação dos coeficientes de transferência de massa e, principalmente, da área interfacial efetiva para a reação química.

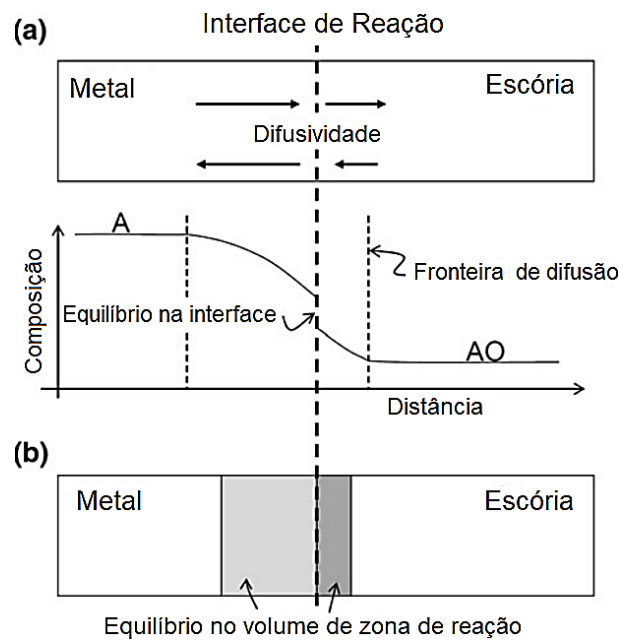


Figura 2.2 - Modelo esquemático comparativo entre os modelos (a) acoplado e (b) zona de equilíbrio efetivo de reação (EERZ). Adaptado de Van Ende *et al.* (2011; 2014).

Van Ende *et al.* (2017, 2018) fundamentaram que o princípio do modelo EERZ é similar ao modelo de interface. Considerando uma reação de transferência de massa de primeira ordem com equilíbrio na interface, tem-se a equação [2.10]:

$$J_i = k_i^{fas} (C_i^{fas} - C_i^{int}) \quad [2.10]$$

onde os sobrescritos *fas* e *int* são respectivamente fase e interface, J_i é o fluxo de massa da espécie i ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$), k_i^{fas} é o coeficiente de transferência de massa da espécie i (m/s), C_i são as concentrações da espécie i (kg/m^3).

Se os coeficientes de transferência de massa de todas as espécies nas fases mencionadas são os mesmos, a equação [2.10] pode ser reescrita na forma da equação [2.11]:

$$m^{fas} = (k\rho A)^{fas} \Delta t \quad [2.11]$$

onde m^{fas} é a massa reagida (kg), k é o coeficiente de transferência de massa, ρ é a densidade da fase (kg/m^3), A é a área da interface (m^2), Δt é o passo de tempo da reação (s).

Van Ende e Jung (2018) afirmam que se os coeficientes de transferência de massa das espécies da fase analisada forem os mesmos em um passo de tempo qualquer, o cálculo da transferência de massa pode ser substituído por um simples cálculo de equilíbrio termodinâmico, considerando apenas a massa prevista equação [2.11]. Aplicando esta sistemática a uma rotina implementada em *software* de termodinâmica computacional com bancos de dados adequados, para fins práticos, o modelamento pelo modelo EERZ se aproxima ao procedimento idealizado por Pistorius e Vermaak (1999).

No modelo EERZ é possível calcular várias reações entre fases diferentes dividindo o processo em várias zonas de equilíbrios, como mostrado na Figura 2.3. O procedimento começa pelo cálculo do equilíbrio entre as zonas de reação de massas M_2 e M_3 . Na sequência, do lado da liga metálica, a massa reagida M_2 é homogeneizada com a massa M_1 do seio da liga, enquanto a massa de escória M_3 é homogeneizada com a massa M_4 do seio da escória. No próximo passo de tempo, novas massas de metal e escória já homogeneizadas são consideradas nas zonas de reação de ambos os lados da interface e o procedimento se repete continuamente até o tempo total do processo.

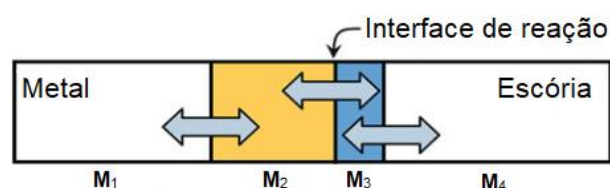


Figura 2.3 - Modelo esquemático de zona de equilíbrio do modelo EERZ. Adaptado de Van Ende e Jung (2018).

O modelo EERZ apresenta duas grandes vantagens: A primeira é que a condição dinâmica do processo pode ser acoplada ao modelo a partir da variação contínua da extensão das massas nas zonas de equilíbrio, em cada passo de tempo. Isso pode ser feito não apenas pela atualização dos coeficientes de transferência de massa (que podem se mostrar inviáveis em termos práticos), mas também por meio de informações empíricas de plantas industriais, ou a partir de dados ou equações algébricas provenientes de modelos em fluidodinâmica computacional (*computational fluid dynamics* – CFD) do sistema estudado.

A segunda vantagem é que se cada equilíbrio termodinâmico das zonas de reação for construído de forma a ser adiabático em relação a sua vizinhança, a homogeneização das massas reagidas com os seios das respectivas fases promoverá a variação térmica do sistema e, desta forma, torna-se simples neste modelo realizar o cômputo do histórico térmico do processo ao longo do tempo de simulação.

A partir da metodologia EERZ, Van Ende *et al.* demonstraram ser possível modelar inúmeras reações em processos altamente dinâmicos com resultados bastante satisfatórios, por exemplo, o degaseificador RH representado esquematicamente na Figura 2.4 (VAN ENDE et al., 2011), o molde de lingotamento contínuo (VAN ENDE; JUNG, 2014) e o forno panela (VAN ENDE; JUNG, 2017). Além disso, os modelos apresentam grande simplicidade em relação à necessidade de informações prévias e apresentam grande flexibilidade para aplicação em vários processos de plantas distintas, com poucos ajustes a serem feitos nos parâmetros de simulação.

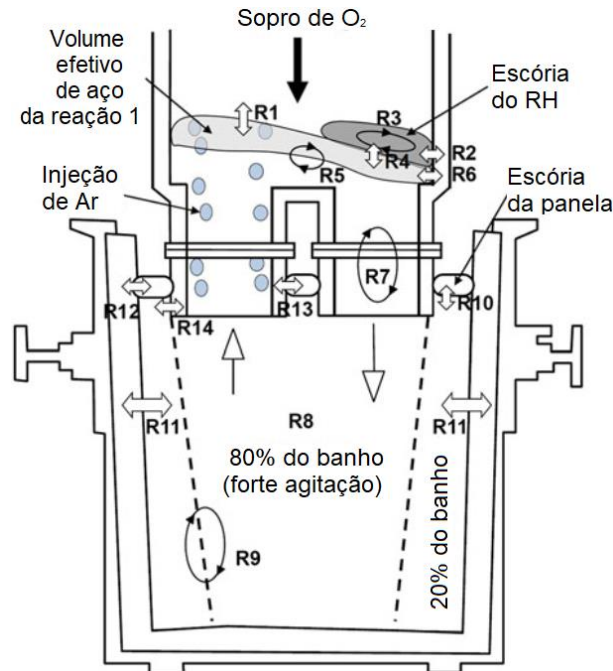


Figura 2.4 - Modelo EERZ aplicado ao desgaseificador RH. Cada marcação “R” significa uma zona de equilíbrio diferente considerado no modelo. R1: Aço RH/vácuo/sopro de O_2 /adição de ligas; R2: reação escória RH/refratário RH; R3: homogeneização da escória RH; R4: reação aço RH/escória RH; R5: primeira homogeneização do aço RH; R6: reação aço RH/refratário RH; R7: segunda homogeneização do aço RH; R8: mistura do aço RH com o aço da panela na zona de forte agitação; R9: mistura dos aços da panela das regiões de forte agitação e da região estagnada; R10: reação aço panela/escória panela; R11: reação aço panela/refratário panela; R12: reação refratário panela/escória panela; R13: reação refratário snorkel RH/escória panela; R14: reação refratário snorkel RH/aço panela. Adaptado de Van Ende *et al.* (2011).

2.1.3. Modelo de zona de reação acoplado à difusão (*diffusion-coupled reaction zone model – DCRZ model*)

Em sua tese de doutorado, Min-Su Kim (2016) abordou o problema da variação química da escória fluxante do tipo $CaO-SiO_2$, quando utilizado no molde do lingotamento contínuo de aços com altos teores de manganês e alumínio. No trabalho, foi verificado que o alumínio é capaz de reduzir o SiO_2 , gerando acumulação de Al_2O_3 na escória. Com isso, as propriedades de transferência de calor e lubrificação são drasticamente alteradas, pois ao invés de haver a formação prevista de cuspidina facetada ($3CaO.SiO_2.CaF_2$) na solidificação da escória, existe a acumulação de particulados cálcio-aluminatos ($CaO.2Al_2O_3$) na interface com o aço.

Foi verificado também que a dinâmica do fenômeno é altamente dependente da composição química do aço e da escória. Caso o aço tenha um baixo teor de Al, a transferência de massa do alumínio na liga metálica é a etapa controladora do processo, contudo, se o teor de Al no aço for alto, a etapa controladora é a transferência de massa pela camada de $CaO.2Al_2O_3$ (no

caso de baixo teor de MgO no fluxante) ou transferência de massa pela camada de Al_2O_3 (para alto teor de MgO no fluxante).

Devido à particularidade do fenômeno abordado, o autor desenvolveu um tipo de modelo dinâmico de simulação híbrido entre o modelo de interface e o modelo EERZ, chamado de modelo de zona de reação acoplado à difusão (*diffusion-coupled reaction zone model – DCRZ model*), como pode ser visto na Figura 2.5.

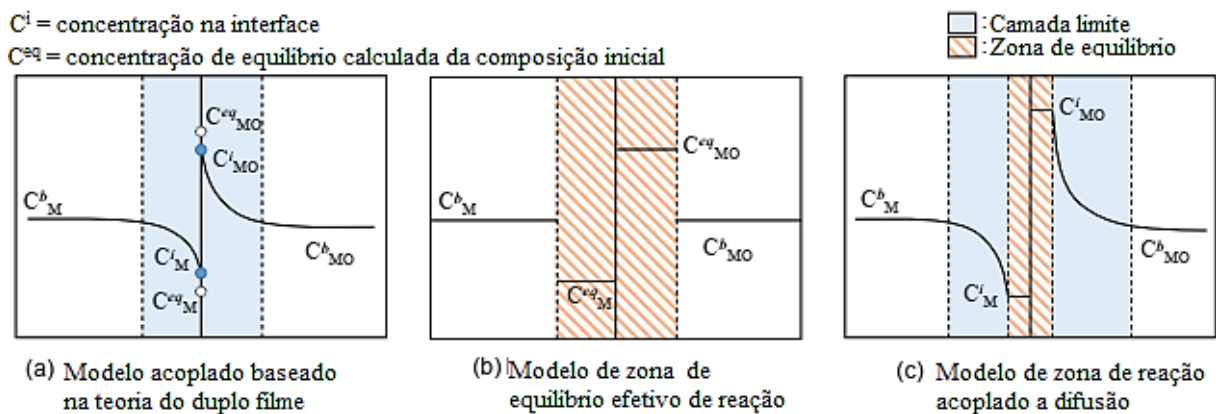


Figura 2.5 - Diagramas esquemáticos dos modelos acoplado (a), EERZ (b) e DCRZ (c). Adaptado de Min-Su Kim (2016).

O procedimento de cálculo do modelo DCRZ é mostrado na Figura 2.6. Primeiro começa-se com o cálculo do equilíbrio termodinâmico nas zonas de reação adjacentes a interface metal/escória, respectivamente $\delta_{aço}^{rea}$ e δ_{esc}^{rea} . Em seguida, é calculada a transferência de massa entre a zona de reação $\delta_{aço}^{rea}$ e a camada do seio do aço $\delta_{aço}^{seio}$. No lado da escória, é realizado o cálculo da transferência de massa entre a zona de reação δ_{esc}^{rea} e a camada de escória δ_{esc}^{lim} e, novamente, com a camada seio da escória δ_{esc}^{seio} . Esse procedimento foi traduzido em rotina computacional e o modelo foi implementado em linguagem C pelo programa ChemApp[®], com acesso ao banco de dados termodinâmico do FactSage[™] para o cálculo de equilíbrio.

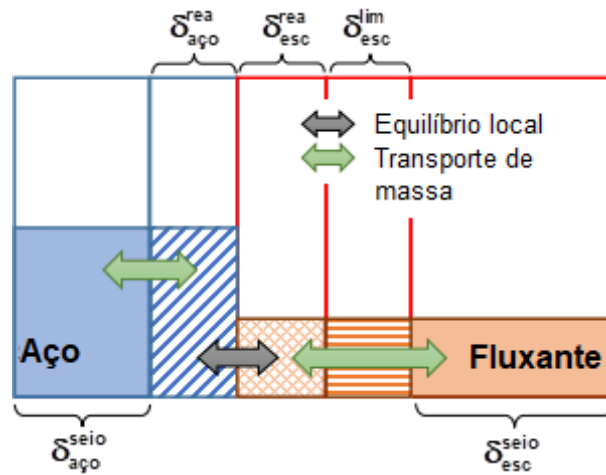


Figura 2.6 - Esquema conceitual do procedimento de cálculo do modelo DCRZ. Adaptado de Min-Su Kim (2016).

Na etapa da transferência de massa no lado do aço, a equação [2.12] de fluxo molar foi utilizada. Esta equação é derivada da integração e rearranjo da equação [2.10].

$$\Delta n_M = -k_M^{aço} \left(\frac{n_M^{seio}}{\delta_{aço}^{seio}} - \frac{n_M^{rea}}{\delta_{aço}^{rea}} \right) \Delta t \quad [2.12]$$

onde Δn_M é a variação do número de mols da espécie M no aço (mols), $k_M^{aço}$ é o coeficiente de transferência de massa no aço (m/s), Δt é o passo de tempo (s), n_M^{seio} é o número de mols da espécie M no seio do banho no passo de Δt (mols), n_M^{rea} é o número de mols da espécie M na camada de reação no passo de tempo Δt (mols), $\delta_{aço}^{seio}$ é a espessura do seio do banho (m), $\delta_{aço}^{rea}$ é a espessura da camada de reação (m).

O coeficiente de transferência de massa utilizado na equação [2.12] é definido a partir do coeficiente do alumínio no metal, pela teoria do duplo filme (NERST, 1904), que foi obtido experimentalmente no trabalho de Min-Su Kim (2016). A formulação do coeficiente de uma espécie qualquer é dada pela equação [2.13].

$$k_M^{aço} = k_{Al}^{aço} \frac{D_M^{aço}}{D_{Al}^{aço}} \quad [2.13]$$

onde $k_{Al}^{aço}$ é o coeficiente de transferência de massa do Al no aço (m/s), $D_M^{aço}$ é a difusividade da espécie M no aço (m^2/s), $D_{Al}^{aço}$ é difusividade da espécie Al no aço (m^2/s).

Em relação à consideração de coeficientes constantes no aço, Min-Su Kim (2016) argumenta que, devido ao fato do aço não apresentar considerável mudança de viscosidade ao longo da sua interação com a escória fluxante, esta consideração pode ser aplicada e a formação de uma camada de particulados sólidos similar ao que ocorre no lado do fluxante pode ser desprezado.

Todavia, a consideração tomada por este autor pode se revelar algo equivocada, visto que a difusividade das espécies no banho pode ser variável ao longo do tempo de interação com o fluxante, implicando em alterações no coeficiente de transferência de massa. Por exemplo, Saitô *et al.* (1959) mostram que os valores de difusividade binária do silício em ligas Fe-Si ou Fe-Si-C_{saturado} tem contribuição da natureza da mobilidade da espécie (temperatura) e da atividade dessa espécie na liga (concentração). Além disto, o coeficiente também pode depender de outras características do sistema estudado, como o número de Reynolds por exemplo. Portanto, os motivos apresentados podem justificar alguns resultados obtidos pelo modelo de Min-Su Kim (2016) que apresentaram desvios em relação aos resultados experimentais.

Na transferência de massa do lado da escória, a equação [2.14] foi utilizada, sendo similar ao caso do aço.

$$\Delta n_{M_xO_y} = -k_{M_xO_y}^{med} \left(\frac{n_{M_xO_y}^{rea}}{\delta_{esc}^{rea}} - \frac{n_{M_xO_y}^{seio}}{\delta_{esc}^{seio}} \right) \Delta t \quad [2.14]$$

onde $\Delta n_{M_xO_y}$ é a variação do número de mols da espécie M_xO_y na escória (mols), $k_{M_xO_y}^{med}$ é o coeficiente de transferência de massa médio da espécie M_xO_y na escória (m/s), Δt é o passo de tempo (s), $n_{M_xO_y}^{seio}$ é o número de mols da espécie M_xO_y na escória no passo de Δt (mols), $n_{M_xO_y}^{rea}$ é o número de mols da espécie M_xO_y na camada de reação no passo de tempo Δt (mols), δ_{esc}^{seio} é a espessura da camada do seio da escória (m), δ_{esc}^{rea} é a espessura da camada de reação da escória (m).

Como a formação da camada de cálcio-aluminato sólida próxima à interface de reação afeta a transferência de massa, a contribuição desta formação é levada em consideração no cálculo do coeficiente de transferência de massa médio, como descrito pela equação [2.15].

$$\frac{1}{k_{M_xO_y}^{med}} = \frac{1}{k_{M_xO_y}^{CA_x}} + \frac{1}{k_{M_xO_y}^{esc}} \quad [2.15]$$

onde $k_{M_xO_y}^{CA_x}$ é o coeficiente de transferência de massa da espécie M_xO_y na camada de CA_x (m/s), $k_{M_xO_y}^{esc}$ é o coeficiente de transferência de massa da espécie M_xO_y na camada de escória (m/s).

O valor do coeficiente na camada de cálcio-aluminato (CA ou CA_2) é inversamente proporcional ao valor da espessura desta camada. A produção de cálcio-aluminato é calculada a partir do equilíbrio termodinâmico na zona de reação. O valor do coeficiente de transferência de massa na camada de escória é dado pela equação [2.16].

$$k_{M_xO_y}^{esc} = k_{M_xO_y}^{esc,0} \frac{\mu_0^{esc}}{\mu^{esc}} \quad [2.16]$$

onde $k_{M_xO_y}^{esc,0}$ é o coeficiente de transferência de massa inicial da espécie M_xO_y na camada de escória (m/s), μ_0^{esc} é a viscosidade inicial na camada de escória (10^{-1} kg/m.s), μ^{esc} é a viscosidade na camada de escória no passo de tempo atual (10^{-1} kg/m.s).

O coeficiente de transferência de massa inicial da espécie M_xO_y é calculado a partir do coeficiente inicial para a espécie Al_2O_3 , segundo a equação [2.17].

$$k_{M_xO_y}^{esc,0} = k_{Al_2O_3}^{esc,0} \frac{D_M^{esc}}{D_{Al}^{esc}} \quad [2.17]$$

onde $k_{Al_2O_3}^{esc,0}$ é o coeficiente de transferência de massa inicial da espécie Al_2O_3 na camada de escória (m/s), D_M^{esc} é a difusividade da espécie M na camada de escória (m^2/s), D_{Al}^{esc} é a difusividade da espécie Al na camada de escória (m^2/s).

Por fim, o coeficiente de transferência de massa da alumina é dado pela equação [2.18].

$$k_{Al_2O_3}^{esc,0} = k_{Al_2O_3}^{esc,ref} \frac{\mu_{ref}^{esc}}{\mu_0^{esc}} \quad [2.18]$$

onde $k_{Al_2O_3}^{esc,ref}$ é o coeficiente de transferência de massa da espécie Al_2O_3 na camada de escória na viscosidade de referência (m/s), μ_{ref}^{esc} é a viscosidade de referência da escória (10^{-1} kg/m.s).

2.2. Contaminação de aços em distribuidores de lingotamento contínuo

Vários fatores podem levar a contaminação de aços em distribuidores, como listado na seção 1.1. Nesta seção serão abordados trabalhos recentes que investigam alguns destes fatores, principalmente reações de contaminação entre o aço e escórias e refratários, bem como a absorção de gases atmosféricos.

Em um contexto geral de operação do distribuidor, a escória de topo tem um importante papel, pois contribui para a limpidez antes da solidificação no molde. Dentre as funções da escória, as principais em relação a este objetivo são o isolamento do aço do oxigênio atmosférico residual no volume livre do distribuidor e a captura das inclusões flotadas no sistema de modificação de fluxo do aço, composto normalmente de diques, barragens e cortina de bolhas (SEETHARAMAN et al., 2014a).

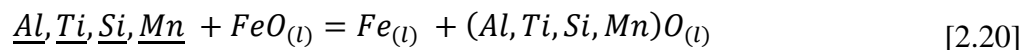
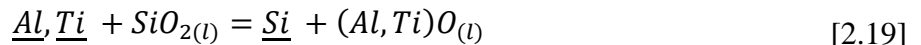
Devido à importância do distribuidor para a produção de aços, diversos trabalhos da literatura buscaram modelar fisicamente e matematicamente, através da fluidodinâmica computacional, o padrão de escoamento do aço e o comportamento da flotação das inclusões (MAZUMDAR; GUTHRIE, 1999; CHATTOPADHYAY; ISAC; GUTHRIE, 2010; MAZUMDAR, 2019). Nestes tipos de trabalhos, a escória normalmente é considerada como uma fase quimicamente inerte em relação à liga metálica.

Contudo, outra vertente de trabalhos experimentais laboratoriais, realizados em cadinhos a altas temperaturas, mostra que a interação química entre escória e o aço (GOTO; MIYAZAWA, 1998; SASAI; MIZUKAMI, 1998, 2000), bem como entre a massa de projeção (*gunning mass*) e o aço (MANTOVANI et al., 2013; YAN et al., 2014), podem ser

significativas a ponto de alterar a composição química da liga, promovendo a reoxidação do banho mesmo em um pequeno intervalo de tempo de interação entre as fases. Além disso, mesmo as inclusões remanescentes de tratamento de panela, podem ter as suas composições químicas e morfologias alteradas no distribuidor pela interação da escória com o aço. A seguir, serão revisados alguns trabalhos relevantes sobre o tópico.

Yan *et al.* (2015) estudaram, em escala laboratorial e nas condições de operação do distribuidor, a reoxidação do aço com dois tipos de massa refratária, a base de MgO e Al₂O₃, e dois tipos de escória, aluminato de cálcio C₁₂A₇ (12CaO·7Al₂O₃) e silicato de cálcio e alumina CAS (CaO-Al₂O₃-SiO₂). Os autores avaliaram o potencial de oxidação pela quantificação do oxigênio fornecido ao banho por cada tipo de composto. Todos os testes foram realizados em cadinhos de alumina à 1550°C.

As massas de projeção mostraram uma capacidade de oxidação do aço muito elevada logo nos primeiros 5 minutos de interação, sendo que a massa de MgO (com 10% SiO₂ e 6% FeO) teve um maior potencial de oxidação que a massa de Al₂O₃ (com 3,3% SiO₂ e 2% FeO), 800 e 500 ppm, respectivamente. Os autores explicam que essa diferença ocorreu devido à presença de mais compostos redutíveis na massa de magnésia do que na de alumina, segundo o mecanismo descrito nas equações [2.19] e [2.20] (YAN *et al.*, 2014).



Em relação às escórias, Yan *et al.* (2015) concluíram que, nas condições experimentais, a escória C₁₂A₇ teve um maior potencial de oxidação de que a escória CAS, apesar do seu menor percentual de SiO₂. Apesar disso, os autores pontuaram que, para diferentes razões mássicas escória/aço no distribuidor, a escória CAS pode passar a ter o maior potencial de oxidação dentre as duas analisadas. Foi confirmado também que ambas isolam adequadamente o aço da oxidação atmosférica.

Neste trabalho, Yan *et al.* (2015) também fizeram uma tentativa de modelamento dinâmico, utilizando o FactSage, da variação da composição química da liga com a interação de cada massa e escória testada. A partir do resultado deste modelo, foi realizada uma análise cinética

da reoxidação do aço partindo da premissa que as reações são limitadas pelo transporte de massa de acordo com a teoria do duplo filme (NERST, 1904). Os resultados do modelo dinâmicos são notadamente insatisfatórios e os autores justificam devido a problemas de caráter experimental de amostragem. Nas seções CAPÍTULO 3 e 3.1, o problema será revisto e serão apresentadas alternativas na metodologia EERZ (seção 2.1.2) de tal forma que seja possível descrever adequadamente a variação de composição com o tempo das massas e da escória CAS utilizadas.

Kim *et al.* (2017) pesquisaram a influência do pó de cobertura de cinza de casca de arroz na reoxidação do aço e na corrosão do refratário de magnésia na linha de escória. Os autores justificaram que a reoxidação do aço pelo ar atmosférico no início da operação de vazamento da panela pode ser desprezada quando existe a prática de inertização do distribuidor. Na metodologia experimental apresentada, foi investigada a influência da variação da razão R (em massa) de pó de cobertura/escória utilizada sobre o aço, tendo os experimentos sido realizados em cadinhos de magnésia à 1550°C.

Os autores observaram que a dissolução contínua de sílica, proveniente do pó de cobertura, na escória aumenta a atividade do SiO₂ provocando a reoxidação do aço pela dissolução de oxigênio na liga, resultando na formação de inclusões de alumina. Observaram também que quanto maior é a razão pó de cobertura/escória, maiores e em maior número são as inclusões formadas de alumina no aço, como mostrado na ilustração esquemática da Figura 2.7.

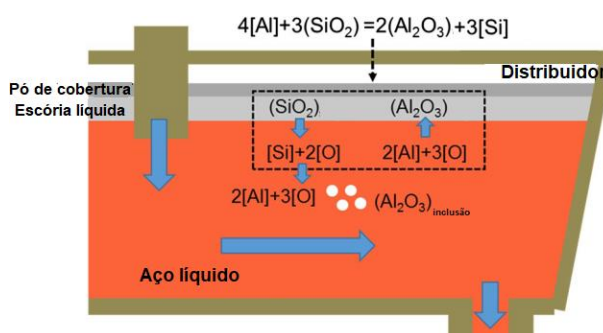


Figura 2.7 - Figura esquemática para o fenômeno da reoxidação pela interação metal/escória no distribuidor. Adaptado de Kim *et al.* (2017).

Em relação à corrosão dos refratários de magnésia, Kim *et al.* (2017) concluíram que o aumento da concentração de SiO₂ provoca o aumento do limite de solubilidade de MgO na escória, ou seja, aumenta a dissolução e a corrosão das paredes dos refratários. Verificou-se

ainda que, caso a razão R seja alta, existe a formação de espinélio (MgAl_2O_4 ou $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) na escória, pela grande disponibilidade de MgO dissolvido dos refratários, intensificando a corrosão. Os autores ainda observaram que a redução carbotérmica da sílica pelo carbono presente (12% em massa) no pó de cobertura promove a formação de bolhas de $\text{CO}_{(g)}$ ou $\text{SiO}_{(g)}$, impedindo a formação de uma camada protetora de espinélio na parede quente do refratário contra a corrosão da escória. A Figura 2.8 mostra esquematicamente o fenômeno da corrosão do refratário de magnésia.

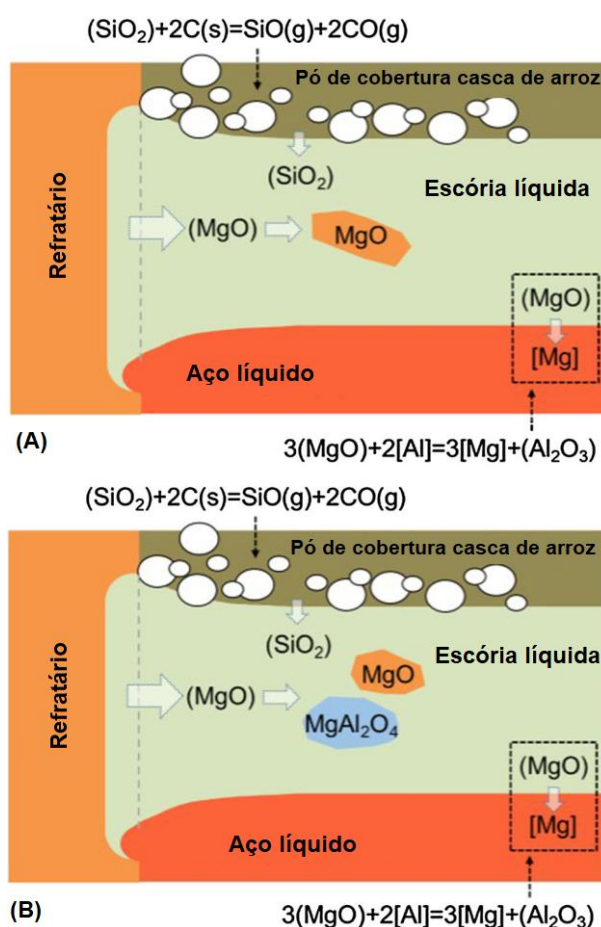


Figura 2.8 - Figura esquemática da corrosão do refratário de MgO na junção tripla pó de cobertura/escória/aço com (a) razão $R = 0,14$ e (b) razão $R > 0,14$. Adaptado de Kim *et al.* (2017).

Alves *et al.* (2018a, 2018b) realizaram uma investigação similar ao trabalho de Kim *et al.* (2017), para analisar a influência de duas massas de projeção (base $\text{MgO}-\text{CaO}$ e MgO), uma escória ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e pó de cobertura de cinza de arroz, na reoxidação do aço e formação de inclusões em cadinho de alumina a 1580°C . Adicionalmente, fez-se simulações de comportamento termodinâmico das misturas no FactSage para verificação dos dados experimentais.

Os autores concluíram que ambas as massas de projeção favoreceram a reoxidação do aço, sendo formadoras inclusões de espinélio e alumina, respectivamente. Especificamente pelo tipo de cadinho utilizado, a escória foi responsável pela formação de uma grande quantidade de inclusões de Al_2O_3 . Como no trabalho de Kim *et al.* (2017), o pó de cobertura promoveu grandes e numerosas formações de inclusões do tipo $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, tendo Alves *et al.* (2018a, 2018b) recomendado apenas a utilização de escória para fins de limpidez do aço.

Ren *et al.* (2017) elaboraram o único modelo dinâmico de distribuidor da literatura para o estudo da reoxidação de aços acalmados ao alumínio e modificados ao cálcio. O modelo teve como objetivo a simulação da evolução das inclusões na reoxidação do aço com o ar atmosférico contido na válvula longa, logo no início do primeiro vazamento de panela/enchimento do distribuidor e na operação da troca de panela. Ao contrário de Kim *et al.* (2017), os autores justificaram que a incorporação de oxigênio nestas ocasiões é um fator importante para a reoxidação do aço no distribuidor. Devido a este enfoque, não foi considerada qualquer influência da escória ou massa de projeção no aço.

Para o modelamento do equipamento, foi utilizada a metodologia EERZ dos trabalhos de Van Ende *et al.* (2011; 2018) (seção 2.1.2). O distribuidor modelado continha configuração de dique e injeção de gas por plugue poroso, tendo o seu padrão de escoamento estudado previamente por modelo físico e matemático em um trabalho anterior (CHEN *et al.*, 2014). Com base nos resultados de CFD, os autores dividiram o equipamento em 4 zonas de equilíbrio de reação, a primeira englobando a chamada zona de mistura, abaixo da válvula longa até o dique, e a demais zonas de reação na chamada zona do plugue, do dique até a saída do distribuidor. O diagrama esquemático das regiões pode ser visto na Figura 2.9.

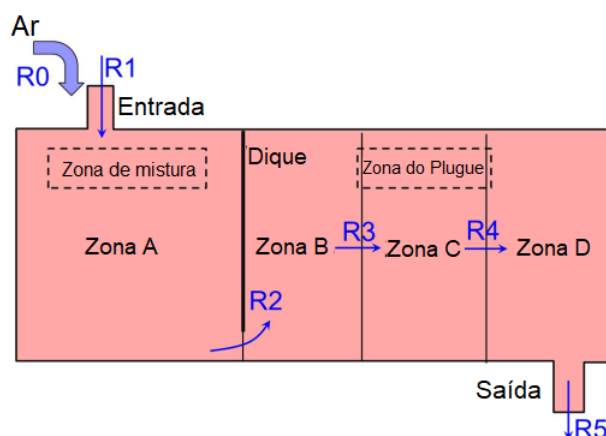


Figura 2.9 - Diagrama esquemático das zonas de reação no distribuidor. Adaptado de Ren *et al.* (2017).

Para a incorporação da dinâmica do processo, os autores consideraram que uma massa de aço correspondente à massa da zona B sofreu a incorporação primária de oxigênio na válvula longa na reação R1. A partir deste ponto, esta massa de aço passou por sucessivos escoamentos, homogeneizações e separações com as massas das zonas A, B, C e D pelas reações R1, R2, R3 e R4, respectivamente. No final, esta mesma massa de aço sai do distribuidor na válvula submersa na reação de separação R5. Nota-se que a estratégia de modelamento é similar à interpretação do fenômeno de dispersão de um traçador no distribuidor (trabalhos CFD), com a diferença da realização do cálculo de equilíbrio das novas concentrações das inclusões a cada passo de tempo no qual a massa pré-definida permaneceu em mistura com cada uma das zonas de reação no equipamento.

No sistema modelado, o distribuidor e a panela tinham capacidade de 25 e 115 toneladas, respectivamente. A taxa de vazamento foi de 2,875 toneladas por minuto. O passo de tempo e o tempo total de vazamento de cada panela foram de 104,35 segundos e 40 minutos, respectivamente. Além disso, algumas simplificações foram tomadas para a elaboração do modelo:

- Composição homogênea do aço e das inclusões em todas as regiões;
- Equilíbrio entre o aço e as inclusões;
- Temperatura fixa ao longo do distribuidor (1550°C);
- Sem remoção de inclusões para a escória, interação escória/aço ou massa de projeção/aço;
- Efeito das zonas mortas ignoradas na reação aço/inclusões.

Nas condições operacionais relatadas no trabalho, o aço continha inicialmente 10 ppm de oxigênio total. No início das operações de vazamento, a incorporação de oxigênio na válvula longa representou um teor adicional de 13 ppm, totalizando 23 ppm de oxigênio total na liga na entrada do distribuidor. O modelo foi validado com dados experimentais da análise química do teor de oxigênio (ppm) (Figura 2.10) e da composição das inclusões (%) (Figura 2.11), amostradas na região equivalente a zona D do distribuidor (Figura 2.9).

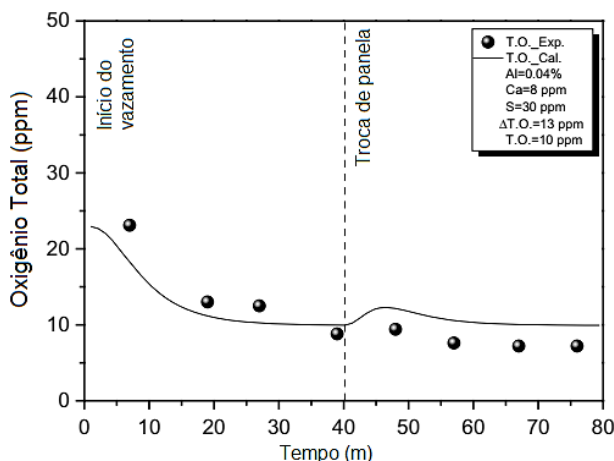


Figura 2.10 – Comparação do teor de oxigênio total no aço. Adaptado de Ren *et al.* (2017).

Em relação ao teor de oxigênio mostrado na Figura 2.10, percebe-se que o modelo consegue reproduzir apenas razoavelmente a tendência ao longo do tempo de vazamento. Os autores justificam que a diferença entre os resultados pode ter sido causada pela desconsideração da flotação das inclusões no modelo. Neste contexto, o trabalho não fornece informações sobre a escória de topo no distribuidor e nem sobre o diâmetro das inclusões analisadas.

A comparação dos resultados simulados e experimentais de composição das inclusões na Figura 2.11 fornece mais informações mostrando que, de forma geral, o modelo dinâmico elaborado por Ren *et al.* (2017) não foi capaz de reproduzir a tendência da variação de composição química das inclusões, principalmente logo após o início do vazamento do aço de ambas as panelas.

No início do primeiro vazamento, o modelo não reproduz adequadamente os dados experimentais e é notável como o comportamento dos pontos experimentais de CaO não é representado pela respectiva curva simulada até a operação da troca da panela. A variação do teor de MgO do modelo também não é coerente com os dados experimentais, uma vez que é perceptível um comportamento oposto ao experimental nos intervalos de tempo em que houve o pico do teor total de oxigênio do aço.

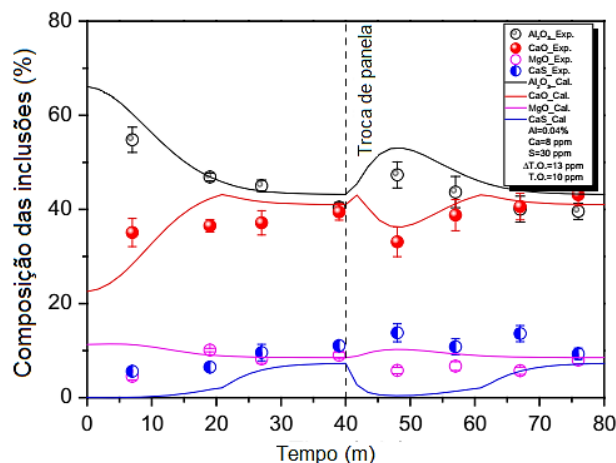


Figura 2.11 - Comparação de composição das inclusões no aço. Adaptado de Ren *et al.* (2017).

Por fim, a curva do CaS é completamente equivocada em relação aos dados experimentais. Curiosamente, os autores justificaram que a presença do CaS nas amostras analisadas pode ter sido decorrente da precipitação durante a solidificação e esfriamento das amostras. De acordo com Xu *et al.* (2016), na temperatura de 1550°C e na composição química do aço aproximada à descrita no trabalho de Ren *et al.*, pode existir a previsão termodinâmica de formação estável de CaS no seio do aço, a partir do mecanismo simples de reação entre cálcio e enxofre dissolvidos. Portanto, a justificativa de Ren *et al.* (2017) pode não ser a mais adequada para explicar a discrepância do sulfeto de cálcio, e assim outras questões inerentes ao modelamento podem ser a causa do problema.

Todavia, como o trabalho de Ren *et al.* (2017) será utilizado como ponto de partida para a criação do modelo dinâmico do presente trabalho (Capítulo 4), pretende-se endereçar a possível causa deste problema antes da consideração de escórias no sistema.

2.3. O método CALPHAD para o cálculo de equilíbrios termodinâmicos

O método CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams) é uma prática numérica inicialmente idealizada por Kaufman e Bernstein (1970) para a determinação de equilíbrios termodinâmicos e construção de diagramas de fases (SPENCER, 2008). O método tem como fundamentação termodinâmica teórica as mesmas premissas para equilíbrio de sistemas multicomponentes desenvolvidas nos trabalhos de Josiah Willard Gibbs no século 19 (GIBBS, 1878).

A Figura 2.12 mostra de forma intuitiva a sequência de ações do método CALPHAD (SAUNDERS; MIODOWNNIK, 1998). O método começa com o ajuste de parâmetros de equações de energia de Gibbs, de modelos previamente selecionados que representam adequadamente a natureza físico-química de cada uma das fases presentes no sistema abordado como gases, líquidos e sólidos. O ajuste destes parâmetros é feito a partir de regressões de mínimos quadrados de dados termoquímicos (entalpia, entropia, calor específico, atividade) ou diagramas de fase experimentais existentes em bancos de dados termodinâmicos específicos (LIU, 2009). Esta etapa é chamada de otimização termodinâmica (RIEDEL; CHEN, 2008).

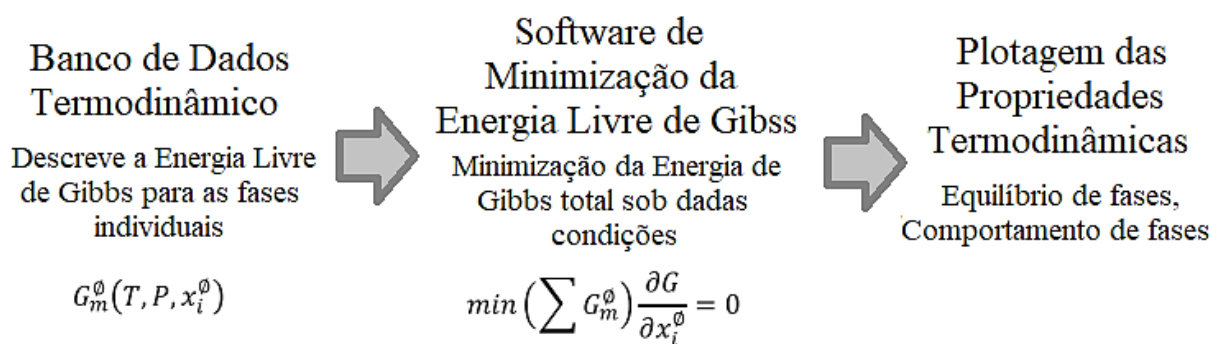


Figura 2.12 - Abordagem do método CALPHAD. Adaptado de Saunders e Miodownik (1998).

A alimentação de dados também pode ser feita pelo uso de resultados gerados por modelos teóricos do tipo *ab-initio*, como a Teoria Funcional de Densidade (*Density Functional Theory – DFT*). Essa abordagem pode ser importante caso não existam dados experimentais disponíveis, algo particularmente útil em simulações de soluções sólidas com a presença de fases instáveis ou metaestáveis (SHIN; SAAL, 2017).

Uma característica particular do método CALPHAD é que para sistemas multicomponentes (várias espécies químicas), a determinação da energia de Gibbs de uma ordem superior sempre depende da função termodinâmica da ordem inferior, como mostrado genericamente na Figura 2.13. As equações de energia de Gibbs de sistemas ternários dependem da extrapolação de sistemas binários. Por sua vez, as equações de sistemas quaternários dependem da extrapolação de sistemas ternários e assim por diante (KATTNER, 1997).

Essa estratégia chamada de pirâmide invertida é a razão do sucesso do método CALPHAD, pois possibilita a análise de sistemas muito complexos e distintos, os quais seriam inviáveis

de serem analisados a partir do levantamento de dados experimentais prévios. Por outro lado, essa estratégia também representa a grande desvantagem do método, porque é imprescindível que os dados de sistemas simples, unários ou binários, sejam absolutamente confiáveis pois, uma vez utilizados para a elaboração de equações de sistemas complexos, torna-se muito difícil e dispendioso a correção de todos os sistemas que são dependentes destes dados (ZHAO, 2007). Para minimizar a possibilidade de problemas, grandes consórcios internacionais ficam a cargo da avaliação e padronização de dados consistentes de sistemas unários e binários, como o SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) (DINSDALE, 1991).

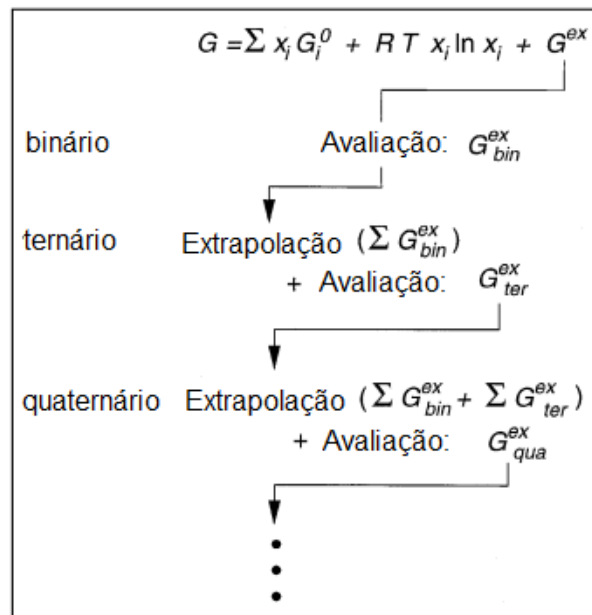


Figura 2.13 - Metodologia CALPHAD. A avaliação das energias de Gibbs de excesso dos constituintes de sistema inferiores são extrapolados para sistemas de ordens superiores. Adaptado de Kattner (1997).

A etapa seguinte do método CALPHAD é a aplicação do método de minimização da energia de Gibbs para estabelecer as condições de equilíbrio termodinâmico entre as fases (SCHMID-FETZER; GRÖBNER, 2001). Esse método que consiste em determinar o valor mínimo da energia de Gibbs global do sistema, dada condições de pressão, temperatura e composição química, correspondente a um estado de equilíbrio termodinâmico entre as fases. Nesta etapa, é utilizada uma técnica matemática dos multiplicadores de Lagrange (seção 2.3.2) para solução de problema otimização com restrições, em função do somatório das equações de energia de Gibbs elaboradas na etapa anterior do método CALPHAD, sujeito a uma restrição de balanço de massa a nível elementar do sistema (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

Finalmente, a última etapa do método é a organização dos dados termodinâmicos na forma de diagramas de fase de equilíbrio e a exibição final para o usuário do *software* ou da rotina computacional utilizada. Uma possibilidade adicional do método é a retroalimentação de dados a partir desta etapa para a etapa anterior, caso haja necessidade de uma nova rodada de otimização para o sistema em questão (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

A seguir, serão abordados na seção 2.3.1, os modelos termodinâmicos do FactSage que serão utilizados nas simulações deste trabalho na etapa de otimização termodinâmica. Na seção 2.3.2, será discutido brevemente os fundamentos do método da minimização da energia de Gibbs.

2.3.1. Modelos termo-estatísticos para escórias

O modelo termo-estatístico padrão utilizado para a descrição das escórias no FactSage é o modelo Quasi-Químico Modificado (*Modified Quasi-Chemical Model - MQM*) desenvolvido inicialmente por Pelton e Blender (1984, 1986; 1987; 1988) e depois aperfeiçoado e expandido para outros casos, numa série de quatro trabalhos por Pelton *et al.* (2000), Chartrand e Pelton (2001; 2001) e Pelton, Chartrand e Eriksson (2001). O modelo MQM é baseado no modelo Quasi-Químico (*Quasi-Chemical Model - QM*), originalmente desenvolvido por Fowler e Guggenheim (1939; 1952) para misturas em estados condensados.

No início dos estudos sistemáticos de escórias siderúrgicas, a forma mais utilizada para o cálculo das propriedades termoquímicas das fases era a partir de expansões polinomiais. Em um exemplo simplificado, as equações [2.21] e [2.22] mostram uma forma utilizada para o cálculo de entalpia e entropia de mistura de uma solução binária (PELTON; BLANDER, 1986). Então, a partir obtenção das duas propriedades, é possível encontrar a variação da energia de Gibbs correspondente da solução binária.

$$\Delta H_M = X_1 X_2 (h_0 + h_1 X_2 + h_2 X_2^2 + h_3 X_2^3 + \dots) \quad [2.21]$$

$$\Delta S_M = X_1 X_2 (s_0 + s_1 X_2 + s_2 X_2^2 + s_3 X_2^3 + \dots) \quad [2.22]$$

onde ΔH_M é a entalpia de mistura (J/kg), X_1 e X_2 são as frações molares das espécies da solução binária, h_i e s_i são os coeficientes das expansões (J/kg e J/K, respectivamente), ΔS_M é a entropia de mistura (J/K).

Nestas expansões, os coeficientes são determinados experimentalmente e as propriedades termoquímicas de sistemas ternários ou de ordem superior são obtidas via extrapolações. Com bases nestas equações, alguns modelos semi-empíricos foram desenvolvidos como o modelo de Solução Regular (*Regular Solution Model - RSM*) (HILDEBRAND, 1929; SHIRO, 1993) e o modelo Confocal de Misturas Iônicas (*Confocal Ionic Mixtures*) (BLANDER, 1963; SABOUNGI; BLANDER, 1975; SABOUNGI, 1980).

Contudo, os modelos formulados com base nestas expansões possuem severas limitações para a representação de escórias (e soluções iônicas em geral) que apresentam algum tipo de ordenação de curto alcance (*Short Range Order - SRO*) (PELTON; BLANDER, 1986).

Os casos mais comuns de SRO são as escórias que contém SiO_2 , onde os íons silício encontram-se ligados a íons oxigênio na forma de um tetraedro aniônico. Por sua vez, estes tetraedros podem se interconectar pelos vértices formando estruturas maiores na forma de redes tridimensionais, com um grau considerável de ordenamento. Além de alguns óxidos, estruturas ordenadas são encontradas em outros tipos de escórias, como cloretos e fluoretos (PELTON; BLANDER, 1986).

Escórias que apresentam altos níveis de SRO (alto desvio da idealidade) possuem a variação de entalpia de mistura na forma de V e a variação da entropia de mistura no formato de M , como mostrado pela Figura 2.14. A razão pelo qual os modelos de Solução Regular e Confocal de Misturas não reproduzem bem estas situações deve-se ao fato de que estes modelos desconsideram qualquer tipo de organização das espécies nas soluções iônicas, ou seja, as espécies são consideradas como sendo distribuídas de forma totalmente randômicas, algo que vai de encontro a existência dos casos de SRO citado anteriormente (CHRISTIAN, 2002; STØLEN; GRANDE, 2003).

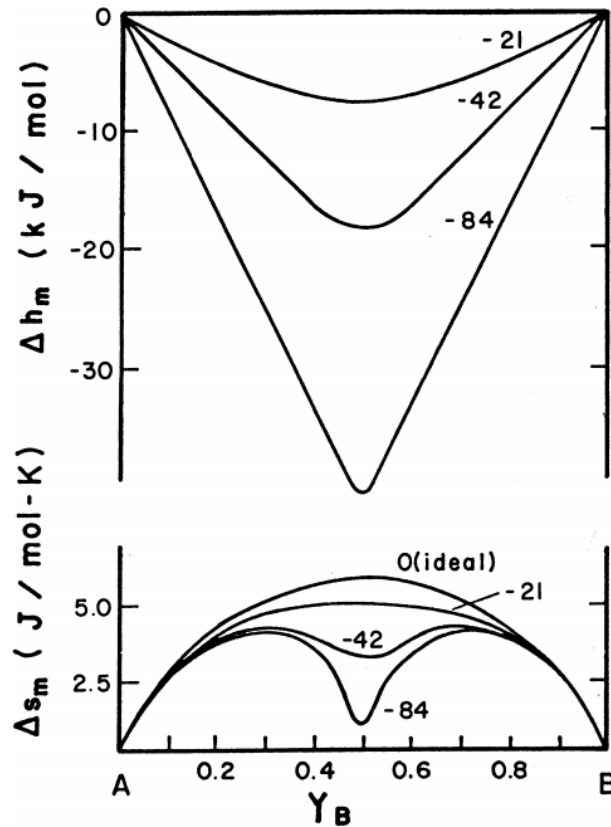


Figura 2.14 – Entalpia e entropia molar de mistura de um sistema A-B calculado à 1000°C com $Z_a = Z_b = 2$ do modelo quasi-químico para SRO com ΔG_{AB} constante igual a 0, -21, -42 e -84 kJ. Adaptado de Pelton e Blander (2000).

A criação do modelo Quasi-Químico por Fowler e Guggenheim (1939; 1952) representou uma das primeiras tentativas de representação de soluções iónicas para casos de SRO. Neste modelo, os autores criaram uma correção para a função de partição, utilizada na equação da entropia, pelo modelamento da ordenação de pares de átomos ou íons (em um sistema binário) distribuídos na forma de uma “quasi-rede” no seio da fase de interesse.

Para representar a variação da energia de Gibbs (energia potencial no termo original) decorrente da organização das espécies no sistema, como no caso de um SRO, foi utilizada uma equação química de reação mássica, sendo o motivo pelo qual o modelo recebeu esse nome (SEETHARAMAN et al., 2014b). Desta forma, considerando um sistema binário formado por átomos ou moléculas A e B , onde o número de coordenação de ambos seja z , temos a formação de pares AB associada a uma energia potencial W_{AB} (J) segundo a equação [2.23].



Fowler e Guggenheim (1939; 1952) propuseram uma correção ao índice de degeneração g (equação [2.24]) de uma mistura randômica pares pela multiplicação de um fator h , dado pela equação [2.25].

$$g = \frac{\left(\frac{1}{2}z(n_A + n_B)\right)!}{(n_{AA})!(n_{BB})!((n_{AB})!)^2} \quad [2.24]$$

$$g = \left(\frac{(n_A + n_B)!}{n_A!n_B!}\right) / \left(\frac{\left(\frac{1}{2}z(n_A + n_B)\right)!}{(n_{AA}^*)!(n_{BB}^*)!((n_{AB}^*)!)^2}\right) \quad [2.25]$$

$$N_{ij}^* = z \frac{n_i n_j}{n_A + n_B} \quad [2.26]$$

onde n_A e n_B são o número de mols de átomos ou moléculas de A e B , respectivamente, n_{AA} , n_{BB} e n_{AB} são o número de mols de pares de AA , BB e AB , respectivamente.

A partir da dedução do fator de partição corrigido pelas equações [2.24], [2.25] e [2.26], pode-se chegar entropia configuracional do sistema ΔS_M^{conf} (J/K), dado pela equação [2.27]. Nesta equação, o último termo refere-se a entropia da solução binária ideal, esperada quando $W_{AB} = 0$ onde o termo de correção h representa uma distribuição randômica de A e B no sistema (SEETHARAMAN et al., 2014b).

$$\begin{aligned} \Delta S_M^{conf} = & -R \frac{z}{2} (X_{AA} \ln(X_{AA}/X_A^2) + X_{BB} \ln(X_{BB}/X_B^2) + X_{AB} \ln(X_{AB}/2X_A X_B)) \\ & - R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{aligned} \quad [2.27]$$

onde R é a constante dos gases ideais (J/mol.K), X_{ij} é a fração molar de pares ij , X_i é a fração molar da espécie i .

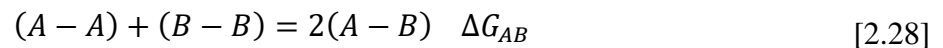
Apesar de uma descrição primária de casos de SRO, o modelo QM apresenta duas limitações importantes. A primeira limitação ocorre para casos com sistemas altamente ordenados, ou seja, $W_{AB} \ll 0$, onde o valor da entropia configuracional atinge valores negativos para números de coordenação muito maiores do que 2. Como pode ser visto na Figura 2.14, para um sistema totalmente organizado, o valor de entropia deve ser igual a zero ($X_A = X_B = 1/2$),

e pela equação [2.27] proposta por Fowler e Guggenheim este valor apenas acontece se $z = 2$ (SEETHARAMAN et al., 2014b).

A segunda limitação é que para sistemas do tipo MO-SiO₂, onde M é um outro cátion como Ca²⁺, Mg²⁺ e etc., o máximo ordenamento do sistema ocorre em $X_{SiO_2} = 1/3$ e não 1/2 como previsto pelo modelo QM (Figura 2.14). Nestes casos, devido ao fato da formação do tetraédrico aniônico do íon silício, o ordenamento ocorre pela formação do par catiônico M-Si que é o “segundo vizinho mais próximo” na rede, ou um ortosilicato composto de cátion M²⁺ e o ânions SiO₄²⁻. Uma outra forma de interpretação pode ser que os pares catiônicos 1-1, 2-2 ou 1-2 são sempre ligados a partir de uma “ponte de oxigênio”, ou seja, os cátions que são os segundos vizinhos mais próximos são separados por uma íons O²⁻ (PELTON; BLANDER, 1986).

Para corrigir os problemas do modelo Quasi-Químico original (FOWLER; GUGGENHEIM, 1939; GUGGENHEIM, 1952) de forma prática sem recorrer a descrições matemáticas extensas, Pelton *et al.* (1986; 1987; 2000) desenvolveram o modelo Quasi-Químico Modificado de maneira similar, apenas fazendo correções no termo de coordenação e na energia de Gibbs de organização do sistema.

Considerando a reação quasi-química de troca de pares em uma solução binária da equação [2.28].



onde $(i - j)$ é o par dos primeiros vizinhos mais próximos e ΔG_{AB} é a variação da energia de Gibbs de formação de dois mols do par $(A - B)$.

Pode-se definir relações a seguir (PELTON et al., 2000):

$$z_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB} \quad [2.29]$$

$$z_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB} \quad [2.30]$$

onde z_A e z_B são os números de coordenação de A e B , n_A e n_B são os números de mols de A e B , n_{ij} é o número de mols do par $(i - j)$.

Frações de pares X_{ij} :

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{(n_{AA} + n_{BB} + n_{AB})} \quad [2.31]$$

Frações molares de A e B , X_A e X_B :

$$X_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = 1 - X_B \quad [2.32]$$

E as “frações de coordenação equivalente”, Y_A e Y_B :

$$Y_A = \frac{z_A n_A}{(z_A n_A + z_B n_B)} = \frac{z_A X_A}{(z_A X_A + z_B X_B)} = 1 - Y_B \quad [2.33]$$

A substituição das equações [2.29] e [2.30] nas equações [2.31] e [2.33], produz as equações [2.34] e [2.35]:

$$Y_A = \frac{X_{AA} + X_{AB}}{2} \quad [2.34]$$

$$Y_B = \frac{X_{BB} + X_{AB}}{2} \quad [2.35]$$

Finalmente, a energia de Gibbs da solução binária pode ser expressa pela equação [2.36].

$$G = (n_A G_A^0 + n_B G_B^0) - T \Delta S_M^{conf} + \left(\frac{n_{AB}}{2}\right) \Delta G_{AB} \quad [2.36]$$

onde G_A^0 e G_B^0 são as energias livres das espécies puras (J/mol), T é a temperatura absoluta (K), ΔS_M^{conf} é a variação da entropia configuracional dado pela equação [2.37] (J/K).

$$\begin{aligned} \Delta S^{conf} = & -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \\ & - R[n_{AA} \ln(X_{AA}/Y_A^2) + n_{BB} \ln(X_{BB}/Y_B^2) + n_{AB} \ln(X_{AB}/2Y_A Y_B)] \end{aligned} \quad [2.37]$$

Pela nova equação de entropia, quando $\Delta G_{AB} = 0$, são válidas seguintes igualdades da equação [2.38], tornando o segundo termo da equação [2.37] nulo, e conseqüentemente resultando na entropia configuracional idêntica ao caso de uma solução binária ideal, que significa a distribuição randômica dos pares no sistema.

$$X_{AA} = Y_A^2; X_{BB} = Y_B^2; X_{AB} = 2Y_A Y_B \quad [2.38]$$

Pelton e Blander (1984) mostraram também que a partir da derivação da equação de energia de Gibbs (equação [2.36]) em relação ao número de mols do par ($A - B$), é possível estabelecer a “constante de equilíbrio” da “reação quasi-química” em função do valor de ΔG_{AB} , como mostrado na equação [2.39]. Se $\Delta G_{AB} \ll 0$, predominam os pares AB , mas se $\Delta G_{AB} \gg 0$, predominam os pares AA e BB .

$$\frac{X_{AB}^2}{(X_{AA}X_{BB})} = 4e^{\left(\frac{-\Delta G_{AB}}{RT}\right)} \quad [2.39]$$

Pelton *et al.* (2000) estabeleceram duas formas de determinação dos valores de ΔG_{AB} . A primeira é a partir de uma expansão polinomial em função das frações de componente Y_i , como mostrado na equação [2.40].

$$\Delta G_{AB} = (\omega_{AB}^0 - \eta_{AB}^0 T) + \sum_{(i+j \geq 1)} (\omega_{AB}^{ij} - \eta_{AB}^{ij} T) Y_A^i Y_B^j \quad [2.40]$$

onde ω_{AB}^0 , ω_{AB}^{ij} , η_{AB}^0 , η_{AB}^{ij} são parâmetros ajustáveis do modelo, que representam a entalpia e a entropia de formação do par ($A - B$), logo os termos entre parênteses são equivalentes a ΔG_{AB}^0 e ΔG_{AB}^{ij} .

A segunda forma é similar à primeira, com a diferença que a expansão polinomial é realizada em termos da fração dos pares ao invés das frações das espécies do sistema, equação [2.41].

$$\Delta G_{AB} = \Delta G_{AB}^0 + \sum_{(i \geq 1)} \Delta G_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{(j \geq 1)} \Delta G_{AB}^{0j} X_{BB}^j \quad [2.41]$$

onde ΔG_{AB}^0 , ΔG_{AB}^{i0} e ΔG_{AB}^{0j} são parâmetros ajustáveis do modelo em função da temperatura, consequentemente dependentes da configuração do sistema.

A partir da dedução de novas equações, o modelo Quasi-Químico Modificado (PELTON et al., 2000) resolve os problemas apresentados no modelo Quasi-Químico original (FOWLER; GUGGENHEIM, 1939; GUGGENHEIM, 1952). A Figura 2.15 mostra como o valor mínimo da variação da energia de Gibbs de mistura da solução binária CaO-SiO₂ é calculada corretamente ($X_{\text{SiO}_2} = 1/3$) quando empregado a equação [2.36] do modelo MQM.

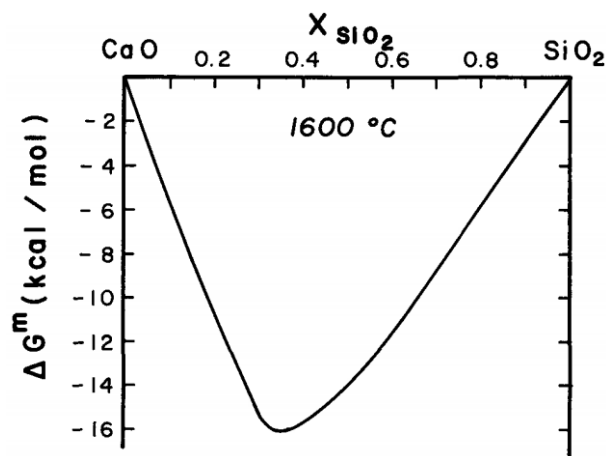


Figura 2.15 – Variação da energia de Gibbs de mistura para escórias CaO-SiO₂ à 1600°C. Modificado de Pelton e Blender (1986).

Nos artigos subsequentes da série de trabalhos de revisão do modelo MQM, Pelton *et al.* expandiram o modelo para soluções iônicas organizadas em múltiplas redes distintas, sistemas multicomponentes superiores (através de interpolações de sistemas de ordens inferiores) e para soluções com múltiplas redes com organização do tipo quadruplet (2001; 2001; 2001).

Além dos modelos discutidos para as escórias, faz-se necessário também a elaboração de equações de variação da energia de Gibbs de mistura para a fase gasosa e a fase da liga metálica do sistema considerado. Em relação à fase gasosa, a equação de variação da energia de Gibbs pode ser formulada a partir do pressuposto do comportamento de gases ideais, devido às condições dos processos serem normalmente realizadas a altas temperaturas e baixas pressões (SHAMSUDDIN, 2016).

Para a fase metálica, o principal modelo termo-estatístico utilizado pelo FactSage para soluções diluídas de ligas de ferro é o Formalismo do Parâmetro de Interação Unificado

(*Unified Interaction Parameter Formalism – UIPF*), desenvolvido por Pelton e Bale (1986; 1990; 1997) a partir do Formalismo do Parâmetro de Interação de Wagner (*Wagner Interaction Parameter Formalism – WIPF*) (WAGNER, 1962; SIGWORTH; ELLIOTT, 1974; JSPS, 1988). A unificação realizada por Pelton e Bale teve como motivação a correção e a consolidação do formalismo quanto a expansão matemática relativa aos parâmetros de interação com a equação de Gibbs-Duhem (SEETHARAMAN et al., 2014b).

Para situações referentes à desoxidação na fase metálica, onde é constituído um sistema Fe–M–O, sendo M é um cátion qualquer com forte atração pelo oxigênio, o modelo UIPF tem os seus parâmetros M–O incrementados com o modelo de Associados (JUNG; DECTEROV; PELTON, 2004). Neste modelo considera-se a formação “virtual” e arbitrária de uma espécie associada na formada de um óxido no seio do aço, como mostram as equações [2.42] e [2.43].



onde ΔG_{M*O}^0 e $\Delta G_{M_2*O}^0$ são as energias livre de formação dos associados $\underline{M * O}$ e $\underline{M_2 * O}$, respectivamente.

A variação da energia de Gibbs de formação destes associados é então considerada como uma correção para o estado de entropia do sistema na situação de desoxidação e o seu valor numérico (geralmente experimental e constante) é utilizado dentro do modelo UIPF com o objetivo da correção do valor da energia de Gibbs de mistura da fase metálica. Jung *et al.* (2004) mostra que para determinados sistemas como, por exemplo, Fe–Ca–O ou Fe–Al–O, a descrição correta das características termoquímicas da fase é impossível pelo modelo UIPF sem o uso conjunto do modelo dos Associados (SEETHARAMAN et al., 2014b).

2.3.2. O método de minimização da energia de Gibbs

Após a elaboração das equações das energias livres de Gibbs das fases (como mostrado na seção 2.3.1), a etapa seguinte do método CALPHAD consiste em aplicar o método de minimização da energia de Gibbs.

Este método pode ser definido como uma otimização matemática não-linear. O método busca minimizar uma função objetivo não-linear sujeita a um conjunto de restrições, que podem ser lineares ou não-lineares (SUNDMAN et al., 2015a).

A grande vantagem do uso de uma rotina de otimização matemática para a descrição de uma situação equilíbrio termodinâmico entre fases distintas é o fato de que não é preciso conhecer efetivamente as reações químicas que ocorrem entre as espécies das fases presentes no sistema estudado, algo que é muito conveniente em sistemas com muitas fases ou com interações químicas complexas entre elas.

O próprio método, através da sua rotina de minimização, estabelece o valor mínimo da função objetivo (energia de Gibbs do sistema), que matematicamente representa o mínimo global da função estudada e fisicamente representa a situação de equilíbrio termodinâmico para as fases do sistema, dado as condições consideradas de pressão, temperatura e composição.

Nos processos siderúrgicos de refino, devido às características de não idealidade das fases condensadas consideradas (como pode ser visto nos modelos termo-estatísticos da seção 2.3.1), a rotina computacional empregada deve ser capaz de resolver um problema de otimização matemática não convexa, ou seja, problemas que não tem a sua convergência garantida a um mínimo global a partir de uma estimativa inicial.

O *software* FactSage utiliza a rotina de minimização aberta SOLGASMIX (WEBER, 1998), que foi implementada originalmente no *software* ChemSage (ERIKSSON; HACK, 1990). A fusão do ChemSage com o *software* F*A*C*T (BALE; PELTON; THOMPSON, 1999), deram origem ao FactSage em 2001.

A descrição matemática do método começa com a minimização da função objetivo da equação [2.44], sujeito a restrição do balanço de massa elementar da equação [2.45] (KOUKKARI; PAJARRE, 2006).

$$\text{minimizar } G = \sum_{\sigma}^{\psi} \sum_i^{N_{\sigma}} n_{ij}^{\sigma} \varphi_i^{\sigma} \quad [2.44]$$

$$\text{sujeito a } \sum_{\sigma=1}^{\psi} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} a_{ij}^{\sigma} n_i^{\sigma} = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, I) \quad [2.45]$$

onde $\varphi_i^{\sigma} = \varphi_i^{\sigma}(T, p, n_i^{\sigma})$ é o potencial químico da espécie i na respectiva fase σ e n_i^{σ} é o seu número de mols, a_{ij}^{σ} é o coeficiente estequiométrico do elemento j na espécie i na sua respectiva fase σ , b_j é o número de mols total do elemento j no sistema, ψ é o número de fases total no sistema, N_{σ} é o número total de espécies na fase σ .

Reescrevendo a equação [2.45], tem-se a equação [2.46], que representa o balanço de massa elementar χ_j .

$$\chi_j = b_j - \sum_{\sigma=1}^{\psi} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} a_{ij}^{\sigma} n_i^{\sigma} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, I) \quad [2.46]$$

Definindo a função de Lagrange como sendo a soma da função objetivo energia de Gibbs (equação [2.47]) com a restrição de massa elementar χ_j (equação [2.46]) multiplicado pelos multiplicadores de Lagrange λ_j , tem-se a equação [2.48].

$$L = G + \sum_{j=1}^I \lambda_j \chi_j \quad [2.47]$$

$$L = \sum_{\sigma}^{\psi} \sum_i^{N_{\sigma}} n_{ij}^{\sigma} \varphi_i^{\sigma} + \sum_{j=1}^I \lambda_j \left(b_j - \sum_{\sigma=1}^{\psi} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} a_{ij}^{\sigma} n_i^{\sigma} \right) \quad [2.48]$$

Para encontrar o mínimo da energia de Gibbs do sistema basta encontrar o ponto no qual a função de Lagrange tem o seu valor mínimo global. Isto pode ser feito através do valor nulo da primeira derivada da equação [2.48] em relação ao número de mols do sistema, como mostrado na equação [2.49].

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{i \neq j} = \sum_{\sigma}^{\psi} \sum_i^{N_{\alpha}} n_{ij}^{\sigma} - \sum_{j=1}^I \sum_{\sigma=1}^{\psi} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \lambda_j a_{ij}^{\sigma} = 0 \quad [2.49]$$

Rearranjando a equação [2.49], tem-se a equação [2.50].

$$\sum_{\sigma}^{\psi} \sum_i^{N_{\sigma}} \varphi_i^{\sigma} = \sum_{j=1}^I \sum_{\sigma=1}^{\psi} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \lambda_j a_{ij}^{\sigma} \quad [2.50]$$

A resolução do sistema linear de equações formadas pelas equações [2.44] e [2.50] tem como solução o número de mols n_i^{σ} em equilíbrio termodinâmico, dada certa condição de pressão e temperatura. A resolução deste sistema pode ser feita na forma de uma matriz A dos coeficientes a_{ij}^{σ} com dimensões $N \times I$, visto na equação [2.51]. Nesta resolução, os respectivos valores dos multiplicadores de Lagrange são encontrados, representando os potenciais químicos do sistema termodinâmico analisado (KOUKKARI; PAJARRE, 2006).

$$A = \begin{pmatrix} a_{1,1}^{(1)} & \cdots & a_{1,l}^{(1)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N_1,1}^{(1)} & \cdots & a_{N_1,l}^{(1)} \\ a_{N_1+1,1}^{(2)} & \cdots & a_{N_1+1,l}^{(2)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N,1}^{(\psi)} & \cdots & a_{N,l}^{(\psi)} \end{pmatrix}_{N \times I} \quad [2.51]$$

2.4. Curvas de distribuição de tempo de residência

As curvas de distribuição de tempo de residência – DTR (*residence time distribution – RTD*) são ferramentas gráficas utilizadas para o estudo de escoamentos não ideais em vasos diversos, desenvolvidas inicialmente e largamente utilizadas no campo da engenharia química (FOGLER, 2016; LEVENSPIEL, 1999). Nas últimas décadas, as curvas tem sido empregadas para a investigação de reatores no campo da metalurgia, em especial o distribuidor de lingotamento contínuo (CHATTOPADHYAY; ISAC; GUTHRIE, 2010; MAZUMDAR, 2019; MAZUMDAR; EVANS, 2009).

As curvas DTR foram desenvolvidas de forma a estudar as características de escoamento de sistemas em estado estacionário. Nestas condições, considera-se que diferentes porções de fluido que adentram o distribuidor estudado tomam diferentes rotas de escoamento e, conseqüentemente, necessitam de diferentes intervalos de tempo para sair do equipamento. A compilação de todos os valores de intervalos de tempo dá-se o nome de distribuição de tempo de residência (DTR), que pode ser expresso na forma de curva de densidade de probabilidade ou de frequência acumulada, em termos de unidades físicas ou adimensionais (BRAGA, 2019).

A determinação da curva DTR é realizada através de experimentos de injeção de uma substância química na entrada de distribuidor em $t = 0$ s, com medição subsequente da concentração $C_{saída}$ (kg/m³) na saída do equipamento em função do tempo. Geralmente, a substância utilizada para a determinação de curvas DTR é denominada “traçador” pois, em modelos físicos, possui uma cor contrastante com o fluido utilizado para o escoamento, normalmente água. Os experimentos de injeção podem ser realizados de duas maneiras, na forma de pulso e degrau.

No experimento do tipo pulso, uma quantidade de traçador pré-determinada é injetada em um curtíssimo intervalo de tempo em $t = 0$ s na entrada do equipamento e a concentração de saída $C_{saída}$ (kg/m³) é medida em função do tempo. Então é definida a variável densidade de probabilidade $E(t)$ segundo a Eq. [2.52]. A quantidade de traçador que adentra o distribuidor no tempo $t = 0$ s e sai entre os tempos t e $t + \Delta t$ pode ser calculado pelo produto $E(t)dt$. É possível obter a curva de densidade de probabilidade em unidade adimensional $E_{\theta}(\theta)$ (Eq. [2.55]) fazendo a transformação da expressão através da aplicação do conceito de tempo adimensional θ , utilizando as Eqs. [2.53] e [2.54]. De forma similar ao caso anterior, o produto $E_{\theta}(\theta)d\theta$ representa a quantidade de traçador que adentra o distribuidor em $\theta = 0$ e sai entre θ e $\theta + d\theta$ (BRAGA, 2019).

$$E(t) = \frac{C_{saída}}{m/Q} \quad [2.52]$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad [2.53]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad [2.54]$$

$$E_{\theta} = \frac{C_{saída}}{m/V} \quad [2.55]$$

onde m é a massa da espécie do traçador injetado (kg), Q é a vazão volumétrica do distribuidor (m^3/s), θ é o tempo adimensional, τ é o tempo de residência médio do fluido no distribuidor (s), V é o volume do distribuidor (m^3).

As curvas geradas pelas variáveis de densidade de probabilidade possuem características próprias que podem auxiliar a análise comparativa de diferentes distribuidores. Propriedades como área total sob a curva e média constantes podem ser obtidas pelas Eqs [2.56] a [2.59].

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad [2.56]$$

$$\int_0^{\infty} E(t)t dt = \tau \quad [2.57]$$

$$\int_0^{\infty} E_{\theta} dt = 1 \quad [2.58]$$

$$\int_0^{\infty} E_{\theta}\theta dt = 1 \quad [2.59]$$

Para a realização do experimento do tipo pulso, o traçador com uma concentração conhecida C_{entra} (kg/m^3) é liberado na entrada do distribuidor a partir de $t = 0$ s e a concentração $C_{saída}$ (kg/m^3) é mensurada de forma contínua na saída do equipamento em função do tempo t (s). De posse das informações das concentrações, é possível calcular a curva de distribuição acumulada $F(t)$ em função do tempo, segundo a Eq. [2.60], supondo que a concentração inicial $C_{inicial}$ (kg/m^3) é uniforme e conhecida ao longo do equipamento (BRAGA, 2019). A mesma operação de adimensionalização descrita para curva $E(t)$ pode ser realizada na curva $F(t)$. As relações entre as curvas de densidade de probabilidade e densidade acumulada são mostradas nas Eqs. [2.61] a [2.64] (FOGLER, 2016; LEVENSPIEL, 1999). Nota-se que, em

termos práticos, é possível realizar a obtenção de ambas as curvas realizando apenas o experimento de conveniência do operador.

$$F = \frac{C_{saída} - C_{inicial}}{C_{entra} - C_{inicial}} \quad [2.60]$$

$$E(t) = \frac{d}{dt} F(t) \quad [2.61]$$

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad [2.62]$$

$$E_\theta(\theta) = \frac{d}{d\theta} F(\theta) \quad [2.63]$$

$$F(\theta) = \int_0^\theta E_\theta(\theta) d\theta \quad [2.64]$$

2.4.1. Modelos de compartimentos de Braga (2019)

Para fins práticos de comparação de escoamento de diferentes distribuidores, as curvas DTR são comumente reproduzidas a partir do uso de modelos de compartimentos e os parâmetros resultantes destes modelos são utilizados como métrica comparativa de escoamento destes equipamentos (MAZUMDAR; GUTHRIE, 1999).

Os modelos de compartimentos são compostos de um ou mais modos de escoamento ideais, podendo ser arranjados entre si em série ou em paralelo, sendo que cada modo de escoamento ideal pode ser descrito por uma expressão analítica contendo os seus parâmetros de modelamento (FOGLER, 2016; LEVENSPIEL, 1999). Os modos de escoamento ideais mais utilizadas no modelamento de distribuidores são listados a seguir (BRAGA, 2019):

- Volume de mistura perfeita: homogeneização completa e instantânea do fluido nesta região. O tempo de residência das porções de fluido variam desde zero a um tempo infinito, em característica típica exponencial decrescente.
- Volume pistonado sem dispersão axial: escoamento unidirecional do fluido que tem como principais características o perfil de velocidade uniforme e tempo de residência único. Como o nome supõe, não existe difusão/convecção do fluido no sentido axial à direção do escoamento.
- Volume pistonado com dispersão axial: similar ao caso anterior, mas com dispersão do fluido em direção axial em relação ao movimento de escoamento. Por causa desta

característica, existe certo grau de variação do tempo de residência para as diferentes porções do fluido em escoamento.

- Zona morta completamente estagnada: região do volume útil do distribuidor no qual não é um caminho possível para a escoamento do fluido. Este comportamento pode ser resultante de uma obstrução física do equipamento por um corpo estranho.
- Zona morta de escoamento excessivamente lento: região do volume útil do equipamento no qual a porção de fluido que o adentra percorre um longo caminho, resultando em um tempo de residência excessivamente longo para a saída. Pode significar uma região de recirculação resultante de falha de projeto.
- Corrente de curto-circuito: percurso no qual o fluido escoo com velocidade muito alta, conseqüentemente atravessando o distribuidor em um tempo muito curto. Quando comparado as outras situações acima descritas, o tempo de residência pode ser considerado como zero nos modelos de compartimentos comuns.

Em sua tese de doutorado, Braga (2019) desenvolveu novos modelos de compartimentos para a análise de curvas DTR geradas a partir de escoamentos de modelos físicos ou matemáticos de distribuidores. Foram propostos três modelos, com diferente número de parâmetros, com vista a análise de curvas com um ou mais picos característicos. Para os modelos dinâmicos propostos nesta tese, foram utilizados os modelos 1 e 3 de Braga (2019) para a interpretação dos dados experimentais dos artigos A e B (capítulos 3 e 4), respectivamente. Serão apresentados brevemente os principais aspectos dos modelos utilizados.

O modelo 1 tem como característica a utilização de quatro parâmetros de modelamento para o tratamento das curvas DTR de único pico (BRAGA; TAVARES, 2018b). O desenvolvimento deste modelo teve como ponto de partida o modelo proposto por Sahai e Ahuia (1986), com o objetivo de obter uma solução analítica que pudesse representar uma região de mistura perfeita em série com uma região de escoamento pistonado sem dispersão axial, em conjunto com uma zona com fluido completamente estagnado (zona morta). Segundo este modelo, as curvas características E_{θ} e F podem ser calculadas segundo as Eqs. [2.65] e [2.66], considerando que as zonas de mistura perfeita e de escoamento pistonado se relacionam com o volume morto (completamente estagnado) segundo a Eq. [2.67].

$$E_{\theta} = \frac{1}{v_m} e^{\frac{-\theta}{v_m}} \left[1 - \frac{1}{n_p} \frac{v_p}{v_m} \right]^{-n_p} F_{\Gamma} \left(\frac{n_p \theta}{v_p} - \frac{\theta}{v_m}, n_p, 1 \right) \quad [2.65]$$

$$F = F_{\Gamma} \left(\frac{n_p \theta}{v_p}, n_p, 1 \right) - v_m E_{\theta} \quad [2.66]$$

$$v_m + v_p + v_d = 1 \quad [2.67]$$

onde v_m é a fração de volume da região com mistura perfeita, θ é o tempo adimensional, n_p é o parâmetro da aproximação de tanques em série do comportamento da região de escoamento pistonado, v_p é o volume de região de escoamento pistonado com dispersão axial e $F_{\Gamma}(x, \zeta, \xi)$ é a função gama de distribuição acumulada avaliada em x , com parâmetros geométricos zeta e chi, podendo ser calculada a partir de funções pré-definidas em planilhas eletrônicas.

O modelo 3 é o mais simples de todos, onde apenas um parâmetro deve ser ajustado. Neste modelo, Braga e Tavares (2018a) reinterpretaram analiticamente o modelo de Cho e Kim (2006), obtendo uma expressão em função de um parâmetro f positivo que deve ser obtido por meio de técnicas de regressão não linear. Dependendo do valor de f ajustado, diferentes interpretações físicas são obtidas pelo modelo de compartimentos. Para valores de f entre 0 e 1 (Eq. [2.68]), o modelo de Cho e Kim (2006) representa um modelo de compartimentos composto de uma zona de mistura perfeita em conjunto com um “curto-circuito”, ou seja, uma região onde o fluido escoar muito rapidamente, pode ser considerado como tempo de residência nulo. Para situações onde f é maior que 1 (Eq. [2.69]), o modelo de compartimento daqueles autores representa uma situação onde o composta de uma região de mistura perfeita em série com uma região de escoamento pistonado sem dispersão axial. A expressão condicional que descreve a curva F é mostrada na Eq. [2.70]. Para o caso da curva E_{θ} , Braga e Tavares (2018a) argumentam que pelo fato do modelo 3 utilizar apenas um parâmetro, não é possível obter boa predição para a geração da curva E_{θ} , portanto o uso do modelo é limitado a situação onde menos detalhes de escoamento são suficientes, como no caso das análises das curvas F (LEVENSPIEL, 1999).

$$f = q_a = 1 - q_{cc} \quad 0 < f \leq 1 \quad [2.68]$$

$$f = \frac{1}{v_m} = \frac{1}{1 - v_p} \quad f > 1 \quad [2.69]$$

$$F = \begin{cases} 1 - fe^{-f\theta}, & 0 < f \leq 1 \\ 0, & f > 1 \text{ e } \theta \leq 1 - 1/f \\ 1 - e^{-f[\theta - (1 - 1/f)]}, & f \geq 1 \text{ e } \theta > 1 - 1/f \end{cases} \quad [2.70]$$

onde q_a é a fração de aço que escoia pela região ativa e q_{cc} é a fração de aço que escoia pela região de curto-circuito do distribuidor.

Para informações detalhadas sobre a deduções das expressões acima e a análise sobre as características das curvas geradas em função da variação dos parâmetros de cada modelo apresentado, o trabalho original de Braga (2019) é indicado.

2.5. Referências Bibliográficas

ALVES, P. C. et al. Review and planning of experiments with steel and slag in laboratory furnace. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 387–394, jul. 2018a.

ALVES, P. C. et al. Laboratorial Analysis of Inclusions Formed by Reoxidation in Tundish Steelmaking. **steel research international**, v. 89, n. 11, p. 1800248, nov. 2018b.

ANDERSSON, J.-O. et al. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 273–312, 1 jun. 2002.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189–228, 1 jun. 2002.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. **Calphad, Tools for Computational Thermodynamics**. v. 33, n. 2, p. 295–311, 1 jun. 2009.

BALE, C. W. et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. **Calphad**, Christopher W. Bale Symposium - Thermodynamic Applications, Optimizations and Simulations in High Temperature Processes. v. 55, p. 1–19, 1 dez. 2016.

BALE, C. W.; PELTON, A. D. The unified interaction parameter formalism: Thermodynamic consistency and applications. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 7, p. 1997–2002, jul. 1990.

BALE, C. W.; PELTON, A. D.; THOMPSON, W. T. **F*A*C*T - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics**. <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>, 1999.

BLANDER, M. Conformal Ionic Mixtures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 39, n. 10, p. 2610–2616, 15 set. 1963.

BLANDER, M.; PELTON, A. D. Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasi-chemical equations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 85–95, 1987.

BRAGA, B. M. **Aprimoramento das Técnicas de Simulação dos Fenômenos Associados ao Escoamento do Aço em Distribuidores para Lingotamento Contínuo**. 2019. 154 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Additional Information on “Simple Tundish Mixing Model of Continuous Casting during a Grade Transition” by Cho and Kim. **ISIJ International**, v. 58, n. 6, p. 1178–1180, 15 jun. 2018a.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Description of a New Tundish Model for Treating RTD Data and Discussion of the Communication “New Insight into Combined Model and Revised Model for RTD Curves in a Multi-strand Tundish” by Lei. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, n. 4, p. 2128–2132, ago. 2018b.

CHARTRAND, P.; PELTON, A. D. The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 6, p. 1397–1407, jun. 2001.

CHATTOPADHYAY, K.; ISAC, M.; GUTHRIE, R. I. L. Physical and Mathematical Modelling of Steelmaking Tundish Operations: A Review of the Last Decade (1999_2009). **ISIJ International**, v. 50, n. 3, p. 331–348, 2010.

CHEN, D. et al. Hydraulics and Mathematics Simulation on the Weir and Gas Curtain in Tundish of Ultrathick Slab Continuous Casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 2, p. 392–398, abr. 2014.

CHEN, S.-L. et al. The PANDAT software package and its applications. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 175–188, 1 jun. 2002.

CHO, M. J.; KIM, I. C. Simple Tundish Mixing Model of Continuous Casting during a Grade Transition. **ISIJ International**, v. 46, n. 10, p. 1416–1420, 2006.

CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys - Part I and II**. 3. ed ed. Amsterdam: Pergamon, 2002.

DAVIES, R. et al. MTDATA - thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 229–271, 1 jun. 2002.

DING, R. et al. Modeling of the vacuum oxygen decarburization refining process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 1, p. 197–206, fev. 2000.

DINSDALE, A. T. SGTE DATA FOR PURE ELEMENTS. **Calphad**, v. 15, n. 4, p. 317–425, 1991.

ERIKSSON, G.; HACK, K. ChemSage—A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. **Metallurgical Transactions B**, v. 21, n. 6, p. 1013–1023, dez. 1990.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. Fifth edition ed. Boston: Prentice Hall, 2016.

FOWLER, R. H.; GUGGENHEIM, E. A. **Statistical Thermodynamics**. Cambridge University Press, p. 591–601, 1939.

GIBBS, J. W. **On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Part I (1876); Part II (1878)**. New Haven: Published by the Academy: [s.n.]. v. III

GOTO, H.; MIYAZAWA, K. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Non-killed and Al-killed Steels. **ISIJ International**, v. 38, n. 3, p. 256–259, 1998.

GRAHAM, K. J. Toward Integrated Ladle Metallurgy Control. **Iron and Steel Technology**, v. 1, p. 164–173, 2009.

GUGGENHEIM, E. A. **Mixtures: The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys**. [s.l.] Oxford at The Clarendon Press, 1952.

HARADA, A. et al. A Kinetic Model to Predict the Compositions of Metal, Slag and Inclusions during Ladle Refining: Part 1. Basic Concept and Application. **ISIJ International**, v. 53, n. 12, p. 2110–2117, 2013a.

HARADA, A. et al. A Kinetic Model to Predict the Compositions of Metal, Slag and Inclusions during Ladle Refining: Part2. Condition to Control the Inclusion Composition. **ISIJ International**, v. 53, n. 12, p. 2118–2125, 2013b.

HARADA, A. et al. Kinetic Analysis of Compositional Changes in Inclusions during Ladle Refining. **ISIJ International**, v. 54, n. 11, p. 2569–2577, 2014.

HILDEBRAND, J. H. SOLUBILITY. XII. REGULAR SOLUTIONS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 1, p. 66–80, jan. 1929.

HSIEH Y. et al. Effect of Recirculating Flow Rate of Molten Steel in Refining Processes. **Tetsu-to-Hagane**, v. 69, n. 6, p. 596–603, 1983.

HUANG, Z. et al. A computational interface for thermodynamic calculations software MTDATA. **Calphad**, v. 32, n. 1, p. 129–134, 1 mar. 2008.

JSPS. **Steelmaking Data Sourcebook**. 19th Committee on Steelmaking ed. New York, NY: Gordon & Breach Science, 1988.

JUNG, I.-H.; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35, n. 3, p. 493–507, jun. 2004.

KATTNER, U. R. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 14–19, dez. 1997.

KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. **Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals**. New York, NY: Academic Press, 1970.

KIM, M.-S. **Reaction Mechanism and Kinetic Analysis of Chemical Reactions between High Mn-High Al Steel and CaO-SiO₂-type Mold Flux**. Pohang: Pohang University of Science and Technology, 2016.

KIM, T. S. et al. Effect of Rice Husk Ash Insulation Powder on the Reoxidation Behavior of Molten Steel in Continuous Casting Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1736–1747, jun. 2017.

KOUKKARI, P.; PAJARRE, R. Calculation of constrained equilibria by Gibbs energy minimization. **Calphad**, v. 30, n. 1, p. 18–26, mar. 2006.

KUMAR, D.; PISTORIUS, P. C. Rate of MgO Pickup in Alumina Inclusions in Aluminum-Killed Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 50, n. 1, p. 181–191, fev. 2019.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed ed. New York: Wiley, 1999.

LIU, Z.-K. First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 30, n. 5, p. 517–534, out. 2009.

LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational thermodynamics: the CALPHAD method**. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2007.

MANTOVANI, M. C. et al. Interaction between molten steel and different kinds of MgO based tundish linings. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 40, n. 5, p. 319–325, jul. 2013.

MAZUMDAR, D. Review, Analysis, and Modeling of Continuous Casting Tundish Systems. **steel research international**, v. 90, n. 4, p. 1800279, abr. 2019.

MAZUMDAR, D.; EVANS, J. W. **Modelling of Steelmaking Process.pdf**. 1^o ed. [s.l.] CRC Press, 2009.

MAZUMDAR, D.; GUTHRIE, R. I. L. The Physical and Mathematical Modelling of Continuous Casting Tundish System. **ISIJ International**, v. 39, n. 6, p. 524–547, 1999.

NERST, W. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 47U, n. 1, p. 52–55, 1 jan. 1904.

PAJARRE, R.; KOUKKARI, P.; PENTTILÄ, K. Industrial applications of multi-phase thermochemical simulation. Em: **Computer Aided Chemical Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2008. v. 25p. 889–894.

PELTON, A. D. A least squares optimization technique for the analysis of thermodynamic data in ordered liquids. **Calphad**, v. 12, n. 1, p. 97–108, 1988.

PELTON, A. D. The polynomial representation of thermodynamic properties in dilute solutions. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, n. 5, p. 869–876, out. 1997.

PELTON, A. D. et al. The modified quasichemical model I—Binary solutions. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 4, p. 651–659, ago. 2000.

PELTON, A. D.; BALE, C. W. A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 7, p. 1211–1215, jul. 1986.

PELTON, A. D.; BLANDER, M. **Computer-assisted analysis of the thermodynamic properties and phase diagrams of slags**. Proc. AIME Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes. **Anais...** Warrendale, PA: TMS-AIME, 1984.

PELTON, A. D.; BLANDER, M. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach—Application to silicate slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17, n. 4, p. 805–815, dez. 1986.

PELTON, A. D.; CHARTRAND, P. The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 6, p. 1355–1360, jun. 2001.

PELTON, A. D.; CHARTRAND, P.; ERIKSSON, G. The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 6, p. 1409–1416, jun. 2001.

PETER, J.; PEASLEE, K. D.; ROBERTSON, D. G. C. Experimental Study of Kinetic Processes During the Steel Treatment at two LMF's. **Proceedings AISTech**, v. 1, p. 959–973, 2005.

PISTORIUS, P. C.; VERMAAK, M. K. G. Modelling pyro metallurgical kinetics: ladle desulphurization. **South African Journal of Science**, v. 95, n. 9, p. 377–380, set. 1999.

PIVA, S. P. T.; KUMAR, D.; PISTORIUS, P. C. Modeling Manganese Silicate Inclusion Composition Changes during Ladle Treatment Using FactSage Macros. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 1, p. 37–45, fev. 2017.

REN, Y. et al. A Reaction Model for Prediction of Inclusion Evolution During Reoxidation of Ca-Treated Al-Killed Steels in Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1433–1438, jun. 2017.

REN, Y.; ZHANG, L.; PISTORIUS, P. C. Transformation of Oxide Inclusions in Type 304 Stainless Steels during Heat Treatment. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 5, p. 2281–2292, out. 2017.

REN, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. A kinetic model for Ca treatment of Al-killed steels using FactSage macro processing. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 44, n. 7, p. 497–504, 9 ago. 2017.

RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. **Ceramic Science and Technology - Volume 1: Structures**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. v. I

ROBERTSON, D.; DEO, B.; OHGUCHI, S. Multicomponent Mixed-Transport-Control Theory for Kinetics of Coupled Slag/Metal and Slag/Metal/Gas Reactions: Application to Desulphurization of Molten Iron. **Ironmaking and Steelmaking**, p. 41–55, 1 jan. 1984.

ROY, D.; PISTORIUS, P. C.; FRUEHAN, R. J. Effect of Silicon on the Desulfurization of Al-Killed Steels: Part I. Mathematical Model. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 5, p. 1086–1094, out. 2013.

- SABOUNGI, M. L. Calculation of thermodynamic properties of multicomponent ionic reciprocal systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 11, p. 5800–5806, 12 jan. 1980.
- SABOUNGI, M. L.; BLANDER, M. Conformal ionic solution theory for additive ternary molten–ionic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 1, p. 212–220, 7 jan. 1975.
- SAHAI, Y.; AHUJA, R. Fluid flow and mixing of melt in steelmaking tundishes. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 13, n. 5, p. 241–247, 1986.
- SAITÔ, T. et al. Diffusion of some alloying elements in liquid iron. **Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy**, v. 11, p. 401–410, 1959.
- SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Effects of Tundish Cover Powder and Teeming Stream on Oxidation Rate Of Molten Steel in Tundish. **ISIJ International**, v. 38, n. 4, p. 332–338, 1998.
- SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish. **ISIJ International**, v. 40, n. 1, p. 40–47, 2000.
- SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. **CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams - A Comprehensive Guide**. [s.l.] Elsevier, 1998. v. 1
- SCHMID-FETZER, R.; GRÖBNER, J. Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach. **ADVANCED ENGINEERING MATERIALS**, n. 12, p. 15, 2001.
- SEETHARAMAN, S. et al. (EDS.). **Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes, Part A**. Amsterdam: Elsevier, 2014a. v. 3
- SEETHARAMAN, S. et al. (EDS.). **Treatise on Process Metallurgy: Process Phenomena**. Amsterdam: Elsevier, 2014b. v. 2
- SHAMSUDDIN, M. **Physical Chemistry of Metallurgical Processes**. [s.l.: s.n.].
- SHIN, D.; SAAL, J. **Computational Materials System Design**. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- SHIN, J. H.; CHUNG, Y.; PARK, J. H. Refractory–Slag–Metal–Inclusion Multiphase Reactions Modeling Using Computational Thermodynamics: Kinetic Model for Prediction of Inclusion Evolution in Molten Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 1, p. 46–59, fev. 2017.
- SHIRO, B.-Y. Mathematical Expression of Slag-Metal Reactions in Steelmaking Process by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Mode. **ISIJ International**, v. 33, n. 1, p. 2–11, 1993.
- SIGWORTH, G. K.; ELLIOTT, J. F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. **Metal Science**, v. 8, n. 1, p. 298–310, jan. 1974.
- SPENCER, P. J. A brief history of CALPHAD. **Calphad**, v. 32, n. 1, p. 1–8, mar. 2008.

STØLEN, S.; GRANDE, T. **Chemical Thermodynamics of Materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

SUNDMAN, B. et al. OpenCalphad - a free thermodynamic software. **Integrating Materials and Manufacturing Innovation**, v. 4, n. 1, p. 1–15, dez. 2015a.

SUNDMAN, B. et al. OpenCalphad - a free thermodynamic software. **Integrating Materials and Manufacturing Innovation**, v. 4, n. 1, p. 1–15, 1 dez. 2015b.

SUNDMAN, B. et al. The OpenCalphad thermodynamic software interface. **Computational Materials Science**, v. 125, p. 188–196, 1 dez. 2016.

SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; ANDERSSON, J.-O. The Thermo-Calc databank system. **Calphad**, v. 9, n. 2, p. 153–190, 1 abr. 1985.

THOMPSON, D.; ARGENT, B. B. Modelling trace and alkali mobilisation in the rotary cement kiln. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 116, n. 2, p. 115–122, jun. 2007.

VAN ENDE, M.-A. et al. A Kinetic Model for the Ruhrstahl Heraeus (RH) Degassing Process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, n. 3, p. 477–489, jun. 2011.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. Development of a Thermodynamic Database for Mold Flux and Application to the Continuous Casting Process. **ISIJ International**, v. 54, n. 3, p. 489–495, 2014.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. A Kinetic Ladle Furnace Process Simulation Model: Effective Equilibrium Reaction Zone Model Using FactSage Macro Processing. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 1, p. 28–36, fev. 2017.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. Applications of Thermodynamic Database to the Kinetic Steelmaking Process Simulations. Em: SHIN, D.; SAAL, J. (Eds.). **Computational Materials System Design**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 47–66.

WAGNER, C. **Thermodynamics of Alloys**. Reading, MA: Addison-Wesley, 1962.

WEBER, C. F. Convergence of the Equilibrium Code SOLGASMIX. **Journal of Computational Physics**, v. 145, n. 2, p. 655–670, set. 1998.

XU, G.; JIANG, Z.; LI, Y. Formation Mechanism of CaS-Bearing Inclusions and the Rolling Deformation in Al-Killed, Low-Alloy Steel with Ca Treatment. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 47, n. 4, p. 2411–2420, ago. 2016.

YAN, P. et al. Interaction between Steel and Distinct Gunning Materials in the Tundish. **ISIJ International**, v. 54, n. 11, p. 2551–2558, 2014.

YAN, P. et al. Steel Reoxidation by Gunning Mass and Tundish Slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 3, p. 1242–1251, jun. 2015.

ZHANG, Y.; REN, Y.; ZHANG, L. Modeling transient evolution of inclusion in Si-Mn-killed steels during the ladle mixing process. **Metallurgical Research & Technology**, v. 114, n. 3, p. 308, 2017.

ZHAO, J.-C. **Methods for Phase Diagram Determination**. [s.l.] Elsevier Science, 2007.

ZHU, L. et al. Mass-Transfer Model for Steel, Slag, and Inclusions during Ladle-Furnace Refining. **High Temperature Materials and Processes**, v. 37, n. 7, p. 665–674, 26 jul. 2018.

CAPÍTULO 3. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM DISTRIBUIDORES DURANTE A ETAPA DE ENCHIMENTO E A PRÁTICA DE AQUECIMENTO A PLASMA UTILIZANDO UM NOVO MODELO DINÂMICO

S. V. RAMOS¹, P. CISQUINI², J. R. OLIVEIRA³, A. L. SILVA¹, M. C. BAGATINI¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, endereço: Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, código postal: 30270-901, Brasil.

²Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Mecânica, endereço: Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, código postal: 30270-901, Brasil.

³Instituto Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, endereço: Av. Vitória 1729, Jucutuquara, Vitória, Espírito Santo, código postal: 29040-780, Brasil.

Artigo aceito para publicação na revista *Metallurgical and Materials Transactions B* sob o título: *Evaluation of the Contamination in Tundishes During Filling Stage and Plasma Heating Practice Using a Novel Dynamic Model.*

3.1. Resumo

A contaminação no distribuidor de lingotamento contínuo, em períodos transientes de operação, pode levar a desqualificação de aços que possuem estritos requisitos de limpidez. Em distribuidores parcialmente inertizados, a maior fonte de contaminação é a absorção de ar atmosférico durante a etapa de enchimento, no início de sequenciais de lingotamento. Além disso, o uso de práticas de aquecimento do aço, como aqueles por tocha a plasma, pode aumentar a absorção de gases em períodos estacionários de operação. Para contribuir com o entendimento sobre a extensão da contaminação durante a operação do distribuidor, um novo modelo dinâmico foi desenvolvido usando termodinâmica computacional e rotinas de transferência de calor, levando em consideração o padrão de escoamento em um distribuidor industrial. O modelo foi construído de forma a interpretar o escoamento do equipamento

como um reator de tanque continuamente agitado (*continuous stirred tank reactor* - CSTR), com múltiplas fontes de contaminação. Para a primeira corrida de um sequencial, o modelo foi capaz de prever o comportamento de contaminação com boa concordância em relação a três diferentes configurações de processo. Com o intuito de simular a contaminação devido ao uso de pós de cobertura ricos em SiO₂, uma nova abordagem simplificada foi capaz de reproduzir um padrão estacionário de reoxidação do aço. No geral, a contaminação no distribuidor foi mostrada como tendo um efeito acumulativo na etapa de enchimento e um comportamento de dissolução na etapa de lingotamento. Além disso, o uso de aquecimento a plasma aumenta a contaminação no final da corrida devido ao entranhamento dos componentes do ar na superfície do aço. Análises parametrizadas de parâmetros operacionais, sob diferentes graus de inertização, mostram diferentes tendências no *pick-up* de gases e podem ajudar na operação do distribuidor de forma a mitigar a contaminação do aço, tanto na etapa de enchimento quanto na prática de aquecimento a plasma.

3.2. Introdução

Em um contexto de alta demanda de mercado por classes de aços com estritos requisitos de qualidade, o distribuidor de lingotamento contínuo representa a última chance de manter ou melhorar a limpidez dos aços, removendo ou modificando as inclusões não metálicas provenientes dos processos de refino secundário (SAHAI; EMI, 2008; SEETHARAMAN *et al.*, 2014). Para esta finalidade, o distribuidor deve promover um meio livre de contaminações para o aço através da linha de produção.

Entretanto, a literatura mostra que muito fatores prejudiciais distintos podem ocorrer levando a contaminação do aço nesse estágio, por exemplo: absorção de ar atmosférico (BRAGA; TAVARES, 2018a; CAPURRO *et al.*, 2011; CHOH; IWATA; INOUE, 1983a), reações do tipo aço-escória ou aço-pó de cobertura (GOTO; MIYAZAWA, 1998; KIM; HOLAPPA; PARK, 2020), entranhamento de escória/pó de cobertura (DENG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2021), corrosão da linha dos refratários (MANTOVANI *et al.*, 2013), erosão da válvula longa (KARNASIEWICZ; ZINNGREBE; TIEKINK, 2021; ZHANG *et al.*, 2019), reoxidação pela areia de panela (SASAI; MIZUKAMI, 2000; ZHANG; THOMAS, 2003). Consequentemente, a avaliação da extensão de contaminação de cada fator pode ser de grande importância para o controle da limpidez geral, evitando ou minimizando a desqualificação de aço, bem como

prevenindo problemas operacionais, como entupimento de válvula submersa (RACKERS; THOMAS, 1995; ZHANG *et al.*, 2002).

Dentre os fatores listados acima, a absorção de componentes do ar atmosférico como N₂, O₂ e H₂ (proveniente da umidade do ar) pelo contato com o aço ocorre principalmente em períodos transientes de operação, quando o equipamento se encontra em baixo nível de carregamento e o aço está desprotegido, por exemplo, em início de sequenciais de lingotamento ou durante operações de trocas de panela (BANNENBERG, 1995). Apesar da bem conhecida prática industrial de inertização de partida do distribuidor, utilizada para mitigar este problema (BANNENBERG; HARSTE, 1993), uma pesquisa recente de Braga (2015) mostrou que muitas aciarias ainda não utilizam tal prática (BRAGA, 2015; CAPURRO *et al.*, 2011), enquanto outras usam sistemas de inertização com sérios problemas de *design* (BRAGA, 2015; BRAGA; TAVARES, 2014), submetendo o conteúdo do distribuidor ao contato com o ar atmosférico, provocando considerável extensão de contaminação do aço.

Em um trabalho anterior (RAMOS *et al.*, 2021), um modelo de compartimentos foi proposto para melhor prever a modificação da composição das inclusões de aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio em distribuidores, quando sujeitos a um *pick-up* constante de oxigênio da atmosfera, durante típicos períodos transientes de operação. Foi mostrado que mesmo um baixo *pick-up* de oxigênio, em sistemas parcialmente inertizados (13 partes por milhão), provoca considerável modificação das inclusões, afetando uma grande massa de produto lingotado até que conteúdo do equipamento retorne ao padrão inicial da panela. Portanto, nestas circunstâncias, um modelo que pode também avaliar a extensão da contaminação em períodos transientes revela-se de grande valor para a mensurar a composição do aço e o número de inclusões resultantes no distribuidor.

Apesar da importância do tema, poucos trabalhos tem aplicado modelos cinéticos analíticos ou matemáticos para prever a contaminação em início de sequenciais de lingotamento. Choh *et al.* (1983a, 1983b) propuseram um modelo analítico para avaliar o *pick-up* de oxigênio considerando controle por transferência de massa na fase gasosa e a possibilidade de formação de óxido de ferro na superfície do aço durante a reoxidação. Em seguida, o modelo foi expandido para avaliar também a absorção de nitrogênio considerando um modelo cinético misto por reação química e transferência de massa na fase gasosa. O modelo foi utilizado para analisar a contaminação no distribuidor e no enchimento de lingoteiras sob condições típicas

de agitação. Capurro *et al.* (2011, 2016) desenvolveram um modelo matemático para calcular o *pick-up* de nitrogênio em enchimentos no início de sequenciais, considerando o mesmo controle cinético de Choh *et al.* (1983a, 1983b). Braga e Tavares (2018a) desenvolveram um modelo matemático analítico para prever o *pick-up* de hidrogênio durante os enchimentos, considerando os efeitos de carregamento e agitação na contaminação do aço. Os autores utilizaram um controle cinético misto com transferência de massa na fase gasosa e reação química. Singla *et al.* (2019) propuseram um modelo matemático para prever o *pick-up* de oxigênio no vazamento de aços, utilizando uma abordagem integrada de transferência de massa na fase gasosa e entranhamento de ar.

Em estudos complementares, Sasai e Mizukami (1996, 1998) cobriram vários tópicos que abordam a limpidez dos aços no distribuidor. Estes autores mostraram que a cinética de reoxidação em aços não acalmados é controlada por transferência de massa na fase gasosa. No caso de aços acalmados ao alumínio, Sasai e Mizukami mostraram que o controle cinético pode variar dependendo do estado da superfície do aço durante o fenômeno de reoxidação. Se a superfície do aço está em um estado agitado, o controle cinético é pela transferência de massa na fase gasosa. Entretanto, se a superfície do aço está em repouso, o controle cinético é limitado pela difusão de oxigênio através do filme de FeAl_2O_4 , formado na superfície do aço. Para aços sendo vazados, eles mostraram que a transferência de massa na fase gasosa ainda permanece válida, contudo, a reoxidação depende da superfície do aço na área agitada. Além disso, eles mostraram que quando coberto por pó de cobertura de distribuidor (PCD), a difusão de oxigênio (O_2) através da camada porosa controla a taxa de reoxidação. Na sequência, Sasai e Mizukami (2000) aplicaram o modelo semi-analítico para quantificar a reoxidação em um distribuidor industrial, tendo boa concordância com os dados industriais. De forma similar, estes autores desenvolveram e aplicaram com sucesso, um modelo semi-analítico para quantificar a reoxidação do aço no distribuidor devido ao uso de prática de aquecimento por tochas a plasma (SASAI; MUZIKAMI, 2011). Neste trabalho, estes autores desenvolveram uma nova expressão de coeficiente de transferência de massa para uma superfície de aço, onde há pressão de oxigênio aumentada devido ao arrasto promovido pelo *momentum* do jato de gás gerador de plasma.

Apesar dos esforços dos trabalhos acima mencionados, a literatura carece de um modelo compreensivo para a predição das curvas de contaminação dos aços por componentes do ar atmosférico. Ademais, não existe modelo para avaliar a influência de parâmetros operacionais

em distribuidores parcialmente inertizados, tomando em consideração a dinâmica de escoamento do equipamento. Portanto, neste trabalho, um modelo dinâmico foi desenvolvido empregando uma biblioteca de termodinâmica computacional e uma sub-rotina de transferência de calor visando prever o padrão de contaminação típico de um distribuidor industrial no início de um sequencial de lingotamento. Além disto, a contribuição de contaminação do entranhamento de ar devido ao uso de prática de aquecimento a plasma também foi implementada. A partir dos resultados do modelo, a extensão da contaminação promovidas em vários cenários operacionais, incluindo inertizações parciais do distribuidor, também puderam ser avaliados.

3.3. Modelo dinâmico

A. Estrutura do modelo e procedimento de cálculo

Este modelo foi desenvolvido baseado no distribuidor em formato de H apresentado nos trabalhos de Sasai e Mizukami (2000, 2011). Este distribuidor é compreendido por dois reservatórios principais, ligados por um canal de transferência como mostrado na Figura 3.1. No primeiro reservatório, o aço é vazado das panelas, enquanto no segundo reservatório o aço escoava por até duas válvulas submersas simultâneas, em moldes de lingotamento contínuo. Além disso, o aporte térmico no aço é realizado em câmaras de aquecimento (não mostradas na Figura 3.1 por uma questão de simplicidade), por tochas de plasma de argônio dispostas em cada lado daquele reservatório. A operação do equipamento consiste em duas etapas (SASAI; MIZUKAMI, 2000). A primeira é o enchimento com taxa de vazamento de 20 t/min, até a carga total do distribuidor atingir 40 toneladas. A segunda é a etapa de lingotamento, no qual a taxa de vazamento é reduzida até estabilizar em 8 t/min, na capacidade máxima de 55 toneladas. Este estado estacionário é atingido após 9 minutos do início do vazamento. Para a prática de aquecimento a plasma (SASAI; MIZUKAMI, 2011), as tochas são ligadas após 12,5 minutos do início do vazamento. O conjunto dos parâmetros experimentais adotados no modelo são resumidos na Tabela 3.1 e Tabela 3.2.

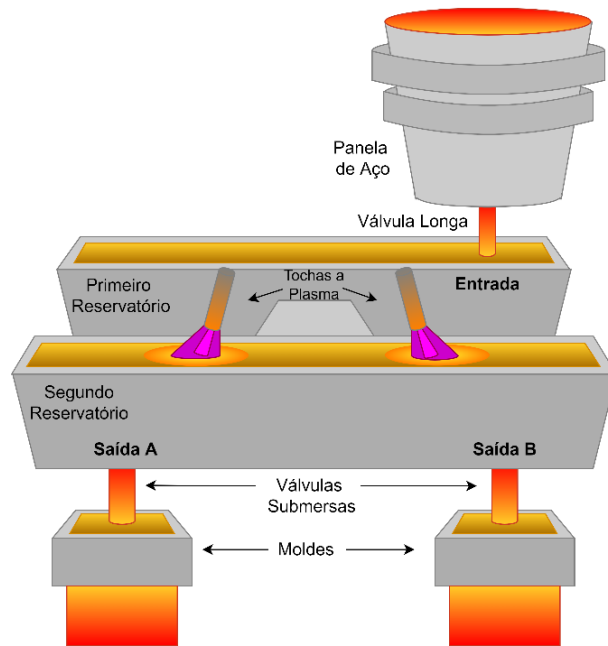


Figura 3.1 – Representação esquemática do distribuidor em formato de H com aquecimento do aço por tochas a plasma de argônio.

Para a avaliação do escoamento de aço dentro do distribuidor em formato de H (SASAI; MIZUKAMI, 2000), este trabalho usou o modelo de compartimentos de Braga e Tavares (2018b), o qual é uma interpretação analítica do modelo de Cho e Kim (2006). Aquele modelo leva em consideração o ajuste de um único parâmetro f , que é utilizado para caracterizar o escoamento de aço dentro dos distribuidores. Este parâmetro pode ser obtido por regressão não-linear usando uma planilha eletrônica. A partir dos dados de *pick-up* negativo de alumínio de duas corridas experimentais (Figura 5 do trabalho de Sasai e Mizukami (2000)), um valor médio de $f = 1$ foi considerado para o modelamento do presente trabalho. De acordo com Braga e Tavares (2018b), para este valor de f , o distribuidor pode ser fisicamente interpretado como um reator de tanque continuamente agitado (*continuous stirred tank reactor* - CSTR), com escoamento de curto-circuito nulo (*null by-pass*) (LEVENSPIEL, 1999).

Portanto, o distribuidor em formato de H foi modelado de acordo com a abordagem CSTR, como visto no lado esquerdo da Figura 3.2. Neste esquema de modelamento, o aço novo entra pela válvula longa e é instantaneamente misturado com o volume do aço do distribuidor sendo, na sequência, descarregado pela válvula submersa nos moldes de lingotamento contínuo. Para a representação da homogeneização do CSTR, este modelo usa uma operação unitária de equilíbrio do volume do aço (EQ1).

Para a cômputo da contaminação pelo ar, este modelo considera três formas de absorção de gases: A primeira pela superfície agitada de aço na entrada do primeiro reservatório, exceto pelas superfícies laterais do jato de aço descendente como sugerido por Sasai e Mizukami (2000). A segunda é pela superfície incidida pela tocha a plasma, dentro das câmaras de aquecimento do segundo reservatório. A última é através da camada de PCD, sob a superfície do aço, por todo o trajeto que o escoamento leva desde a entrada até a saída do equipamento. Além disso, como assume-se que a transferência de massa na fase líquida não representa uma restrição cinética à taxa de absorção (BRAGA; TAVARES, 2018a), uma vez que os gases são absorvidos nestas superfícies, eles são considerados como sendo instantaneamente incorporados no seio do aço em cada iteração do modelo. As equações cinéticas que foram utilizadas na descrição da absorção e na incorporação em cada superfície são apresentadas na seção 2.B.

Para o caso da contaminação atmosférica através do PCD, o modelo foi configurado de forma a somente permitir a absorção de oxigênio pela superfície de aço abaixo da camada. Esta abordagem de modelamento é explicada pela formação de um filme de FeAl_2O_4 na interface PCD/aço em aços acalmados ao alumínio (SASAI; MIZUKAMI, 1996, 1998). Sendo este filme uma barreira para a difusão de nitrogênio e hidrogênio no aço, a contaminação por estes gases foi ignorada nesta superfície.

Além da contaminação de oxigênio da atmosfera, o modelo também realiza o cômputo da incorporação devido a dissolução da areia de panela, que inevitavelmente cai dentro do distribuidor no início da etapa de enchimento. Baseado nos dados de *pick-up* de Si de Sasai e Mizukami (2000), foi deduzida que uma massa de 2,57 kg de SiO_2 era, efetivamente, incorporada no aço a partir desta fonte. Desta forma, foi implementado no modelo como uma dissolução constante nos primeiros dois minutos da etapa de enchimento.

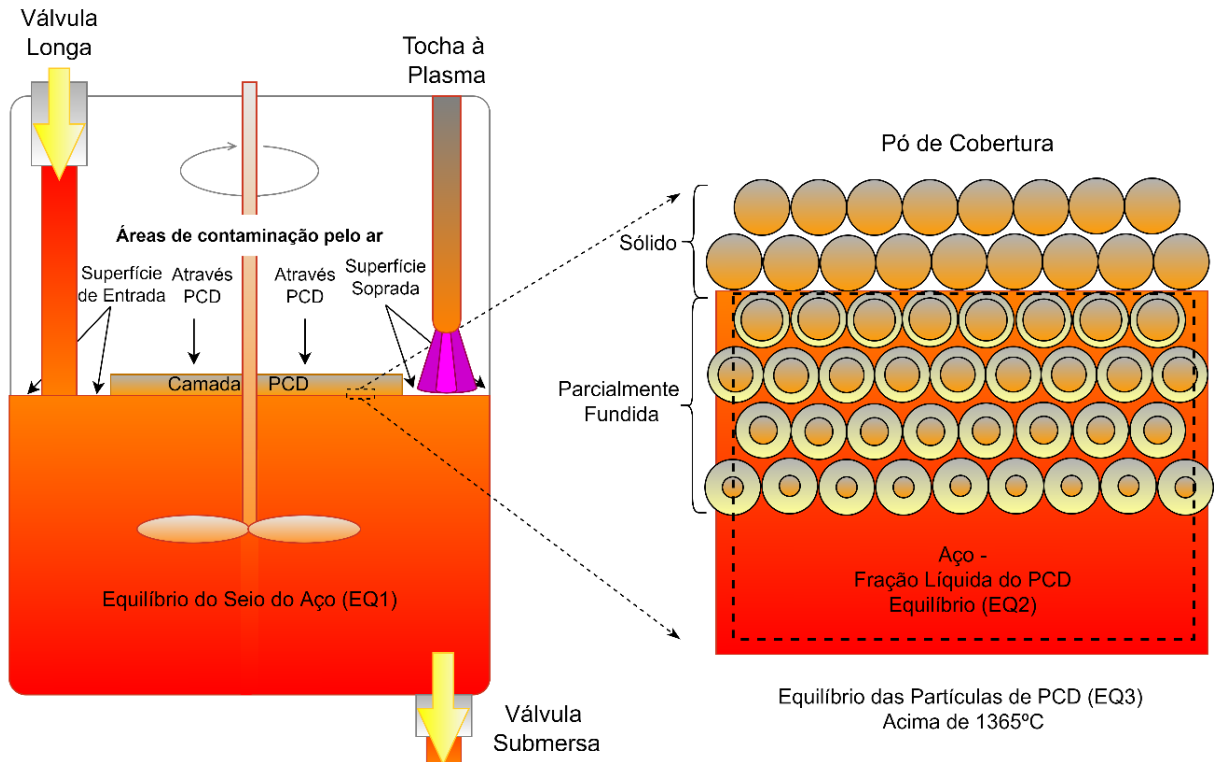
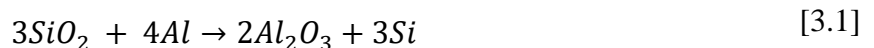


Figura 3.2 – Esquema de modelamento para o distribuidor em formato de H utilizando a abordagem CSTR.

Em seus experimentos industriais, Sasai e Mizukami (2000) utilizaram dois tipos de PCDs, um livre de SiO_2 e outro com 70% de SiO_2 (Tabela 3.2). Foi observado pelos autores que o PCD rico em SiO_2 produziu *pick-up* de acordo com a Eq. [3.1]. Uma análise prévia do comportamento de aquecimento deste pó no FactSage 8.0™ (Figura 3.3) mostra que o teor residual de CaO (1%) pode, idealmente, promover a formação de quantidade substancial de escória líquida a partir de 1365 °C (ponto de fusão), atingindo uma elevada quantidade de fase líquida na temperatura de operação, à 1570 °C. Apesar de existir restrições de ordem cinética para a formação de líquido com tal quantidade residual de CaO , é conhecido que reações do tipo aço/líquido são favorecidas cineticamente quando comparadas a reações do tipo aço/sólido. Desta forma, por simplificação, a fusão parcial e a reação do aço com a fase líquida foram utilizadas como os principais mecanismos para o *pick-up* de Si promovido pelo uso do PCD com 70% de SiO_2 .



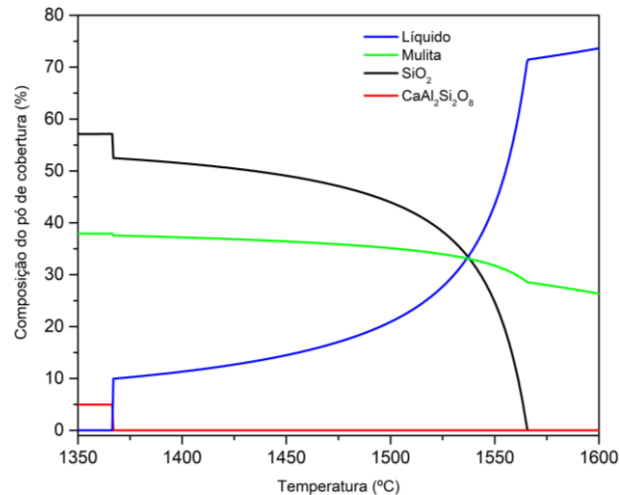


Figura 3.3 – Análise do comportamento de aquecimento do PCD com 70% de SiO₂ realizado no FactSage™ 8.0 (FToxid database).

Para endereçar a fusão do PCD, o modelo foi construído de forma a acoplar a uma rotina de transferência de calor auxiliar à rotina termodinâmica principal, com o intuito de realizar o cálculo simultâneo do gradiente térmico que se desenvolve na camada de PCD durante o processo que leva a sua fusão parcial (HU; CI; XIE, 2011; LU *et al.*, 2013). Assim, de forma modular à rotina de equilíbrios termodinâmicos, foi implementado o método dos volumes finitos (MVF) para condução unidimensional (*one-dimensional finite volume method 1D-FVM*) com mudança de fase, utilizando o método do calor específico equivalente das fases que constituem a camada de PCD (sólidos + ar) (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016; VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Para o cálculo do MVF, a camada de PCD foi discretizada em pequenas subcamadas. Uma vez iniciado o processo, o modelo considera que quando a primeira subcamada atinge a temperatura de fusão de 1365 °C (Figura 3.3), a fração líquida formada nesta subcamada está apta a reagir com uma camada de aço que se encontra abaixo do PCD. A fim de estimar a quantidade de fase líquida, uma operação unitária de equilíbrio (EQ3) é realizada dentro desta subcamada a nível granular. Na sequência, o modelo separa a fração líquida formada para reagir com a camada de aço. De forma acumulativa, cada subcamada subsequente que atinge a temperatura de transformação e começa a fundir, de acordo com os resultados da rotina dos MVF, tem a sua fração líquida colocada para se juntar com a fração líquida anterior que já está reagindo com o aço em cada iteração. Na próxima iteração, uma nova EQ3 é realizada para avaliar a quantidade de fração líquida das subcamadas combinadas e assim em diante. O

efeito acumulativo de massa procede até o fim da corrida, ou até mais nenhuma subcamada tomar parte na reação com o aço.

Ao mesmo tempo, uma segunda operação unitária de equilíbrio (EQ2) é configurada para proceder com a reação da fase líquida do PCD com o aço, em cada passo de tempo (lado direito da Figura 3.2). Para este equilíbrio, frações de massa de ambos os reagentes são calculados como sugerido por Kim *et al.* (2020). Para o aço do distribuidor, a fração em massa utilizada correspondente a uma camada de reação com espessura 2×10^{-4} m. Devido à alta viscosidade da fase líquida do PCD com 70% de SiO_2 , a fração em massa utilizada correspondente a uma camada com espessura 1×10^{-6} m, cerca de uma ordem de magnitude menor que aquela utilizada no trabalho de Kim *et al.* (2020). Uma vez que o EQ2 é calculado, a massa de aço contaminada resultante é colocada para reagir (homogeneizar) com o aço do seio do distribuidor em EQ1, produzindo o *pick-up* geral de silício em cada passo de tempo.

A Figura 3.4 mostra o fluxograma de decisões do modelo dinâmico. Em termos gerais, o programa começa carregando os bancos de dados da simulação e assinalando a condição inicial do distribuidor como vazio. Depois do início do vazamento, o modelo calcula a primeira homogeneização e avalia o perfil térmico da camada de PCD, que é considerada como sendo totalmente carregada e paralela à superfície do aço. A seguir, o enchimento do distribuidor procede-se e o modelo analisa o tempo de processo. Se o tempo (t) é menor que dois minutos, o modelo mantém a alta taxa de vazamento (20 t/min) e calcula a taxa de contaminação pelos gases na região da entrada e através do PCD (apenas oxigênio). Além disso, é calculado o *pick-up* de Si pela taxa de dissolução da areia de panela. Por outro lado, para tempos acima de dois minutos (etapa de lingotamento), o modelo reduz a taxa de vazamento e calcula a contaminação apenas através do PCD. Neste momento, é considerado que o nível do aço atinge a ponta da válvula longa, assim o efeito de agitação na superfície do banho metálico torna-se desprezível. Na sequência, o modelo calcula a massa de reação do PCD (70% SiO_2) e realiza as operações unitárias de equilíbrios termodinâmicos EQ3, EQ2 e EQ1. Em seguida, o passo de tempo é atualizado e o modelo repete os procedimentos até atingir 25 minutos e então a primeira corrida é finalizada. No caso do uso do aquecimento a plasma, o modelo também calcula o entranhamento de gases na superfície soprada após 12,5 minutos de vazamento, antes de proceder com os cálculos das operações unitárias de equilíbrio. O programa computacional do modelo dinâmico foi desenvolvido utilizando SimuSage™ Process Simulation Library 1.20.0 rodando como uma biblioteca auxiliar sobre o

Lazarus Free Pascal IDE 2.0.0. Os dados referentes as fases metalúrgicas e as suas espécies foram obtidas dos bancos de dados termoquímicos FactPS, FTmisc e FToxid do FactSage™ 8.0.

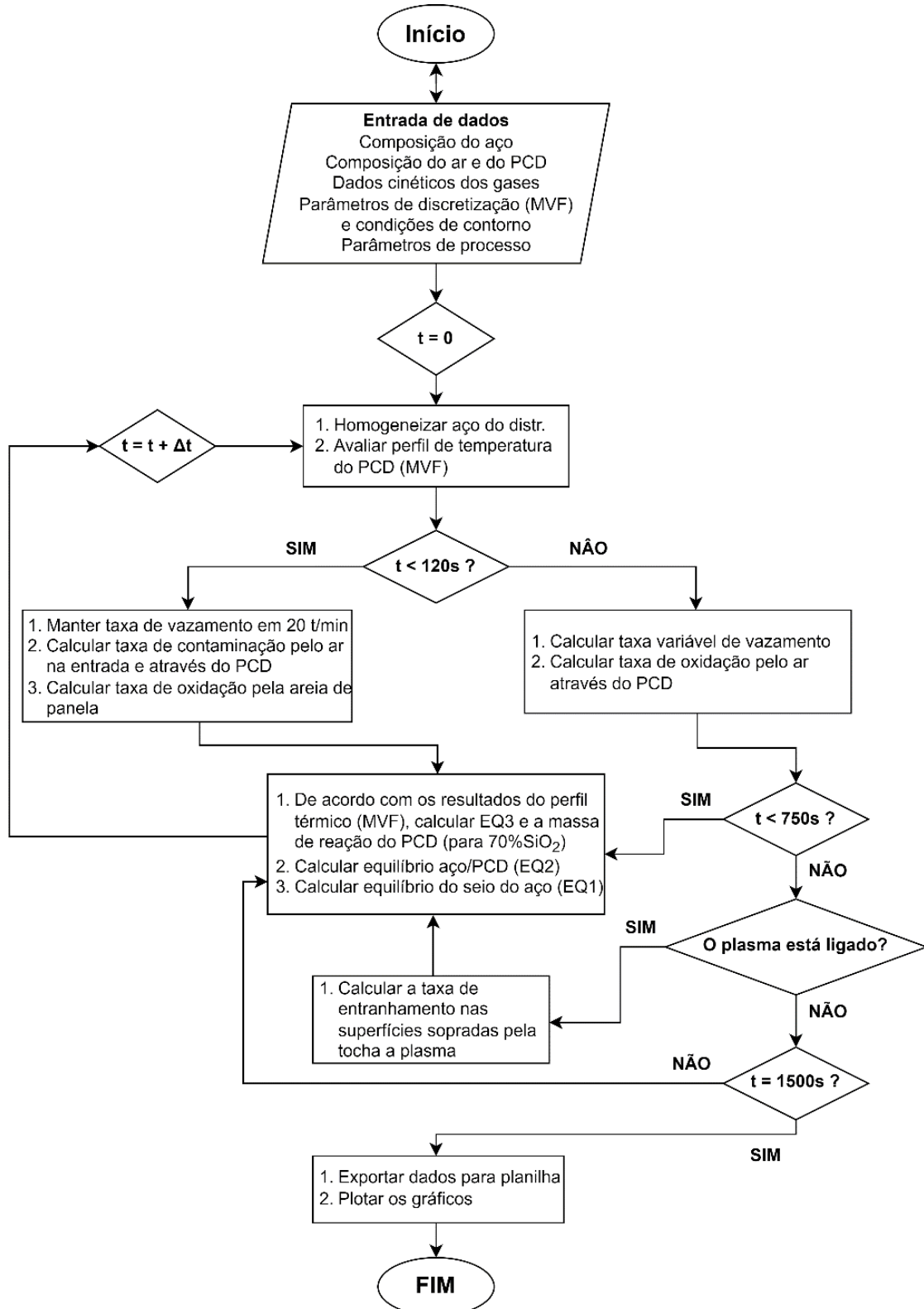


Figura 3.4 – Fluxograma de decisão do modelo dinâmico.

Tabela 3.1 – Parâmetros de modelamento obtidos dos trabalhos de Sasai e Mizukami (2000,2011).

Parâmetros do Modelo	Valor	Unidade
Capacidade de panela	270	t
Capacidade do distribuidor	55	t
Temperatura de lingotamento	1570	°C
Taxa de vazamento inicial	20,00	t/min
Taxa de vazamento estacionária	8,00	t/min
Tempo de vazamento de cada panela	25,00	min
Quantidade de PCD	0,30	t
Porosidade do PCD	0,83	-
Vazão volumétrica do gás gerador de plasma	2,30	Nm ³ /min
Diâmetro interno da tocha a plasma	0,044	m
Altura da tocha a plasma	0,35	m
Superfície aquecida pelo plasma	1,60	m ²
Capacidade da câmara de aquecimento	5,30	t
Vazão mássica de aço no interior da câmara	4,00	t/min

Tabela 3.2 – Composições do aço e do PCD (%) obtidos dos trabalhos de Sasai e Mizukami (2000).

Aço	C	Al	Si	Mn	N
acalmado	0,003	0,03	0,008	0,18	0,0017
Pó livre de SiO ₂	SiO₂	Al₂O₃	CaO	ZrO₂	FeO
	-	63	17	20	-
Pó com 70% SiO ₂	SiO₂	Al₂O₃	CaO	ZrO₂	FeO
	70	29	1	-	-

B. Modelos cinéticos para a absorção de gases atmosféricos

O foco do modelo dinâmico é avaliar a contaminação do aço por gases atmosféricos durante as etapas de enchimento/lingotamento e nas operações de aquecimento a plasma, devido ao entranhamento de gases pelo *momentum* do jato de argônio. A oxidação adicional ocasionada pelo uso de PCD com 70% de SiO₂ também é levada em consideração através de uma abordagem simplificada. Outras fontes de contaminação no período estacionário de operação, como reação com a massa ou blocos refratários, não são consideradas neste modelo.

O modelo foi desenvolvido de forma a considerar a contaminação do aço pelo O_2 e N_2 atmosféricos, bem como pela humidade (H_2O), para o caso da absorção de hidrogênio. Para o oxigênio, a taxa de absorção foi tomada como sendo controlada por transferência de massa na fase gasosa, como reportado pelos trabalhos exploratórios de Sasai e Mizukami (1996, 1998). Assim, as taxas de absorção dm_O/dt (kg/s) podem ser calculadas utilizando a Eq. [3.2] (BRAGA, 2015). No caso da absorção de oxigênio na região de entrada, o coeficiente de massa k_{O_2} é 4.18×10^{-2} m/s. Por outro lado, para a contaminação através do PCD, o valor do coeficiente é calculado utilizando a Eq. [3.3].

$$\frac{dm_O}{dt} = A_i k_{O_2} \frac{M_{O_2} P_{O_2}}{RT_{steel}} \quad [3.2]$$

$$k_{O_2} = \frac{D_{O_2} \varepsilon^{1,5}}{\delta} \quad [3.3]$$

onde A_i é a área interfacial aço/ar (m^2), k_{O_2} é o coeficiente de transferência de massa do O_2 na fase gasosa, M_{O_2} é a massa molar do O_2 (32×10^{-3} kg/mol), P_{O_2} é a pressão parcial do O_2 na atmosfera (0,2087 atm), R é a constante universal dos gases ideais ($8,20574 \times 10^{-5}$ atm.m³/mol.K), T_{steel} é a temperatura do aço (1843,15 K), D_{O_2} é a difusividade do O_2 no ar ($4,43 \times 10^{-5}$ m²/s), ε é a porosidade da camada de PCD (0,83) e δ é a espessura da camada de PCD (0,0572 m).

No caso da absorção de nitrogênio, Fruehan e Misra (2005) afirmam que para aços com elementos de liga tensoativos como, por exemplo, oxigênio e enxofre, a taxa de absorção de nitrogênio dm_N/dt (kg/s) é controlada pela reação química (TURKDOGAN, 2010). Entretanto, este trabalho adotou um controle cinético misto por transferência de massa na fase gasosa e reação química, sendo avaliados pelas Eqs. [3.4] a [3.12].

$$\frac{dm_N}{dt} = A_i k_{N_2}^\alpha \{P_{N_2} - (P_{N_2})_{eq}\} \quad [3.4]$$

$$k_{N_2}^\alpha = \frac{1}{\frac{1}{k_{N_2}^{RQ}} + \frac{RT_{steel}}{k_{N_2}^G}} \quad [3.5]$$

$$k_{N_2}^{RQ} = \frac{k_{N_2}^0}{1 + 260[\%O]_i + 130[\%S]_i} \quad [3.6]$$

$$\log k_{N_2}^0 = -\frac{6340}{T_{steel}} + 1,07 \quad [3.7]$$

$$\log K_{N_2} = -\frac{376}{T_{steel}} - 2,48 \quad [3.8]$$

$$(P_{N_2})_{eq} = \frac{[\%N]^2}{K_N/P} \quad [3.9]$$

$$k_{N_2}^G = k_{O_2}^G \sqrt{\frac{D_{N_2-Ar}}{D_{O_2-Ar}}} \quad [3.10]$$

$$D_{N_2-Ar} = 4,87863 \times 10^{-11} T_{steel}^{1,823} \quad [3.11]$$

$$D_{O_2-Ar} = 6,00870 \times 10^{-10} T_{steel}^{1,823} \quad [3.12]$$

onde $k_{N_2}^\alpha$ é a constante cinética aparente de absorção de nitrogênio ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$), P_{N_2} é a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera (0,7713 atm), $[P_{N_2}]_{eq}$ é a pressão parcial de equilíbrio do nitrogênio (atm), $k_{N_2}^{RQ}$ é a constante cinética para reação do aço com N_2 ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$), $k_{N_2}^0$ é a constante cinética de absorção de N_2 numa superfície livre de elementos tensoativos ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$), K_{N_2} é a constante de equilíbrio para a absorção de N_2 , $[\%N]$ é a porcentagem em peso de nitrogênio no aço, P é a pressão de referência no estado padrão (1 atm), $k_{N_2}^G$ é o coeficiente de transferência de massa do N_2 na fase gasosa (m/s), $k_{O_2}^G$ é o coeficiente de transferência de massa de O_2 na fase gasosa (m/s), D_{N_2-Ar} é a difusividade de N_2 no argônio (m^2/s), D_{O_2-Ar} é a difusividade de O_2 no argônio (m^2/s), $[\%O]_i$ and $[\%S]_i$ são, respectivamente, as porcentagens em peso de oxigênio e enxofre na interface ar/aço.

No trabalho original, Sasai e Mizukami (2000) consideraram o teor de 0,0459% de oxigênio em equilíbrio com o FeAl_2O_4 da superfície à 1570 °C. Para este trabalho, a partir de simulações prévias realizadas no FactSage™ 8.0, foi considerado que o valor apropriado para o oxigênio em equilíbrio é de 0,0878%, de acordo com a composição do aço descrita na Tabela 3.2.

Para a absorção de hidrogênio, a abordagem de Braga e Tavares (2018a) foi utilizada, a qual considera um controle cinético misto por transferência de massa na fase gasosa e reação química na superfície, onde a dissociação da molécula de H₂O é a etapa lenta do mecanismo. Portanto, o conjunto Eqs. [3.13] a [3.20] foi utilizado para avaliar a taxa de absorção de hidrogênio dm_H/dt (kg/s).

$$\frac{dm_H}{dt} = A_i k_H^\alpha \{ P_{H_2O} - (P_{H_2O})_{eq} \} \quad [3.13]$$

$$(P_{H_2O})_{eq} = \frac{P[\%O]_i [\%H]_i^2}{K_{H_2O}} \quad [3.14]$$

$$-1,9872 \ln K_{H_2O} = \frac{48714}{T_{Steel}} + 0,62 \quad [3.15]$$

$$k_H^\alpha = \frac{M_{H_2}}{\frac{1}{k_{H_2O}^{RQ}} + \frac{RT_{steel}}{k_{H_2O}^G}} \quad [3.16]$$

$$k_{H_2O}^{RQ} = \frac{32}{1 + C_O [\%O]_i} \quad [3.17]$$

$$\log C_O = \frac{11370}{T_{steel}} - 4,09 \quad [3.18]$$

$$k_{H_2O}^G = k_{O_2}^G \sqrt{\frac{D_{H_2O-Air}}{D_{O_2-Ar}}} \quad [3.19]$$

$$D_{H_2O-Air} = 2,700084 \times 10^{-11} T_{steel}^{2,334} \quad [3.20]$$

onde k_H^α é a constante cinética aparente da absorção de hidrogênio (kg/m².s.atm), P_{H_2O} é a pressão parcial de vapor de água na atmosfera (0,01 atm), $(P_{H_2O})_{eq}$ é a pressão parcial de equilíbrio de vapor de água (atm), $[\%H]_i$ é a porcentagem em massa de hidrogênio na interface aço/ar, K_{H_2O} é a constante de equilíbrio da absorção de vapor de água na superfície, M_{H_2} é a massa molar de H₂ (2x10⁻³ kg/mol), $k_{H_2O}^{RQ}$ é a constante cinética para a reação de vapor de água com o aço (mol/m².s.atm), $k_{H_2O}^G$ é o coeficiente de transferência de massa de vapor de água na fase gasosa (m/s), C_O é o coeficiente de absorção de oxigênio, D_{H_2O-Air} é a difusividade de vapor de água no ar (m²/s).

Sasai and Mizukami (2000) desenvolveram o termo A_i , que representa a área interfacial aço/ar utilizado nas Eqs. [3.2], [3.4] and [3.13], de forma a incorporar o efeito de agitação na superfície do aço devido ao jato de entrada da válvula longa, ignorando a absorção gasosa na superfície lateral do jato. Este trabalho utilizou as equações rearranjadas Eqs. [3.21] a [3.24], como sugerido por Braga e Tavares (2018a).

$$A_i = A_{stl} + A_{str} \left\{ \frac{26,7}{10^{1,8}} E^{0,45} - 1 \right\} \quad [3.21]$$

$$A_{str} = \frac{\pi}{4} d_{str}^2 \quad [3.22]$$

$$E = \frac{\dot{m}_{steel}}{A_{str}} \left\{ \frac{v_{steel}^2}{2} + gH_{shr} \right\} \quad [3.23]$$

$$v_{steel} = \frac{4}{\pi} \frac{\dot{m}_{steel}}{\rho_{steel} d_{shr}^2} \quad [3.24]$$

onde A_{stl} é a área interfacial em repouso do aço abaixo do PCD (9,64 m² no etapa de enchimento e 12,10 m² na etapa de lingotamento), A_{str} é a área interfacial agitada do aço (m²), d_{str} é o diâmetro da área agitada (0,75 m), E é a taxa de agitação do aço promovido pelo jato da válvula longa (W/m²), \dot{m}_{steel} é a taxa de vazamento da panela (kg/s), v_{ls} é a velocidade do aço ao final da válvula longa (m/s), g é a aceleração da gravidade (9,81 m/s²), H_{shr} é a altura média do jato de aço da válvula longa (0,55 m), ρ_{steel} é a densidade do aço (7000 kg/m³) e d_{shr} é o diâmetro interno da válvula longa (0,09 m).

Para o entranhamento dos gases da atmosfera devido a prática de aquecimento, Sasai e Mizukami (2011) desenvolveram uma equação semi-analítica Eq. [3.25] para calcular a pressão parcial de gás P_{jet} sobre a superfície do aço, em configurações típicas de bicos de saída de gases e parâmetros de práticas de aquecimento. Além disso, eles propuseram uma nova expressão para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase gasosa k_{jet} nestas condições, como visto na Eq. [3.26]. Portanto, para o cômputo da contaminação devido ao aquecimento a plasma, este modelo usa as Eqs. [3.25] e [3.26], em conjunto com as equações acima mencionadas para avaliar a contaminação por todos os gases.

$$P_{jet} = P_{air} \left(1 - \frac{d_{noz}}{(\beta H_{noz})} \right) \quad [3.25]$$

$$k_{jet} = \frac{1,62 \sqrt{(\gamma D_{O_2-Ar} v_{jet} d_{noz})}}{R_{heat}} \quad [3.26]$$

onde P_{air} é a pressão parcial do gás na atmosfera (0,2087 atm para O₂ ou 0,7713 atm para N₂), d_{noz} é o diâmetro interno do bico da tocha (0,044 m), β é uma constante experimental (0,16), H_{noz} é a altura do bico da tocha ao ponto focal de impacto (0,35 m), γ é a razão entre os valores médio e máximos da vazão volumétrica do jato de gás radial a uma distância R (0,495), v_{jet} é a velocidade do jato de gás na saída do bico da tocha e R_{heat} é o raio da superfície aquecida pela tocha a plasma (0,71 m).

C. Cálculo do aquecimento e fusão do PCD

Devido as dimensões da camada de PCD, optou-se por modelar pela abordagem da transferência de calor unidimensional através de uma placa infinita (Eq. [27]), sujeita a condição inicial isotérmica e a dupla condição de contorno convectiva, tanto no lado do aço ($x = 0$), quanto no lado do ar ($x = \delta$), como visto nas Eqs. [3.28] a [3.30]. Os grânulos do PCD foram considerados perfeitamente esféricos, homogêneos, randomicamente dispersos.

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad [3.27]$$

$$T(x) = T_i; \quad 0 \leq x \leq \delta; \quad t = 0 \quad [3.28]$$

$$-k(T) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = h_{steel} [T_{steel} - T(x)] \quad [3.29]$$

$$-k(T) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = h_{air} [T(x) - T_{air}] \quad [3.30]$$

onde $(\rho C_p)_{eff}$ é a capacidade térmica volumétrica efetiva (J/m³.°C), k_{eff} é o coeficiente de transferência de calor efetivo (W/m.°C), T é a temperatura (°C), t é o tempo (s), x é a posição na camada (m), T_i é a temperatura inicial (25 °C), δ é a espessura da camada de PCD (0,0572 m), h_{steel} é o coeficiente de transferência de calor convectivo do aço (370 W/m².°C), h_{air} é o

coeficiente de transferência de calor convectivo do ar ($0,4 \text{ W/m}^2\cdot\text{°C}$) e T_{air} é a temperatura atmosférica (25 °C).

Sendo a camada de PCD um meio poroso que sofre mudança de fase durante o aquecimento (Figura 3.3), o modelo avalia $(\rho C_p)_{eff}$ e k_{eff} das fases condensadas (líquido e sólido) e da fase gasosa (ar) de acordo com a teoria da média efetiva (*effective medium theory* - EMT) (DONG; MCCARTNEY; LU, 2015; LANDAUER, 1952), como visto nas Eqs. [3.31] e [3.32]. Foi considerado que quando cada subcamada discretizada começa a fundir, a porosidade se fecha pela presença de fase líquida e a camada de PCD sofre ligeiro encolhimento, necessitando de ser novamente rediscretizada para manter a acurácia de malha nos cálculos do MVF. As propriedades do PCD e do ar foram estimadas usando os bancos de dados FactPS/FToxid e o módulo de viscosidade do FactSage 8.0™, além do modelo de condutividade térmica derivado de Riboud, que pode ser encontrado na literatura (MILLS; YUAN; JONES, 2011).

$$\varepsilon \frac{[(\rho C_p)_{air} - (\rho C_p)_{eff}]}{[(\rho C_p)_{air} + 2(\rho C_p)_{eff}]} + (1 - \varepsilon) \frac{[(\rho C_p)_{cond} - (\rho C_p)_{eff}]}{[(\rho C_p)_{cond} + 2(\rho C_p)_{eff}]} = 0 \quad [3.31]$$

$$\varepsilon \frac{[k_{air} - k_{eff}]}{[k_{air} + 2k_{eff}]} + (1 - \varepsilon) \frac{[k_{cond} - k_{eff}]}{[k_{cond} + 2k_{eff}]} = 0 \quad [3.32]$$

onde ε é a porosidade do PCD, $(\rho C_p)_{air}$ é a capacidade térmica volumétrica do ar ($\text{J/m}^3\cdot\text{°C}$), $(\rho C_p)_{cond}$ é a capacidade térmica volumétrica das fases condensadas ($\text{J/m}^3\cdot\text{°C}$), k_{air} é o coeficiente de transferência de calor por condução do ar ($\text{W/m}\cdot\text{°C}$) e k_{cond} é o coeficiente de transferência de calor das fases condensadas ($\text{W/m}\cdot\text{°C}$).

O conjunto de equações Eqs. [27] a [32] foram resolvidos utilizando o esquema totalmente implícito do MVF (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016; VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007), implementado dentro da rotina de termodinâmica principal do modelo (Figura 3.4). A camada de PCD foi discretizada numa malha estruturada e homogênea, com espessura de nó de $1 \times 10^{-4} \text{ m}$. O erro adotado como critério de convergência para o esquema de interação implícito foi de 1×10^{-10} .

3.4. Resultados

A. Validação do modelo e discussão

No seu trabalho, Sasai e Mizukami (2000) realizaram três corridas experimentais, as quais são brevemente descritas abaixo, e os resultados são resumidos na Tabela 3.2. Na primeira corrida, eles realizaram dois lingotamentos simultâneos pelas saídas A e B do segundo reservatório (Figura 3.1). Para este caso, os autores tentaram ajustar a prática de lingotamento de forma a prover a mesma vazão mássica de aço em cada molde, visando manter a simetria de fluxo no segundo reservatório. Na segunda corrida, houve apenas lingotamento na saída A, ainda utilizando o PCD livre de SiO₂. A terceira corrida foi uma variação da anterior, desta vez utilizando o PCD com 70% de SiO₂. Para todas as corridas, Sasai e Mizukami utilizaram os parâmetros de processos listados na Tabela 3.1. Como parte do procedimento inicial, o distribuidor em formato de H foi pré-aquecido para evitar a contaminação pela umidade dos refratários novos, entretanto não foi inertizado. O procedimento de amostragem foi feito nas regiões de entrada e saída (simultaneamente em A e B no caso da primeira corrida), como visto na Figura 3.1. Os pontos experimentais foram obtidos pela variação da composição do aço (*pick-up*) entre as saídas e a entrada, para cada tempo de amostragem.

A Figura 3.5 retrata a comparação entre as predições de *pick-up* do modelo dinâmico e dos pontos experimentais de Sasai e Mizukami (2000). Para todas as curvas, pode ser visto dois comportamentos distintos. O primeiro é uma mudança abrupta na composição do aço na etapa de enchimento, majoritariamente devido a absorção de ar atmosférico na região de entrada. Este efeito é impulsionado pela área interfacial aço/ar aumentada (Eq. [3.21]), devido à alta taxa de agitação (Eq. [3.23]) do aço do distribuidor pelo *momentum* do jato incidente, que também afasta o PCD desta superfície. Na sequência, a absorção estabiliza, e o *pick-up* de contaminação forma um platô, permanecendo constante até o nível do aço alcançar a ponta da válvula longa, aos 2 minutos de vazamento (final da etapa de enchimento). A seguir, o efeito da agitação é cessado e a absorção de ar na região de entrada permanece por um pequeno tempo até o PCD recobrir a superfície do aço descoberta. O segundo comportamento ocorre quando a etapa de lingotamento começa, e é caracterizada pela diluição da contaminação do aço do distribuidor devido ao aço novo que chega da panela. O aspecto das curvas de *pick-up* de diluição é do tipo decaimento exponencial, padrão esperado uma vez que a abordagem de

modelamento para o distribuidor em formato de H foi CSTR ($f = 1$) (BRAGA; TAVARES, 2018b; LEVENSPIEL, 1999).

A Figura 3.5(a) mostra o *pick-up* negativo de alumínio (consumo) durante o tempo de vazamento da primeira corrida. No final da etapa de enchimento, o pico de consumo de 160,81 ppm é causado pela oxidação com o oxigênio atmosférico e, em menor quantidade, pela reação com a areia de panela, segundo a Eq. [3.1]. Na etapa de lingotamento, o consumo de Al continua, mas em fator reduzido, pois a quantidade de oxigênio que infiltra através do PCD é cerca de uma ordem de grandeza menor que aquele da etapa de enchimento. Contudo, se o PCD com 70% de SiO₂ for utilizado, existe também o consumo relativo à reação com o fundo da camada, aumentando assim o *pick-up* negativo no regime estacionário de operação, como pode ser visto comparando os diferentes níveis da curva sólida (16,76 ppm) e tracejada (31,20 ppm) na Figura 3.5(a). De forma geral, uma boa concordância é encontrada entre a predição do modelo dinâmico e os dados experimentais de *pick-up*.

Considerando que o consumo de Al é relacionado com a formação de inclusões de Al₂O₃, que rapidamente nucleiam e crescem em aços acalmados ao alumínio (VAN ENDE *et al.*, 2013; ZHANG; LEE, 2004), o *pick-up* de oxigênio total (145,46 ppm) é correlacionado com aquele do Al, sendo exibido na Figura 3.6(a). Neste ponto, o modelo retorna 3,30 ppm de oxigênio dissolvido. Infelizmente, Sasai e Mizukami (2000) não procederam com medidas de *pick-up* de oxigênio total, tampouco com a densidade de inclusões nas saídas do distribuidor, mas a literatura reporta que os valores de *pick-ups* de oxigênio se encontram numa faixa entre 20 e 50 ppm para alguns distribuidores não inertizados (BANNENBERG, 1995; BANNENBERG; HARSTE, 1993; LACHMUND; XIE, 2003).

Esta discrepância é esperada uma vez que o modelo dinâmico não leva em consideração a flotação de inclusões durante o tempo de residência dentro do distribuidor. Além disso, considerando o alto potencial químico para a nucleação de novas inclusões, devido a contaminação atmosférica massiva na etapa de enchimento, e as condições de alta turbulência que são encontradas na região de entrada (ODENTHAL; BÖILING; PFEIFER, 2003), modificações nos padrões das inclusões são esperadas. O modelo matemático desenvolvido por Lei *et al.* (2010) mostra que, nestas condições, o diâmetro máximo e a densidade máxima de inclusões de Al₂O₃ são reduzidas devido ao aumento da chance de colisão, aglutinação e flotação de maiores macro-inclusões. Desta forma, as frações da distribuição com os maiores

tamanhos flutam rapidamente no primeiro reservatório do distribuidor em formato de H. As inclusões menores remanescentes, que compõem a maior parte da distribuição de inclusões, não têm tamanho suficiente para flotar (Ramos *et al.*, 2021) e conseqüentemente são carregadas no campo de escoamento para o veio de lingotamento.

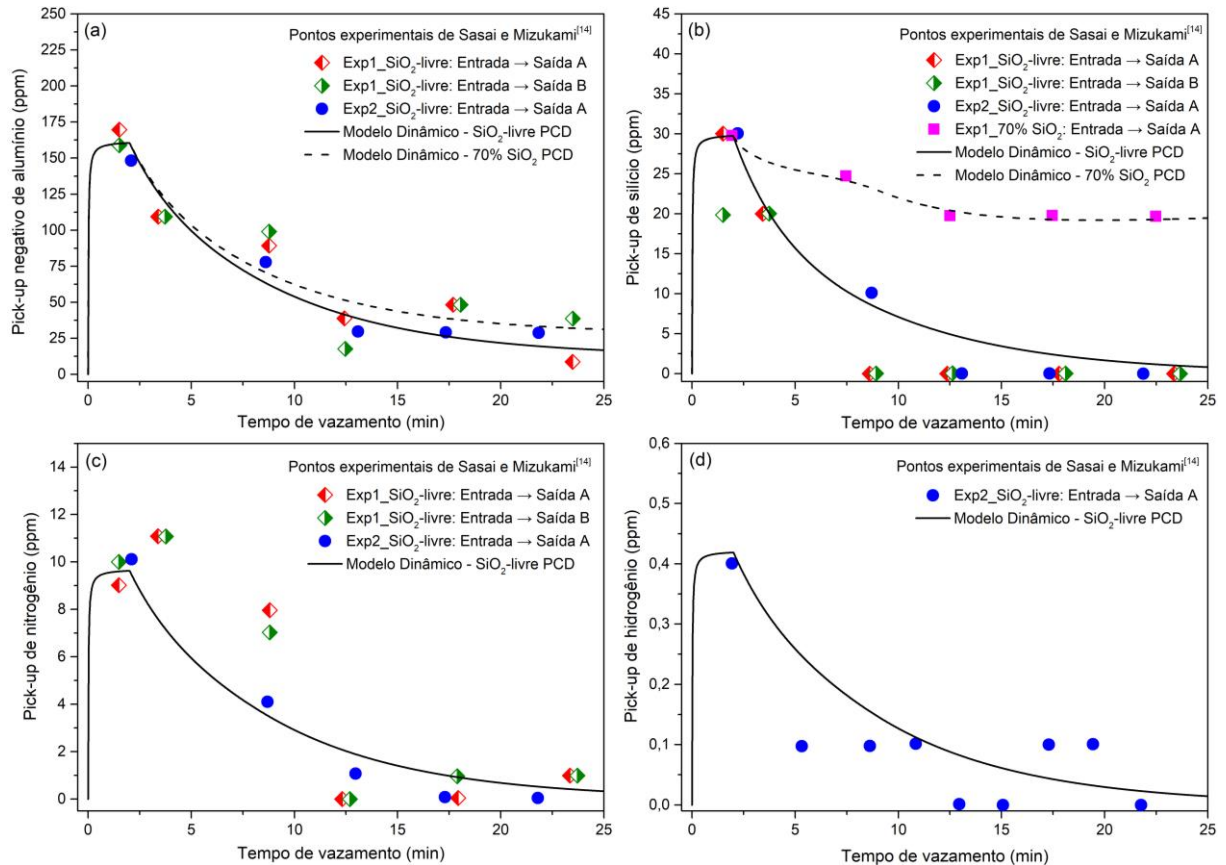


Figura 3.5 – Comparação entre os dados experimentais industriais de Sasai e Mizukami (2000) e as previsões do modelo dinâmico para os *pick-ups* de (a) alumínio, (b) silício, (c) nitrogênio e (d) hidrogênio, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

A Figura 3.5(b) apresenta a previsão do modelo dinâmico para o *pick-up* de silício. Na etapa de enchimento, o *pick-up* (29,79 ppm) é basicamente devido a redução da areia de panela com o alumínio dissolvido no banho. A partir deste ponto, os comportamentos são bem diferentes. No caso do uso do PCD livre de SiO₂, não existe outra fonte de contaminação de silício para o aço do distribuidor, então a curva de dissolução é acentuada, atingindo zero ao final do tempo de vazamento. Entretanto, se o PCD com 70% de SiO₂ é utilizado, a curva de *pick-up* exibe uma pequena queda e então estabiliza-se em um nível de contaminação constante de 19,44 ppm de Si até o final da primeira corrida. Em geral o modelo dinâmico reproduz bem ambas as situações. Algum desvio entre a previsão e os pontos industriais é encontrado para o Exp1, no qual é notado que o primeiro ponto experimental difere em ambas as saídas, sugerindo

uma heterogeneidade de composição e um caminho preferencial cruzado para o aço entre os dois reservatórios na etapa de enchimento. Ainda, pode ser inferido uma abrupta diminuição experimental do *pick-up* quando comparado ao Exp2, possivelmente indicando o desenvolvimento de um tipo diferente de escoamento para a primeira corrida.

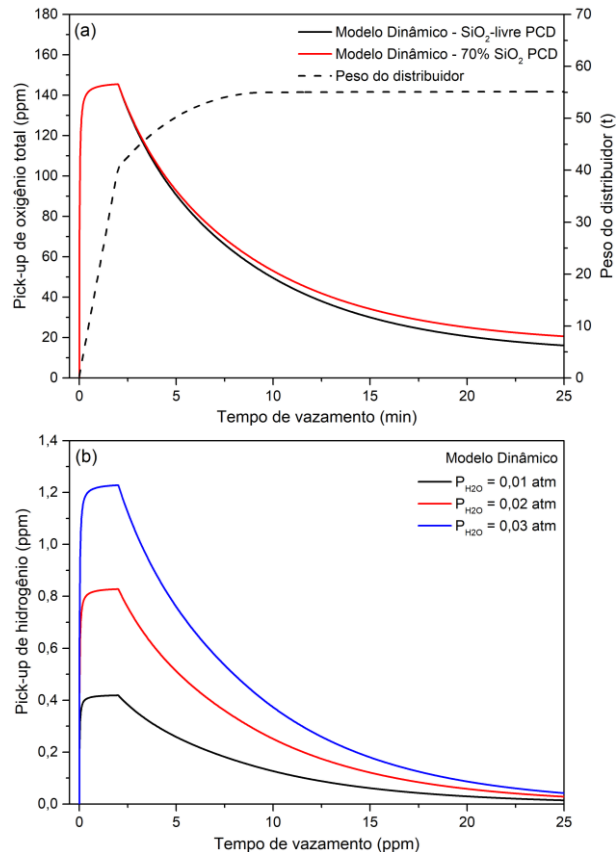


Figura 3.6 – Predições do modelo dinâmico para os *pick-ups* de (a) oxigênio total e (b) hidrogênio, onde é avaliada a influência das pressões parciais de vapor de água atmosférico, para uma primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

Por outro lado, no caso do pó de cobertura com 70% de SiO₂, a reação com o aço com a porção inferior da camada de PCD promove a contaminação do aço do distribuidor por todo o tempo de vazamento da primeira corrida. A Figura 3.7(a) mostra o perfil de temperatura calculado para o PCD ao final da primeira corrida. Apesar do trabalho de Sasai e Mizukami (2000) não apresentar nenhuma medição experimental, este perfil de temperatura segue, de forma similar, a tendência de perfis de coberturas em estudos específicos publicadas na literatura (HE *et al.*, 2017; HE; XIE, 2018). A curva do perfil de temperatura exhibe duas tendências. A primeira é o segmento de zero até 0,0092 m de espessura, indicando a fusão parcial do fundo da camada, que corresponde a uma massa de 47,481 kg para toda a superfície do distribuidor. A segunda começa a partir da mudança de inclinação neste ponto e exhibe uma

queda mais acentuada, indicando uma propriedade mais isolante, da estrutura não modificada de leito poroso (ar + grânulos) para o resto da camada.

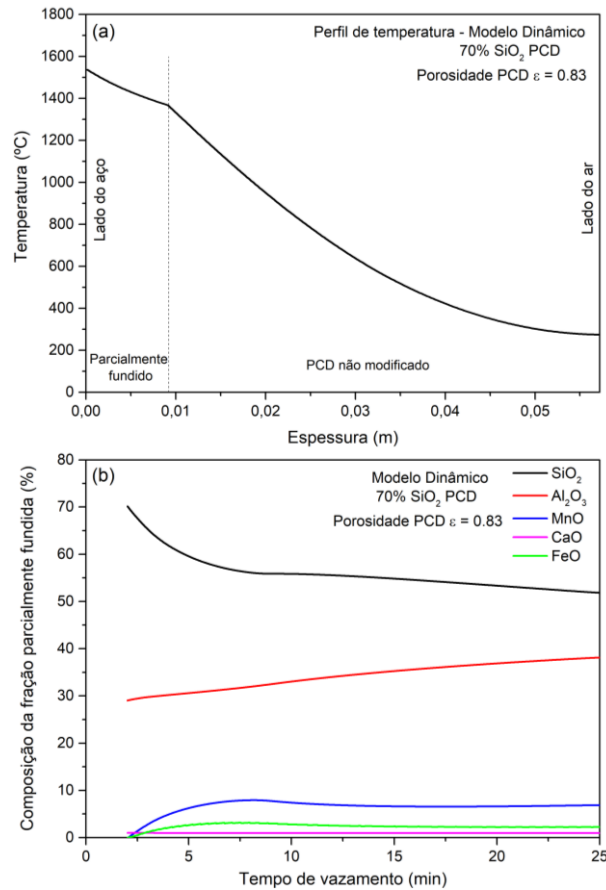


Figura 3.7 – Predições do modelo dinâmico do (a) perfil de temperatura e (b) evolução da composição do PCD com 70% de SiO₂, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

Como consequência da reação com o aço do distribuidor, a fração parcialmente fundida da camada sofre mudança de composição química, como visto na Figura 3.7(b). A porcentagem de SiO₂ decresce de 70,00% para 51,82% e a quantidade de Al₂O₃ aumenta de 29,00% para 38,12% através da Eq. [3.1]. Ainda, a redução do SiO₂ pelo Mn ocorre segundo a Eq. [33], aumentando o MnO de zero para 6,85%. As porcentagens de FeO e CaO são alteradas para 2,24% e 0,97%, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Kim *et al.* (2020), onde foi verificado que quando escórias do tipo cálcio-aluminatos tem aumento da atividade de SiO₂, pelo uso de cinza de casca de arroz, existe a ocorrência da reoxidação do aço do distribuidor e a formação de inclusões não-metálicas, principalmente Al₂O₃. De fato, é interessante notar que a estrutura parcialmente fundida do PCD se comporta como um sistema de duplo recobrimento, como estudado por Kim *et al.* (2017, 2020). Uma vez que a fase líquida começa a empobrecer em SiO₂ e a fase sólida da estrutura parcialmente fundida é

modificada em direção a formação de mulita, o alto potencial para a dissolução do pó não modificado na fase líquida (FEICHTINGER *et al.*, 2014), em cada equilíbrio termodinâmico (iterações), tende a se comportar como *buffer*, fornecendo SiO₂ em quantidade suficiente para manter a contaminação em silício constante até o final da primeira corrida.



As predições dos *pick-ups* de nitrogênio e hidrogênio são mostradas nas Figura 3.5(c) e Figura 3.5(d), respectivamente. Para ambos os casos, a absorção do ar atmosférico procede somente na etapa de enchimento, em seguida a contaminação é diluída pelo aço novo da panela, atingindo praticamente a nulidade ao final da primeira corrida. No caso do *pick-up* de nitrogênio, o modelo dinâmico realiza boa predição para o Exp2 (9,62 ppm no final da etapa de enchimento). Entretanto, o modelo não reproduz adequadamente os pontos experimentais (em 3,39 e 8,80 minutos) na primeira parte do Exp1. Pode ser inferido destes dois pontos que a contaminação experimental continuou para além do final da etapa de enchimento (2 minutos), atingindo um nível mais elevado antes de começar a diminuir.

A causa para esta má previsão pode estar relacionada com a característica de escoamento do Exp1, desenvolvida logo após o início da etapa de lingotamento. A aplicação do modelo de Braga e Tavares (2018b) sobre os dados do Exp1 retornou valores $f = 0,946$ para Exp1/Saída A e $f = 0,982$ para Exp1/Saída B, ambos valores representando um sistema ideal de escoamento consistindo por um reator de tanque de mistura perfeita (CSTR) em paralelo com um escoamento em curto-circuito (tempo de residência nulo). Na prática, isto pode indicar que a abertura simultânea de dois veios de lingotamento pode provocar uma rápida queda no nível de aço do distribuidor, quando a taxa de vazamento é reduzida. Isto causaria uma exposição da região de entrada para o ar atmosférico, quando ainda estivesse sob agitação do jato de aço de entrada, levando a uma contaminação adicional enquanto o distribuidor não atingisse o nível de trabalho, onde seria novamente protegido pelo PCD.

Os pontos experimentais de *pick-up* de hidrogênio (Figura 3.5(d)) foram razoavelmente representados pela predição do modelo dinâmico, atingindo um valor de pico de 0,42 ppm no final da etapa de enchimento. Pode ser notada uma oscilação dos pontos experimentais entre 0 e 0,1 ppm, provavelmente devido a variabilidade do procedimento de amostragem ou

limitação da análise química. É importante ressaltar que a pressão parcial de H₂O utilizada para esta simulação foi 0,01 atm, sendo este parâmetro altamente dependente das condições atmosféricas climáticas da região industrial. Para exemplificar este efeito, a Figura 3.6(b) mostra também as predições utilizando as pressões parciais de 0,02 e 0,03 atm, correspondendo a climas mais quentes e úmidos (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998). Em seu trabalho, Braga e Tavares (2018a) consideraram uma pressão parcial de 0,03 atm e concluíram que a contribuição atmosférica é de cerca de 40% do total da contaminação por hidrogênio, enquanto o resto provavelmente deve vir da umidade dos revestimentos refratários ou da areia de panela. Para este trabalho, foi assumido que estas contribuições podem ser descartadas, devido ao cuidado inicial tomado por aqueles autores em eliminar a influência da humidade dos testes experimentais (SASAI; MIZUKAMI, 2000).

B. Prática de aquecimento a plasma

A prática de aquecimento a plasma no distribuidor visa controlar o superaquecimento do aço de forma mais baixa e estável possível ao final das corridas (KIMURA *et al.*, 1994; OKUMURA, 1994), visando melhorar a produção de estruturas de solidificação controladas, com maiores frações de grãos equiaxiais ao invés de grãos colunares (BARRETO; MEZA; MORALES, 1996; BARRON-MEZA; BARRETO-SANDOVAL; MORALES, 2000). Neste modelo, a prática de aquecimento a plasma foi simulada a partir de 12,5 minutos do início do vazamento da panela. Comparando os resultados, como visto na Tabela 3.3, o modelo dinâmico foi capaz de prever a variação de *pick-up* no final da corrida, antes e depois de utilizar a prática de aquecimento, com boa concordância com os resultados do trabalho de Sasai e Mizukami (2011). Neste sentido, a Figura 3.8 mostra os padrões de contaminação provocados pelos entranhamentos dos gases atmosféricos, induzido pela prática de aquecimento a plasma.

Tabela 3.3 – Comparação da variação do *pick-up* do aço, antes e depois do aquecimento a plasma, entre o modelo dinâmico e os dados experimentais de Sasai e Mizukami (2011).

Varição de <i>pick-up</i> (ppm)	O.T.	Al	Si	N
Dados experimentais	26,70	30,00	0	9,00*
Predição do Modelo Dinâmico	25,71	28,69	0	12,92

*Medido no molde.

Para a contaminação de oxigênio, o entranhamento promovido pelo jato de plasma foi apenas capaz de manter um nível constante de contaminação ao final da etapa de lingotamento, tão logo o aquecimento a plasma é aplicado sobre o aço. Devido a suposição de que a completa formação de novas inclusões é atingida ao final de cada iteração, considerando o tempo de residência do aço de 1,33 minutos dentro da câmara de aquecimento antes da descarga nos moldes de lingotamento (SASAI; MIZUKAMI, 2011), tão logo o oxigênio é incorporado ao aço, o alumínio dissolvido é consumido para a formação de Al_2O_3 , promovendo o *pick-up* negativo de alumínio. Assim, como estes valores de *pick-ups* estão acoplados pela formação das inclusões, o *pick-up* negativo de alumínio segue a mesma tendência daquela curva vista na Figura 3.8(a).

No caso da absorção de nitrogênio e hidrogênio (Figura 3.8(b) and Figura 3.8(c)), os valores de *pick-up* continuam aumento até o final da corrida, atingindo 13,24 ppm e 0,53 ppm, respectivamente. É interessante notar que estas curvas de contaminações tem inclinação menos acentuada do que aquelas da etapa de enchimento. Apesar do plasma promover uma pressão parcial mais elevada dos componentes do ar sobre a superfície do aço, a ausência da superfície reacional aumentada, como no caso da etapa de enchimento, torna a taxa de absorção de gases consideravelmente mais lenta na prática de aquecimento.

Uma diferença do modelamento na prática de aquecimento é que devido à alta velocidade do gás sobre a superfície do aço, o *momentum* do jato tende a varrer instantaneamente o Al_2O_3 inicialmente formado na região de entranhamento de gás na superfície do aço. Como consequência, ao invés de utilizar o valor de equilíbrio de oxigênio de 0,0878% nas Eqs [3.6] e [3.17], como feito no caso do enchimento, o teor geral de oxigênio no distribuidor foi utilizado em cada passo de tempo para o aquecimento a plasma, alcançando bons resultados como verificados na Tabela 3.3.

Outra diferença é a temperatura utilizada nas Eqs [3.5], [3.11], [3.12], [3.16] e [3.20], as quais estão relacionadas com a transferência de massa na fase gasosa. Uma vez que este meio gasoso é plasma térmico, uma mudança é requerida para levar em consideração a as altas temperaturas deste meio físico. Portanto, a simulação adotou o valor médio de temperaturas no intervalo entre 1800°C e 2000°C, que foi estimado para medições deste tipo de plasma nas proximidades dos refratários do distribuidor (SASAI; MIZUKAMI, 2011).

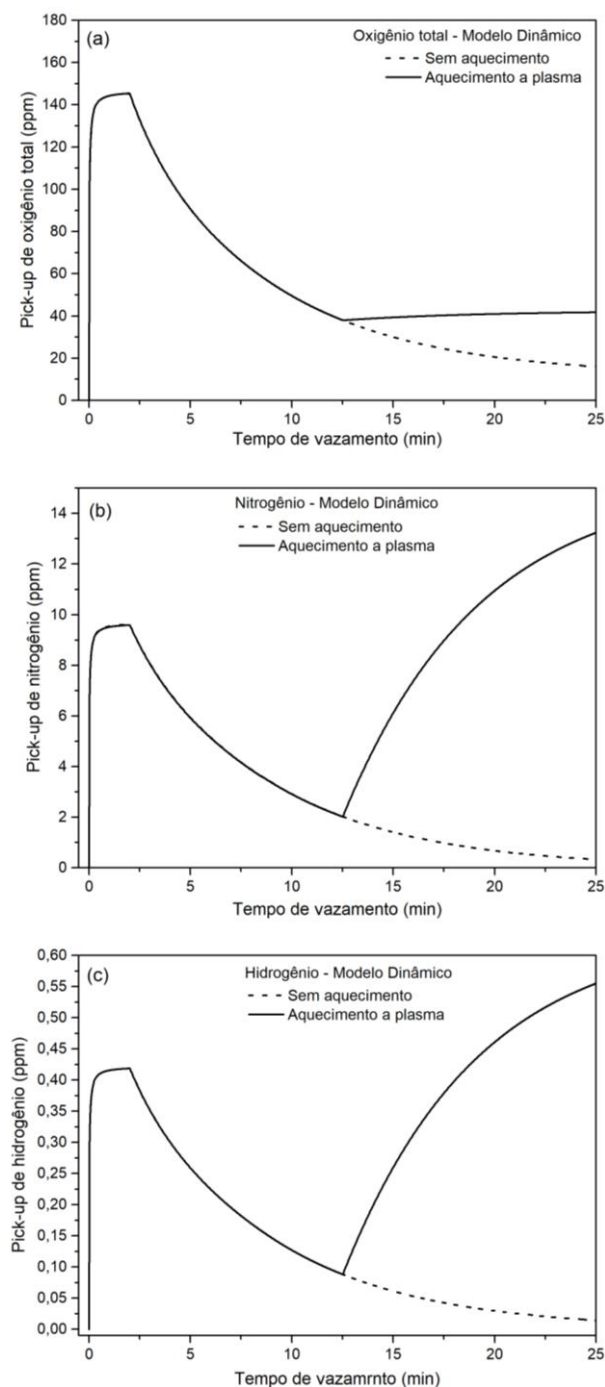


Figura 3.8 – Predições do modelo dinâmico para os *pick-ups* de (a) oxigênio total, (b) nitrogênio e (c) hidrogênio para uma primeira corrida de um sequencial de lingotamento, quando aquecida por tocha a plasma.

C. Influência dos parâmetros de processo e inertização de partida na contaminação gasosa do aço do distribuidor

O superaquecimento do aço é um parâmetro chave nos processos de lingotamento contínuo para a obtenção de características desejáveis e para a minimização de problemas operacionais (CHOUDHARY *et al.*, 2017). Em distribuidores sem aparato de aquecimento, a temperatura

da panela precisa ser previamente ajustada de forma a compensar a queda excessiva de temperatura do distribuidor no final das corridas. Neste sentido, a Figura 3.9 mostra a influência de uma variação de ± 25 °C do superaquecimento do aço no *pick-up* dos gases durante o tempo de vazamento da panela. Pode ser notado que o pico de *pick-up* de nitrogênio (Figura 3.9(b)) apresenta considerável alteração durante a variação do superaquecimento, variando de 8,61 ppm em 1545 °C até 10,66 ppm em 1595 °C. Por outro lado, os *pick-ups* de oxigênio total e hidrogênio são muito pouco afetados pela variação do superaquecimento, Figura 3.9(a) e Figura 3.9(c), respectivamente. Apesar do fato da absorção de nitrogênio foi modelada assumindo o mesmo mecanismo cinético da absorção de hidrogênio, a constante de reação da Eq. [3.6] é mais sensível a variação de temperatura que no homólogo do hidrogênio, aumentando assim a taxa de absorção de nitrogênio na etapa de enchimento.

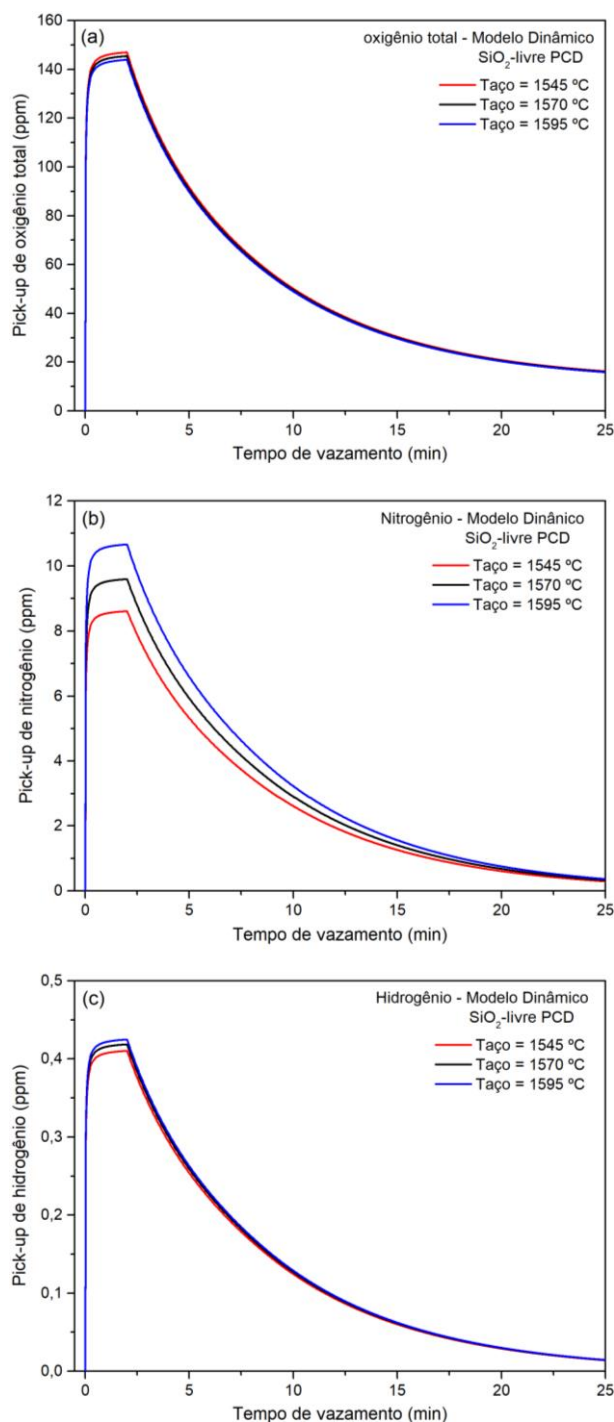


Figura 3.9 – Predições do modelo dinâmico para a influência do superaquecimento do aço nos *pick-ups* de (a) oxigênio total, (b) nitrogênio e (c) hidrogênio, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

Como visto na Figura 3.9, o pico de contaminação do aço pelos componentes do ar atmosférico no distribuidor ocorre ao final da etapa de enchimento e, depois, a sua dissolução procede-se de forma exponencial. Portanto, é importante diminuir a magnitude de contaminação neste ponto para minimizar a composição fora de especificação e, conseqüentemente, reduzir a quantidade de aço lingotado que pode ser eventualmente

desqualificado na primeira corrida de um sequencial. Para atingir esse objetivo, uma boa prática é o uso concomitante de parâmetros operacionais ótimos com a inertização do distribuidor (BANNENBERG; HARSTE, 1993; LACHMUND; XIE, 2003).

Neste sentido, entretanto, algumas dificuldades práticas podem surgir na operação de grandes distribuidores com altas taxa de enchimento. Sasai e Mizukami (2011) relatam que é particularmente difícil selar completamente a tampa do distribuidor para a entrada de gases atmosféricos, especialmente quando a prática de aquecimento a plasma é utilizada. Desta forma, em alguns casos, a atmosfera interna do distribuidor, quando parcialmente inertizada, proporciona algum nível de contaminação do aço durante o enchimento ou a prática de aquecimento (NADIF; LEHMANN; BURTY, 2007). Um modelo compreensivo de Braga e Tavares (2014, 2015) foi utilizado para investigar a eficácia de diferentes configurações de tampas na prática de inertização, incluindo algumas variações das posições de bicos e fluxos de argônio, além do efeito das partidas a frio e a quente na prática de inertização. Foi encontrado que em algumas configurações de partidas a quente, a atmosfera interna do distribuidor não atinge a inertização completa antes do enchimento, durante os intervalos típicos entre sequenciais. Assim, os componentes do ar remanescentes na atmosfera do distribuidor são capazes de provocar níveis significantes de reoxidação dos aços.

Para avaliar a magnitude da contaminação nas situações acima mencionadas, o modelo foi parametrizado de forma a variar o diâmetro interno da válvula longa (0,06 m, 0,09 m e 0,12 m) e a taxa de vazamento (1,25 t/min a 20 t/min). Além disso, para simular situações de inertização parcial, a pressão combinada dos componentes do ar atmosférico no distribuidor foi simultaneamente variada de $0,5 P_{atm}$ a $0,05 P_{atm}$.

A Figura 3.10 mostra os resultados de simulação para o *pick-up* de oxigênio total em função das diferentes taxas de vazamento. As condições de inertização parcial são representadas por diferentes grupos de cores e a variação do diâmetro interno da válvula longa pelo estilo das curvas. Pode ser visto que o aumento da taxa de vazamento leva a diminuição dos *pick-ups* de oxigênio. Como esperado, melhores práticas de inertização promovem reduções dos níveis iniciais de *pick-up* em baixas taxas de vazamento (189,91 ppm, 94,16 ppm, 35,80 ppm, 16,86 ppm, respectivamente) e os menores valores de *pick-up* atingíveis em altas taxas de vazamento (41,90 ppm, 19,90 ppm, 7,88 ppm, 4,05 ppm respectivamente para $d_{shr} = 0,12 m$).

Como apontado por Braga (2015), melhores práticas de inertização fazem que o *pick-up* de oxigênio no distribuidor seja menos sensível a taxa de vazamento. Por outro lado, a variação do diâmetro interno da válvula longa provoca grande mudança no *pick-up* de oxigênio por causa da influência quadrática deste parâmetro na Eq. [3.24] e, conseqüentemente, no cômputo da área interfacial do aço (Eq. [3.21]) disponível para a absorção dos gases (CHOH; IWATA; INOUE, 1983a). Deste modo, é interessante notar que o uso da válvula longa com $d_{shr} = 0,06\text{ m}$ causa uma virada nas curvas de *pick-up* com o aumento da taxa de vazamento, podendo provocar maiores contaminações para altas taxas de vazamento do que aquelas previstas para os casos da válvula longa com $d_{shr} = 0,12\text{ m}$, em situações de menor eficácia de inertização.

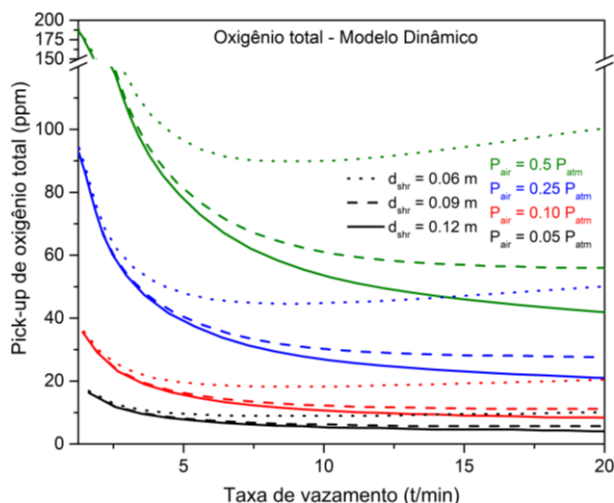


Figura 3.10 – Predições do modelo dinâmico para a influência da taxa de vazamento, diâmetro interno da válvula longa e a inertização parcial no *pick-up* de oxigênio total na etapa de enchimento, para uma primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

Para a avaliação dos *pick-ups* de nitrogênio e hidrogênio, o modelo considera duas suposições de Choh *et al.* (1983b). A primeira é a ausência de limitação de transferência de massa na fase líquida devido a intensa agitação na região de entrada do distribuidor. A segunda é a ausência de qualquer restrição de absorção relacionado a incorporação de nitrogênio quando a superfície do aço está livre de oxigênio/enxofre. Em outras palavras, todo o nitrogênio que entra em contato com a superfície do aço é prontamente absorvido, nestas circunstâncias. Portanto, sob essas duas suposições, as taxas de absorção de nitrogênio e hidrogênio são muito afetadas pela concentração de elementos tensoativos no aço, como oxigênio e enxofre.

Ignorando o efeito do enxofre, não estudado neste trabalho, isto leva a duas situações opostas. A primeira é o caso do distribuidor não inertizado, como abordado na validação, no qual a formação do Al_2O_3 na superfície agitada é elevada, sendo possível utilizar o valor de saturação de oxigênio $[\%O]_i = 0,0878 \%$ nas Eqs. [3.6] e [3.17]. Contudo, para os casos de aplicação de inertização à atmosfera do distribuidor, a formação de Al_2O_3 na superfície é cada vez menor e, como resultado, a consideração anterior de nível de saturação para toda a superfície de reação parece ser superestimada. De fato, para situações de baixo potencial químico para a formação de Al_2O_3 , como encontrada em distribuidores quase completamente inertizado, a média do oxigênio da superfície tende a se aproximar do teor do seio do aço, assim seria mais apropriado alocar dinamicamente os valores de $[\%O]_i = [\%O]_{bulk}$ nas Eqs. [3.6] e [3.17].

A Figura 3.11 mostra ambas as abordagens, agrupando os resultados para fins de comparação. Os resultados dos *pick-ups* de nitrogênio e hidrogênio avaliados com $[\%O]_i = 0,0878 \%$ (Figura 3.11(a) e Figura 3.11(b)) mostram padrões de curvas bastante similares à aquelas obtidas para os *pick-ups* de oxigênio total da Figura 3.10. Entretanto, quando assumido $[\%O]_i = [\%O]_{bulk}$, as curvas de *pick-up* de nitrogênio exibem diferentes comportamentos, como mostrado na Figura 3.11(c). Com baixa concentração de oxigênio na superfície, o efeito tensoativo sobre a taxa de absorção de nitrogênio é diminuída, permitindo maiores valores de *pick-ups* na etapa de enchimento. Como resultado, todas as curvas são situadas em maiores níveis de contaminação do que no caso do teor de oxigênio fixo.

Além disto, pode ser observado que as curvas se tornam menos sensíveis ao aumento da taxa de vazamento, bem como a aplicação de práticas de inertização mais eficazes. Isto pode ser explicado pelo fato de que enquanto o aumento destas duas variáveis diminuiria a taxa de absorção de nitrogênio, a redução do efeito tensoativo, por causa da menor quantidade de oxigênio chegando à superfície, aumentaria a susceptibilidade a absorção, contrabalanceamento o efeito das variáveis de processo. Em contraste, o *pick-up* de hidrogênio, mostrado na Figura 3.11(d), é pouco afetado quando utilizado o teor de oxigênio do seio do aço nas Eqs. [3.6] e [3.17], ao invés do valor de saturação.

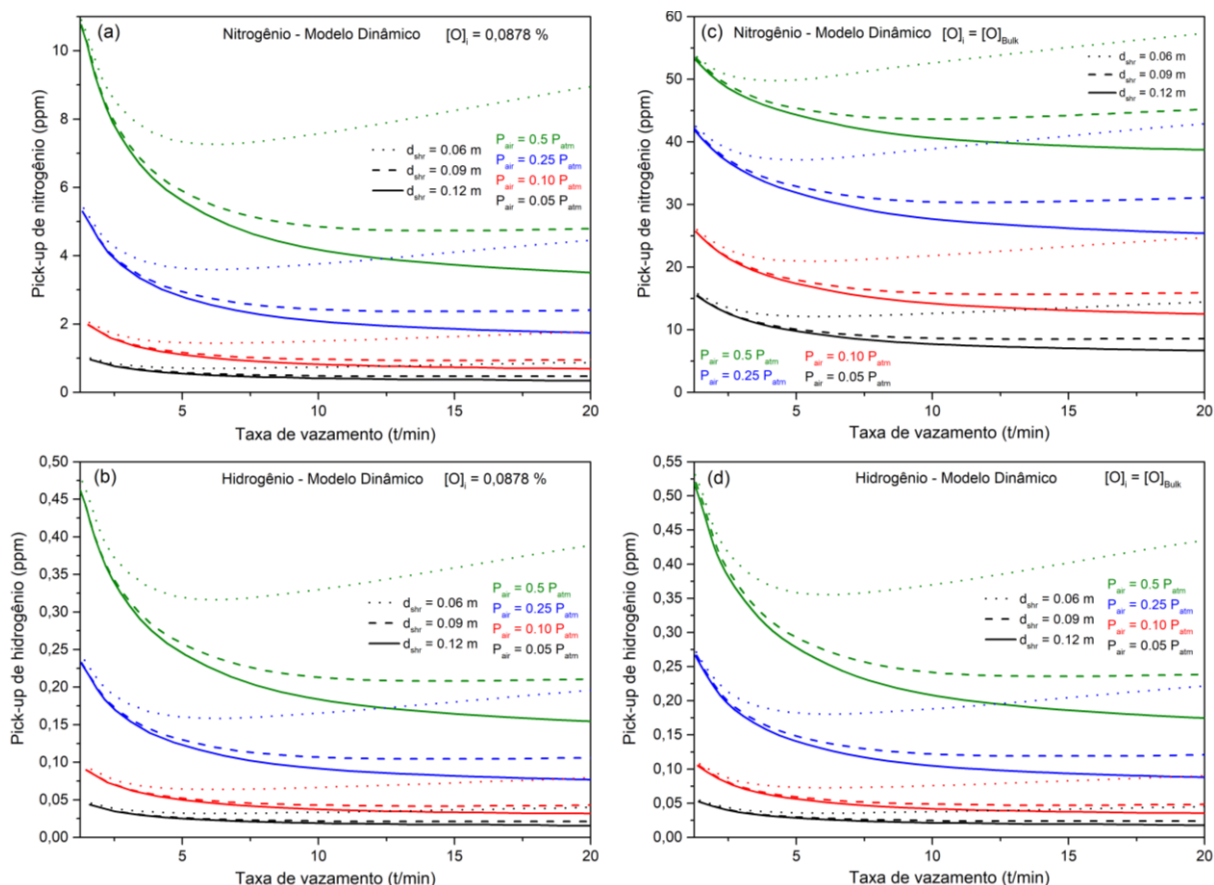


Figura 3.11 – Predições do modelo dinâmico para a influência da taxa de vazamento, diâmetro interno da válvula longa e a inertização parcial nos *pick-ups* de nitrogênio e hidrogênio na etapa de enchimento da primeira corrida de um sequencial de lingotamento. *Pick-ups* (a) e (b) são avaliados considerando $[\%O]_i = 0,0878 \%$, enquanto os *pick-ups* (c) e (d) assumem $[\%O]_i = [\%O]_{bulk}$.

Devido as diferenças entre as duas predições mostradas na Figura 3.11, dados experimentais são requeridos para definir qual é a abordagem mais adequada a considerar para a simulação das condições de inertização parcial. Como Sasai e Mizukami (2000) originalmente não realizaram medidas experimentais nestas circunstâncias, este trabalho fez uso de dados coletados e compilados por Capurro *et al.* (2011), dos trabalhos de Bannenberg e Harste (1993) e Jacobi *et al.* (1994), os quais são comparados com as predições do modelo dinâmico utilizando ambas as abordagens na Figura 3.12. Pode ser notado que a abordagem do teor de oxigênio do seio do aço tem melhor concordância com o conjunto de dados em níveis de contaminação próximos daqueles atingidos na simulação da inertização parcial ($P_{air} < 0,5 P_{atm}$), como apresentados na Figura 3.11. Em oposição, a abordagem do teor de oxigênio de saturação não representa bem a distribuição dos pontos experimentais, os quais mostram uma contaminação numa razão próxima de 1:1 no intervalo analisado.

Para todos os fins, é importante destacar que o modelo dinâmico não leva em consideração a flotação das inclusões. Portanto, em um primeiro momento, o modelo pode prever um

resultado superestimado para o oxigênio total em relação ao valor mensurado, se este não for estimado a partir do *pick-up* negativo de alumínio como realizado por Sasai e Mizukami (2000). Contudo, numa condição de inertização parcial, é esperado que a quantidade de Al_2O_3 formado pela reoxidação atmosférica seja baixo. Conseqüentemente, a magnitude da coalescência e do crescimento das macro-inclusões e sua relativa flotação serão também reduzidas. Desta forma, a predição da eficiência do modelo para esses casos pode ser melhorada, como mostrado na Figura 3.12.

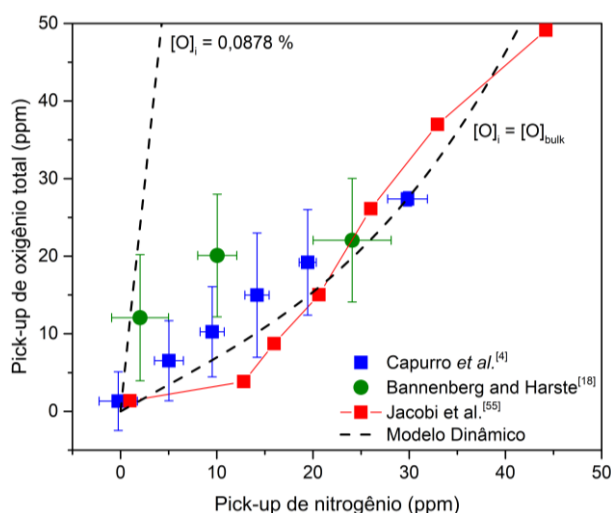


Figura 3.12 – Comparação entre as predições do modelo dinâmico, usando ambas as abordagens para os teores de oxigênio superficial, e os dados experimentais da literatura (BANNENBERG; HARSTE, 1993; CAPURRO et al., 2011; JACOBI et al., 1994).

Em relação a prática de aquecimento a plasma, a Figura 3.13 mostra os resultados da parametrização para os *pick-ups* de oxigênio total, nitrogênio e hidrogênio ao final da primeira corrida de um sequencial. O modelo variou a vazão volumétrica do gás gerador de plasma (até $3 \text{ m}^3/\text{min}$), o diâmetro interno do bico da tocha de plasma ($0,0145 \text{ m}$, $0,022 \text{ m}$ e $0,044 \text{ m}$) e a pressão parcial dos componentes do ar atmosférico ($0,5 P_{\text{atm}}$ a $0,05 P_{\text{atm}}$), de maneira similar a análise anterior. Os valores do diâmetro interno do bico foram escolhidos de forma a manter a razão $H_{\text{noz}}/d_{\text{noz}}$ entre 8 e 24, satisfazendo a validade da Eq. [3.26] (SASAI; MIZUKAMI, 2011). Os efeitos da variação dos parâmetros na ignição e na manutenção da operação do plasma, bem como a influência na geração e propagação de calor na câmara de aquecimento foram desconsiderados (BOULOS; FAUCHAIS; PFENDER, 2016, 2013). Todos os valores utilizados para elaborar as curvas foram obtidos pela diferença entre os *pick-ups* com e sem o aquecimento a plasma, como visto na Tabela 3.3.

A Figura 3.13(a) exibe os resultados para o *pick-up* de oxigênio total. Aumentando a vazão volumétrica do gás gerador de plasma, a contaminação tem tendência de aumento, como resultado da maior quantidade de oxigênio na superfície para ser absorvido. O decréscimo da pressão parcial dos componentes do ar atmosférico retarda a taxa de absorção quando a taxa de vazão do bico é aumentada, pois menos oxigênio é disponível para ser entranhado na superfície do aço, como esperado. Para a mesma condição de inertização, menores diâmetros internos de bicos (0,0145 m e 0,022 m) promovem grande aumento no *pick-up* de oxigênio em comparação com o maior diâmetro (0,044 m).

Além disto, o uso de menores diâmetros internos dos bicos produzem níveis de contaminação ainda maiores do que aqueles proporcionados pelo uso de bicos maiores em condições de inertizações mais ineficazes. Isto ocorre porque, além do aumento da pressão parcial de oxigênio atmosférico na superfície do aço pela Eq. [3.25], a diminuição dos diâmetros dos bicos tende a aumentar a velocidade de saída dos gases, aumentando o coeficiente de transferência de massa na Eq. [3.26] e, conseqüentemente, a taxa de absorção na Eq. [3.2]. A partir desta análise, pode ser notado que um cuidado adicional deve ser tomado na operação da prática de aquecimento a plasma, pois mesmo uma pequena infiltração de ar atmosférico através da tampa do distribuidor (SASAI; MIZUKAMI, 2011), pode resultar em um nível relevante de contaminação do aço, dependendo dos parâmetros de processo adotados.

Por sua vez, as curvas de *pick-ups* de nitrogênio mostradas na Figura 3.13(b) exibem um comportamento diferente quando comparadas àquelas de oxigênio. Apesar de terem características similares relativas à sensibilidade da variação do diâmetro interno do bico da trocha e do efeito da inertização, as curvas de nitrogênio são notadamente insensíveis a vazão volumétrica do gás gerador de plasma, apresentando altos níveis de contaminação imediatamente após a aplicação de baixas vazões jato de plasma. Este comportamento pode ser explicado a seguir. Em vazões volumétricas extremamente baixas, o efeito tensoativo sob a superfície é pequeno devido à baixa concentração de oxigênio, permitindo que todo o nitrogênio que entre em contato com a superfície seja absorvido pelo aço (CHOH; IWATA; INOUE, 1983b). À medida que mais oxigênio é incorporado ao aço, o efeito tensoativo sobre a superfície aumenta, bloqueando a absorção adicional de nitrogênio (FRUEHAN; MISRA, 2005), contrabalanceando o efeito positivo da vazão volumétrica e, desta forma, achatando as curvas de *pick-up* de nitrogênio.

A Figura 3.13(c) mostra as curvas de *pick-up* de hidrogênio exibindo um comportamento similar as curvas de oxigênio, quando há o aumento da vazão volumétrica do gás gerador de plasma. Diferente do caso do nitrogênio, o *pick-up* de hidrogênio revela-se menos sensível ao teor de oxigênio do aço, considerando que para a avaliação da contaminação do plasma foi utilizado $[\%O]_i = [\%O]_{bulk}$, como validado na seção B. Além disso, é interessante notar que mesmo utilizando bicos com diâmetros menores, o efeito sobre o *pick-up* de hidrogênio é menos afetado que no caso do oxigênio, resultando em curvas que não ultrapassam as curvas referentes as situações de práticas de inertização menos eficazes.

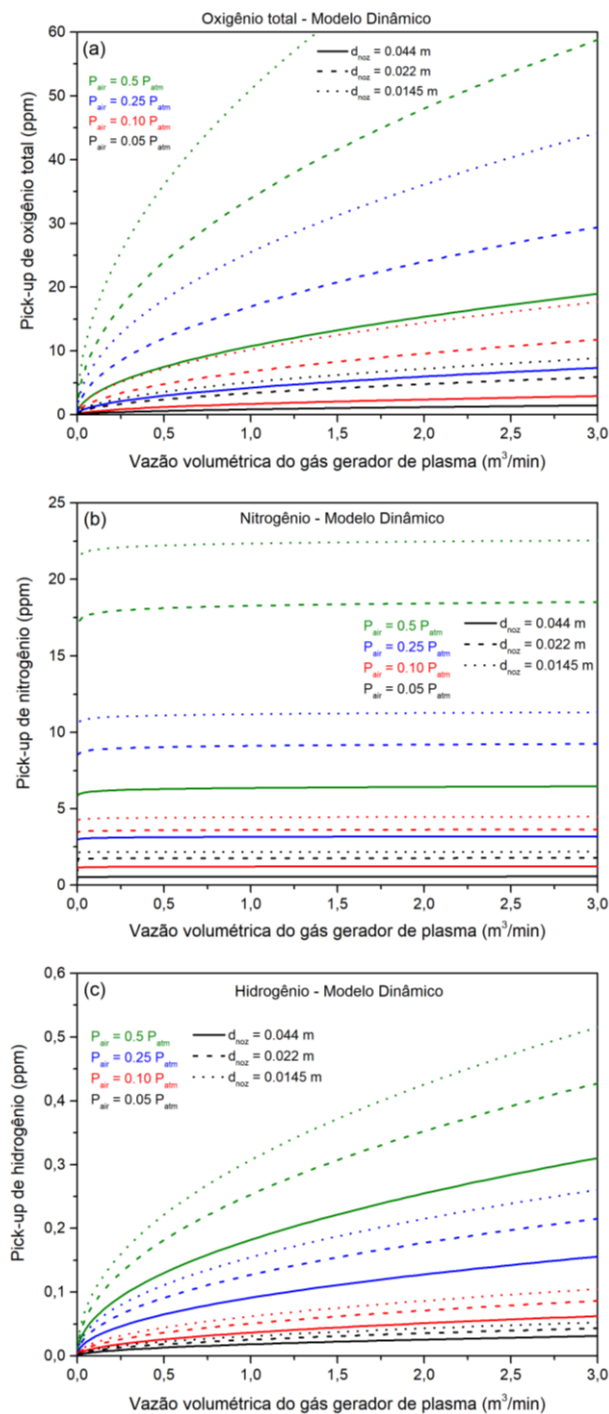


Figura 3.13 – Predições do modelo dinâmico para a influência da vazão volumétrica do gás gerador de plasma, diâmetro interno do bico da tocha de plasma e a inertização parcial nos *pick-ups* de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

Por fim, outro ponto a ser analisado é a influência da porosidade da camada PCD na contaminação do aço do distribuidor na etapa de lingotamento, quando a composição rica em SiO_2 é utilizada. Apesar do modelo dinâmico adotar uma porosidade uniforme e constante, com valor de 0,83 (teste a frio) (SASAI; MIZUKAMI, 1998) para todas as regiões não modificadas do PCD durante as simulações, é conhecido que diferentes porosidades locais podem surgir em caso de intensa sinterização ou de carregamento desigual da carga de PCD

sobre a superfície do aço. Além de causar restrição adicional a percolação do oxigênio atmosférico, as porosidades reduzidas podem causar diferentes regimes de transferência de calor através do meio poroso, influenciando a fração de PCD parcialmente fundida, bem como a contaminação do aço.

Para verificar esta influência sem acrescentar ao modelo rotinas específicas de sinterização, a Figura 3.14(a) mostra o efeito da variação da porosidade no perfil de temperatura da camada, ao final da primeira corrida. Pode ser visto que o decréscimo do valor da porosidade ϵ de 0,80 a 0,60 provoca o aumento da temperatura da superfície do PCD exposta ao ar, de 422,22 °C a 1202,95 °C, respectivamente. Notavelmente, o decréscimo da porosidade do PCD leva a uma redução da alteração da inclinação das curvas de temperatura entre as regiões parcialmente fundidas e não modificadas da camada de PCD, indicando a diminuição das propriedades isolantes da camada, levando a maiores perdas térmicas do aço do distribuidor.

Como consequência de uma estrutura menos porosa, uma maior fração da camada atinge temperaturas acima de 1365 °C durante o vazamento, contribuindo para o aumento da quantidade de PCD parcialmente fundida ao final da primeira corrida (Figura 3.14(b)). Além disto, é interessante notar que na primeira parte do tempo de vazamento, devido à alta transferência de calor das camadas menos isolantes, a fusão do lado do aço é ligeiramente retardada quando comparado ao caso de camadas mais isolantes, contudo a tendência é revertida com o prosseguimento do vazamento.

Refletindo os resultados do comportamento de fusão, a máxima diferença entre a contaminação produzida pelas camadas menos e mais porosas são apenas 2 ppm na primeira metade do tempo de vazamento, no qual a menor quantidade de fase líquida é associada com o menor *pick-up* de silício pelo aço do distribuidor. A partir deste ponto, o comportamento de fusão é acelerado na camada menos porosa, levando a uma renovação mais intensa do SiO₂ consumido e a dissolução do Al₂O₃ na fase líquida, mantendo um alto potencial químico para a contaminação do aço.

Neste sentido, o PCD com 70% de SiO₂ utilizado neste trabalho compartilha uma tendência similar a resultados de outros trabalhos, com diferentes arranjos de cobertura do aço, composta de escória de cálcio aluminatos e cinza de casca de arroz. Em ambos os trabalhos, a fase sólida tem o papel de “tampão de oxigênio” ao decorrer do lingotamento, sendo a

extensão da reoxidação em ambos os casos dependentes das características da estrutura de cada opção de cobertura (KIM *et al.*, 2017; KIM; HOLAPPA; PARK, 2020). Portanto, o crescimento do perfil de contaminação, exibido ao fim da primeira corrida na Figura 3.14(c), torna claro que o uso de PCDs ricos em SiO₂, com exibem estas características, podem ser tornar operacionalmente desaconselháveis para o uso contínuo em longos sequenciais de lingotamento.

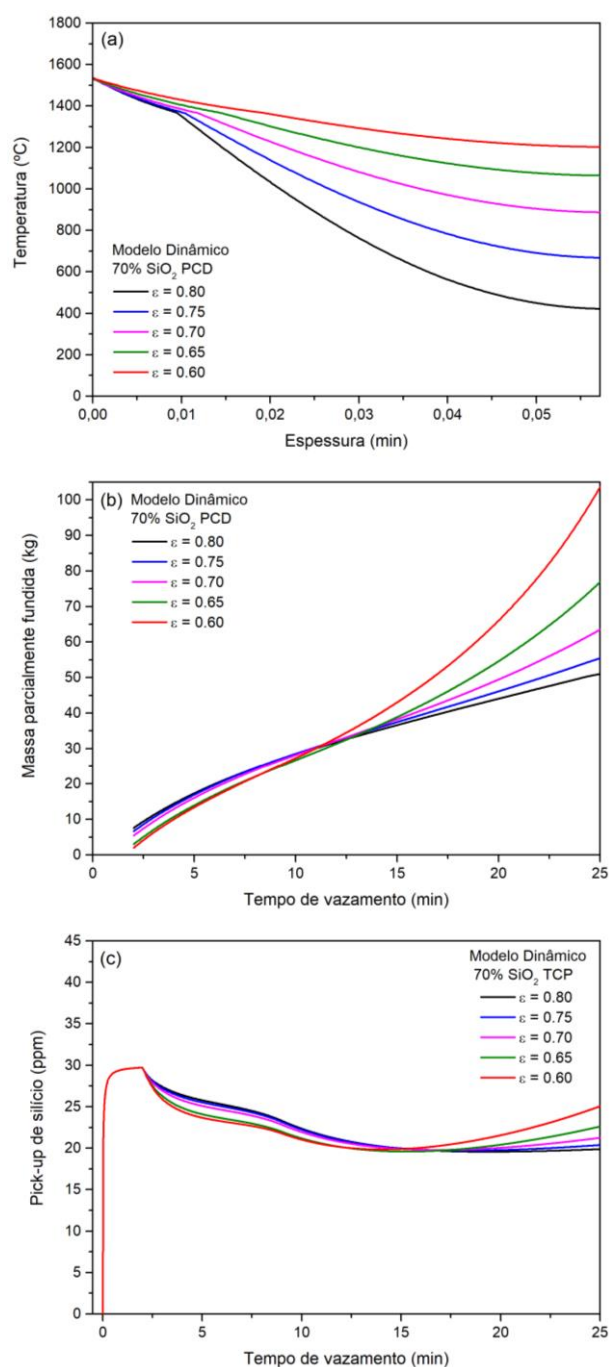


Figura 3.14 – Predições do modelo dinâmico para os (a) perfis de temperatura do PCD com 70% de SiO₂ com diferentes valores de porosidades, e seus resultados correspondentes relativos às (b) massas parcialmente fundidas e (c) os *pick-ups* de silício, para a primeira corrida de um sequencial de lingotamento.

3.5. Conclusões

A predição do padrão de contaminação do distribuidor pelos componentes do ar atmosférico, na primeira corrida de um sequencial de lingotamento, foi realizada empregando um novo modelo dinâmico e os resultados de simulação foram comparados contra diferentes configurações de lingotamento de um distribuidor industrial. Uma nova abordagem simplificada para avaliar a contribuição de contaminação devido ao uso de PCD rico em SiO_2 foi proposta. Ademais, os efeitos da contaminação do entranhamento de ar atmosférico, pela prática de aquecimento por tocha a plasma, também foram considerados. As principais descobertas deste trabalho podem ser resumidas da seguinte forma:

1. Os resultados do modelo proposto obtiveram boa concordância com os dados industriais de um distribuidor em formato de H, empregando a abordagem de modelamento CSTR acoplado com uma rotina MVF para transferência de calor. As variações dos *pick-ups* dos componentes de ar atmosférico, devido ao uso de aquecimento a plasma, também foram satisfatoriamente alcançadas.
2. O modelo dinâmico é apto a reproduzir o padrão completo da contaminação por ar atmosférico na primeira corrida de um sequencial: acumulação na etapa de enchimento e dissolução exponencial na etapa de lingotamento. Como a acurácia do modelo depende do regime de escoamento escolhido para o modelamento, desvios de predição podem surgir se o padrão de escoamento experimental variar em qualquer caso estudado, como visto para o *pick-up* de silício no Exp1. O *pick-up* de silício constante durante a etapa de lingotamento foi endereçado quando o PCD com 70% de SiO_2 foi utilizado. As curvas de contaminação resultantes da prática de aquecimento a plasma revelam que quando a tocha é ligada, o *pick-up* de oxigênio total é estabilizado, enquanto os *pick-ups* de nitrogênio e hidrogênio continuam aumentado até o final da primeira corrida.
3. Devido a reação com o aço do distribuidor, a região parcialmente fundida do PCD com 70% de SiO_2 sofre mudança de composição, de forma geral empobrecendo em SiO_2 e enriquecendo majoritariamente em Al_2O_3 e, em menor quantidade, em MnO. A diminuição de porosidade da camada de PCD leva a um aumento na massa parcialmente fundida a partir da metade do tempo de vazamento da panela, enquanto o efeito no *pick-up* de silício é apenas observado no final da corrida.

4. As influências dos parâmetros de operação e da inertização parcial do distribuidor na contaminação do aço foram analisadas. Para todos os gases, o aumento nas taxas de vazamento e nos níveis de inertização levam ao abaixamento dos *pick-ups*. Entretanto, o uso de válvulas longas, com menores diâmetros internos, pode promover maiores *pick-ups* em condições de altas taxas de vazamento. Em geral, as curvas do *pick-ups* de hidrogênio seguem as tendências desenvolvidas nos casos do oxigênio, para todas as condições analisadas. Entretanto, a absorção de nitrogênio revela-se muito mais dependente do teor de oxigênio superficial, especialmente na contaminação devido ao uso de prática de aquecimento a plasma. Portanto, para melhor avaliar os *pick-ups* de nitrogênio na etapa de enchimento em distribuidores parcialmente inertizados, uma nova abordagem foi sugerida, mostrando boa concordância com os dados da literatura.

3.6. Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento brasileiras CAPES, PROEX, CNPq, FAPES, e FINEP pelo suporte financeiro. A bolsa de doutorado CAPES No 88882.348704/2019-01 concedida a SVR é especialmente agradecida.

Declaração de conflito de interesses

Em nome de todos os autores, o autor correspondente declara que não existe conflito de interesses.

3.7. Referências Bibliográficas

BANNENBERG, N. Secondary metallurgy and continuous casting practice for clean steel production. **Revue de Métallurgie**, v. 92, n. 1, p. 63–74, 1995.

BANNENBERG, N.; HARSTE, K. Improvements in steel cleanliness by tundish inertisation. **Revue de Métallurgie**, v. 90, n. 1, p. 71–76, 1993.

BARRETO, J. DE J. S.; MEZA, M. A. B.; MORALES, R. D. Physical and Mathematical Modeling of Steel Flow and Heat Transfer in Tundishes under Non-isothermal and Non-adiabatic Conditions. **ISIJ International**, v. 36, n. 5, p. 543–552, 1996.

BARRON-MEZA, M. A.; BARRETO-SANDOVAL, J. DE J.; MORALES, R. D. Physical and mathematical models of steel flow and heat transfer in a tundish heated by plasma. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 1, p. 63–74, 2000.

BOULOS, M. I.; FAUCHAIS, P. L.; PFENDER, E. **Handbook of Thermal Plasmas**. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.

BOULOS, M. I.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. **Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

BRAGA, B. M. **Modelamento Matemático da Inertização de Distribuidores para Lingotamento Contínuo de Aço**. 2015. 179 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Mathematical Modeling of the Tundish Inertization Practice. **Computer Methods in Materials Science**, v. 14, p. 138–149, 2014.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Mathematical model for prediction of hydrogen pick-up of liquid steel during filling of a continuous casting tundish. **Metallurgical Research & Technology**, v. 115, n. 4, p. 409, 2018a.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Additional Information on “Simple Tundish Mixing Model of Continuous Casting during a Grade Transition” by Cho and Kim. **ISIJ International**, v. 58, n. 6, p. 1178–1180, 2018b.

CAPURRO, C. *et al.* **Evaluation of Steel Reoxidation During Sequence Starts**. R. Fruehan Symposium: Physical Chemistry of Sustainable Steelmaking. **Anais[...]** Pittsburgh, PA, USA: jun. 2011.

CHO, M. J.; KIM, I. C. Simple Tundish Mixing Model of Continuous Casting during a Grade Transition. **ISIJ International**, v. 46, n. 10, p. 1416–1420, 2006.

CHOH, T.; IWATA, K.; INOUE, M. Estimation of air oxidation of teeming molten steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 7, p. 598–607, 1983a.

CHOH, T.; IWATA, K.; INOUE, M. Estimation of Oxygen and Nitrogen Absorption of Liquid Steel During Tapping from Converter. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, n. 7, p. 680–689, 1983b.

CHOUDHARY, S. K. *et al.* Solidification morphology and segregation in continuously cast steel slab. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 243, p. 312–321, 2017.

CICUTTI, C.; CAPURRO, C. **Steel Cleanliness Evaluation Techniques Review. Application to Different Industrial Cases**. 21^a IAS Steel Conference. **Anais[...]** Rosario, Santa Fe, Argentina: 2016.

DENG, X. *et al.* Quantitative Evaluations of Surface Cleanliness in IF Steel Slabs at Unsteady Casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 50, n. 4, p. 1974–1987, 2019.

DONG, Y.; MCCARTNEY, J. S.; LU, N. Critical Review of Thermal Conductivity Models for Unsaturated Soils. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 33, n. 2, p. 207–221, 2015.

FEICHTINGER, S. *et al.* *In Situ* Observation of the Dissolution of SiO₂ Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags and Mathematical Analysis of its Dissolution Pattern. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 1, p. 316–325, 2014.

FRUEHAN, R. J.; AISE STEEL FOUNDATION (EDS.). **The making, shaping, and treating of steel**. 11th ed ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, 1998.

FRUEHAN, R. J.; MISRA, S. **Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations**: AISI-DOE Technology Roadmap Program. [s.l.] Oak Ridge: Office of Scientific and Technical Information, 2005.

GOTO, H.; MIYAZAWA, K. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Non-killed and Al-killed Steels. **ISIJ International**, v. 38, n. 3, p. 256–259, 1998.

HE, Q. *et al.* A Novel Principle for Molten Steel Level Measurement in Tundish by Using Temperature Gradient. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 66, n. 7, p. 1809–1819, 2017.

HE, Q.; XIE, Z. Slag adhesion on the refractory sensor for molten steel level measurement. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 124, p. 381–389, 2018.

HU, Z.; CI, Y.; XIE, Z. Molten Steel Level Measurement in Tundish with Heat Transfer Analysis. **ISIJ International**, v. 51, n. 10, p. 1674–1681, 2011.

JACOBI, H. *et al.* **Process technological and metallurgical measures to improve the oxide cleanness of continuous casting strands and their evaluation by the Midas method**. 2nd European Conference Continuous Casting. **Anais[...]** METEC Congress 1994.

KARNASIEWICZ, B.; ZINNGREBE, E.; TIEKINK, W. Post-mortem Ladle Shroud Analysis from the Casting of Al-Killed Steel: Microstructures and Origin of Alumina Clogging Deposits. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 52, n. 4, p. 2171–2185, 2021.

KIM, T. S. *et al.* Effect of Rice Husk Ash Insulation Powder on the Reoxidation Behavior of Molten Steel in Continuous Casting Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1736–1747, 2017.

KIM, T. S.; HOLAPPA, L.; PARK, J. H. Influence of calcium aluminate flux on reoxidation behavior of molten steel during continuous casting process. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 47, n. 1, p. 84–92, 2020.

KIMURA, H. *et al.* **Innovative Technologies in Continuous Casting Tundish**: Nippon Steel Technical Report. [s.l.: s.n.].

LACHMUND, H.; XIE, Y. High purity steels: a challenge to improved steelmaking processes. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 125–129, 2003.

LANDAUER, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. **Journal of Applied Physics**, v. 23, n. 7, p. 779–784, 1952.

LEI, H.; NAKAJIMA, K.; HE, J.-C. Mathematical Model for Nucleation, Ostwald Ripening and Growth of Inclusion in Molten Steel. **ISIJ International**, v. 50, n. 12, p. 1735–1745, 2010.

- LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed ed. New York: Wiley, 1999.
- LU, M. *et al.* Tundish Cover Flux Thickness Measurement Method and Instrumentation Based on Computer Vision in Continuous Casting Tundish. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2013, p. 1–15, 2013.
- MANTOVANI, M. C. *et al.* Interaction between molten steel and different kinds of MgO based tundish linings. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 40, n. 5, p. 319–325, 2013.
- MILLS, K. C.; YUAN, L.; JONES, R. T. Estimating the physical properties of slags. **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 11, 2011.
- MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, M. **The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM® and Matlab**. Cham: Springer International Publishing, 2016. v. 113
- NADIF, M.; LEHMANN, J.; BURTY, M. Control of steel reoxidation and CC nozzle clogging: an overview. **La Revue de Métallurgie**, p. 493–500, 2007.
- ODENTHAL, H.-J.; BÖILING, R.; PFEIFER, H. Numerical and Physical Simulation of Tundish Fluid Flow Phenomena. **Steel Research International**, v. 74, n. 1, p. 44–55, 2003.
- OKUMURA, H. **Recent Trends and Future Prospects of Continuous Casting Technologies**: Nippon Steel Technical Report. [s.l.] Nippon Steel, abr. 1994.
- RACKERS, K.; THOMAS, B. G. **Clogging in Continuous Casting Nozzles**. 78th Steelmaking Conference Proceedings. **Anais[...]** Nashville, TN: ISS-AIME, 1995.
- RAMOS, S. V. *et al.* Description of a New Compartment Model for the Prediction of Inclusions Modification in Tundishes. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 52B, p. 3564–3570, 2021.
- SAHAI, Y.; EMI, T. **Tundish technology for clean steel production**. Hackensack, NJ: World Scientific, 2008.
- SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Effect of Stirring on Oxidation Rate of Molten Steel. **ISIJ International**, v. 36, p. 7, 1996.
- SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Effects of Tundish Cover Powder and Teeming Stream on Oxidation Rate Of Molten Steel in Tundish. **ISIJ International**, v. 38, n. 4, p. 332–338, 1998.
- SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish. **ISIJ International**, v. 40, n. 1, p. 40–47, 2000.
- SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Oxidation Rate of Molten Steel by Argon Gas Blowing in Tundish Oxidizing Atmosphere. **ISIJ International**, v. 51, n. 7, p. 7, 2011.
- SEETHARAMAN, S. *et al.* (EDS.). **Industrial processes**. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of steelmaking**. London: Institute of Materials, 2010.

VAN ENDE, M.-A. *et al.* Evolution of Non-Metallic Inclusions in Secondary Steelmaking: Learning from Inclusion Size Distributions. **ISIJ International**, v. 53, n. 11, p. 1974–1982, 2013.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method**. 2nd ed ed. Harlow, England ; New York: Pearson Education Ltd, 2007.

XU, R. *et al.* Investigation on the Effects of Ladle Change Operation and Tundish Cover Powder on Steel Cleanliness in a Continuous Casting Tundish. **Steel Research International**, v. 92, n. 10, p. 2100072, 2021.

ZHANG, J. *et al.* Advances in Ladle Shroud as A Functional Device in Tundish Metallurgy: A Review. **ISIJ International**, v. 59, n. 7, p. 1167–1177, 2019.

ZHANG, J.; LEE, H.-G. Numerical Modeling of Nucleation and Growth of Inclusions in Molten Steel Based on Mean Processing Parameters. **ISIJ International**, v. 44, n. 10, p. 1629–1638, 2004.

ZHANG, L. *et al.* **Evaluation and Control of Steel Cleanliness - Review**. 85th Steelmaking Conference Proceedings. **Anais[...]** Warrendale, PA: ISS-AIME, 2002.

ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. **ISIJ International**, v. 43, n. 3, p. 271–291, 2003.

CAPÍTULO 4. ARTIGO B – DESCRIÇÃO DE UM NOVO MODELO DE COMPARTIMENTOS PARA A PREDIÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE INCLUSÕES EM DISTRIBUIDORES

S. V. RAMOS¹, P. CISQUINI², J. R. OLIVEIRA³, A. L. SILVA¹, M. C. BAGATINI¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, endereço: Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, código postal: 30270-901, Brasil.

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Mecânica, endereço: Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, código postal: 30270-901, Brasil.

³Instituto Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, endereço: Av. Vitória 1729, Jucutuquara, Vitória, Espírito Santo, código postal: 29040-780, Brasil.

Artigo publicado na revista *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 52B, p. 3564–3570, 2021, sob o título: *Description of a New Compartment Model for the Prediction of Inclusions Modification in Tundishes*.

4.1. Resumo

A reoxidação do aço pelo oxigênio da atmosfera ocorre em distribuidores não inertizados durante as operações de enchimento e troca de panela, levando a modificação das inclusões provenientes da panela, tratadas com cálcio, em inclusões prejudiciais para algumas classes de aços. Com o propósito de rastrear a modificação da composição das inclusões causada pela reoxidação do aço, um novo modelo de compartimentos foi descrito utilizando uma nova abordagem. O modelo proposto mostrou-se acurado para a predição da modificação das inclusões em aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio, para um típico distribuidor industrial.

4.2. Introdução

A limpidez dos aços é mandatória para algumas aplicações modernas destes produtos siderúrgicos (SAHAI; EMI, 2008). Neste contexto, o distribuidor tem o importante papel de promover altos níveis de limpidez, uma vez que o distribuidor é a último estágio de refino antes da solidificação nos moldes de lingotamento contínuo (SEETHARAMAN *et al.* 2014). Além da função habitual de flotar inclusões não metálicas (CHATTOPADHYAY; ISAC; GUTHRIE, 2010), o distribuidor deve assegurar uma transição livre de contaminação entre panela e molde. Entretanto, é o conhecido que múltiplas fontes de contaminação do aço podem ocorrer no distribuidor, especialmente durante períodos transientes de operação (MAZUMDAR, 2019).

Apesar da literatura apresentar uma ampla variedade de modelos computacionais para simular os processos de fabricação dos aços, trabalhos que apresentam modelos focados no distribuidor ainda são escassos. De acordo com os conhecimentos dos autores, apenas Ren *et al.* (2017) desenvolveram um “modelo reacional” para a predição da evolução da composição das inclusões de aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio no distribuidor. O foco do modelo foi a reoxidação do aço pelo oxigênio atmosférico que ocorre, tipicamente, durante as operações de enchimento e troca de panela em distribuidores não inertizados. Estes autores utilizaram o módulo de macro-processamento do *software* FactSage™ (BALE *et al.*, 2002), empregando a metodologia EERZ de Van Ende *et al.* (2011). Apesar de oferecer uma abordagem pioneira no campo estudado, por utilizar uma comprovada metodologia para modelamento termoquímico geral de processos complexos (JUNG; VAN ENDE, 2020), inclusive com relativo sucesso no modelamento multi-reacional do distribuidor (KIM; HOLLAPA; PARK, 2020), infelizmente os resultados utilizando o modelo reacional mostram que o conceito do modelo deve ser aperfeiçoado, especialmente em relação a predição da porcentagem de CaS das inclusões.

Baseado em um estudo prévio de escoamento de Chen *et al.* (2014), Ren *et al.* (2017) modelou um distribuidor com barragem e cortina de bolhas na forma de quatro zonas de reação, considerando que a mistura perfeita é atingida em cada zona, mesmo na região chamada “zona pistonada”. As características dinâmicas e reacionais do escoamento durante o processo são emuladas considerando que a massa de aço da panela que adentra o distribuidor, em cada passo de tempo e, sequencialmente escoar, atinge o equilíbrio termodinâmico

enquanto passa por cada zona, até ser liberada pela válvula submersa no molde de lingotamento contínuo.

Apesar de ter utilizado uma inteligente abordagem para o modelamento, analisando as curvas DTR acumuladas (LEVENSPIEL, 1999) geradas pelo modelo de Ren *et al.* (2017) e comparando com aquelas produzidas pela mesma configuração de modificadores de fluxos do trabalho de Chen *et al.* (2014) (#7 barragem e cortina de gás), pode ser visto na Figura 4.1 que a curva do modelo reacional aparece deslocada para a direita em relação ao tempo adimensional, indicando um padrão diferente de escoamento.

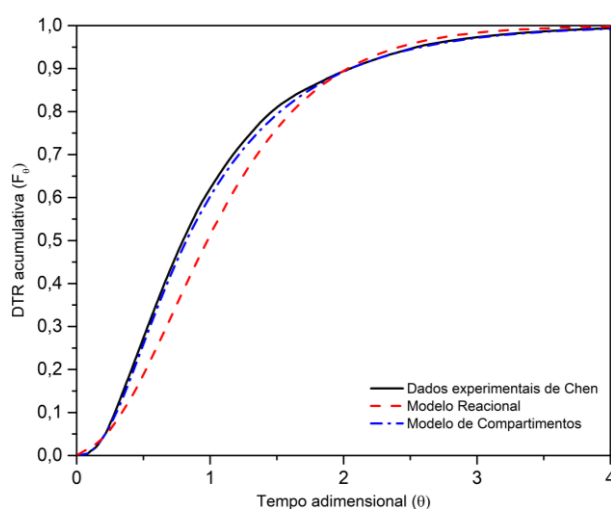


Figura 4.1 – Comparação das curvas DTR acumuladas geradas a partir dos dados experimentais de Chen *et al.* (2014), modelo reacional e modelo de compartimentos.

De forma a avaliar as curvas DTR, o modelo de Braga e Tavares (2018) pode ser aplicado, o qual é possível obter informações (parâmetros) como as frações de volume de mistura perfeita (v_m), volume pistonado (v_p), volume morto estagnado (v_d) e parâmetro k , que é utilizado para a abordagem de modelamento do volume pistonado na forma de tanques de mistura perfeita em série.

A Tabela 4.1 mostra os valores estimados por regressão não-linear dos dados experimentais de Chen *et al.* (2014) e do modelo reacional. A diferença entre estes valores significa que a simulação do escoamento por Ren *et al.* (2017) pode não representar bem o padrão de escoamento do distribuidor real com configuração similar de modificadores de fluxo e, conseqüentemente, a predição da modificação da composição das inclusões.

Tabela 4.1 – Comparação dos valores estimadas por regressão não-linear para os dados experimentais de Chen *et al.* (2014) e modelo reacional, utilizando o modelo de Braga e Tavares (2018).

Parâmetros das curvas DTR	Experimental de Chen	Modelo reacional
Volume de mistura perfeita (v_m)	0,74	0,38
Volume de pistonado com dispersão (v_p)	0,26	0,62
Volume morto estagnado (v_d)	0,00	0,00
Parâmetro k (tanque em série)	2,21	1,60

Outra diferença de modelamento que pode levar a resultados divergentes com a situação real é a suposição que aço e as inclusões atingem o equilíbrio termodinâmico em cada zona de reação. Estudos cinéticos de nucleação e mecanismos de crescimento, utilizando função de densidade populacional (*population density function – PDF*) mostram que, em geral, estes processos levam centenas de segundos para completar a evolução da distribuição de diâmetros, a partir de um estágio inicial onde as inclusões são majoritariamente micrométricas, para o estado estacionário onde o balanço completo dos processos de crescimento/coalescimento e diminuição/quebra são atingidos (equilíbrio químico) (LEI; NAKAJIMA; HE, 2010; ZHANG; LEE, 2004). Por exemplo, a distribuição de diâmetros de equilíbrio das inclusões de Al_2O_3 leva mais tempo (VAN ENDE, *et al.*, 2013) que o passo de tempo (104,35 segundos) adotado por Ren *et al.* (2017) entre os cálculos de equilíbrio termodinâmicos no modelo reacional.

Isto significa que a efetiva modificação da composição, promovida pelas reações de reoxidação no aço contaminado, ocorrem em um intervalo de tempo no qual as inclusões escoam por múltiplas zonas de reação. Assim, a suposição que a equilíbrio termodinâmico total é atingido cada zona parece ser uma condição que subestima a influência da cinética nos mecanismos de transformação das inclusões.

Como característica do modelo reacional, essa presunção cria uma condição não representativa no qual a totalidade das inclusões estáveis (cálcio aluminatos líquidos e CaS sólido) da panela são instantaneamente modificadas ou mesmo eliminadas, quando a massa de aço é contaminada com a atmosfera de oxigênio e o primeiro equilíbrio termodinâmico é atingido na Zona A. Este efeito pode ser facilmente notado pelos leitores do trabalho de Ren *et al.* (2017) (Figura 4.2) a partir da observação de como a predição da porcentagem de CaS imediatamente parte de zero no início do procedimento de enchimento, enquanto o primeiro

ponto experimental mostra claramente uma quantidade de CaS por volta de cinco pontos percentuais.

Portanto, de forma a apresentar um modelo aperfeiçoado para endereçar tais limitações, este trabalho propõe um modelo de compartimentos para a predição de modificação da composição das inclusões no distribuidor utilizando, como exemplo, o mesmo equipamento modelado por Ren *et al.* (2017). O trabalho visa propor um modelo simplificado capaz de melhor representar o comportamento da composição das inclusões, alterando a abordagem de modelamento do escoamento e a suposição de equilíbrio do modelo anterior, sem a adição de modelos cinéticos auxiliares.

4.3. Modelo de compartimentos

Uma vez que nenhuma informação geométrica do distribuidor foi fornecida no trabalho de Ren *et al.* (2017), os autores optaram por modelar o distribuidor criando um modelo de compartimentos de forma a reproduzir o comportamento de escoamento geral do distribuidor estudado por Chen *et al.* (2014) (#7 barragem e cortina de gás), que possui a mesma configuração de modificadores de fluxo do distribuidor de Ren *et al.* (2017). Essa abordagem aprimorada foi tomada de forma a evitar o modelamento de cada zona individualmente, como realizado por Ren *et al.* (2017), devido a desconhecida extensão das características de escoamento em cada zona de Ren *et al.* (2017), esquematicamente retratado na Figura 4.2.

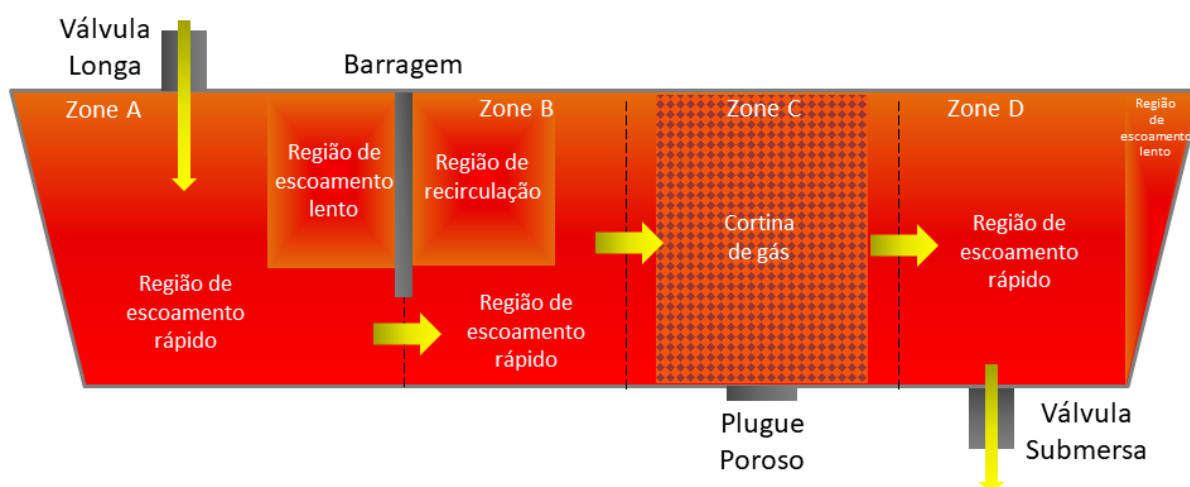


Figura 4.2 – Representação esquemática simplificada do escoamento de um distribuidor com modificadores de barragem e cortina de gás de acordo com os resultados de Chen *et al.* (2014).

O modelo de compartimentos é composto de uma combinação em série de um volume de mistura perfeita (v_m) e um volume de escoamento pistonado com dispersão axial (v_p), derivado do modelo de Braga e Tavares (2008) (Figura 4.3). O volume de escoamento pistonado foi modelado pela abordagem de tanques em série. Devido ao uso dos dados de Chen *et al.* (2014) como referência para este modelamento, a curva DTR acumulada gerada pelo modelo de compartimentos é próxima a curva DTR de Chen *et al.* (2014), como esperado (Tabela 4.1). O modelo foi desenvolvido utilizando o *software* SimuSage™ (PETERSEN et al., 2007) versão 1.20.0, com banco de dados termoquímico FTmisc obtido do FactSage™ (BALE et al., 2002) versão 8.0.

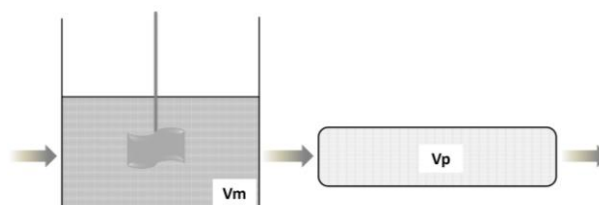


Figura 4.3 – Modelo de compartimentos escolhido para o modelamento do distribuidor. Combinação em série de volume de mistura perfeita (v_m) e volume pistonado com dispersão axial (v_p).

Os parâmetros de processo, bem como a composição do aço, foram obtidos do trabalho de Ren *et al.* (2017), e são listados na Tabela 4.2 e Tabela 4.3, respectivamente. Este conjunto de dados foi utilizado como parâmetros de simulação para o modelo de compartimentos.

Tabela 4.2 – Parâmetros industriais de lingotamento do trabalho de Ren *et al.* (2017).

Parâmetros de processo	Valor	Unidade
Capacidade da panela	115	t
Capacidade do distribuidor	25	t
Temperatura de lingotamento	1550	°C
Taxa de vazamento	2,875	t/min
Tempo de vazamento de cada panela	40	min
Tempo de enchimento do distribuidor	8,7	min
Tempo de troca de panela	2	min
Contaminação de oxigênio total	13	ppm

Tabela 4.3 – Composição do aço (%) do trabalho de Ren *et al.* (2017).

Fe	C	Si	Mn	S	Al	Ca	Mg	Oxigênio total
98,1047	0,15	0,3	1,4	0,003	0,04	0,0008	0,0005	0,0010

Para este modelamento, um passo de tempo refinado de 15 segundos foi adotado, ao invés do intervalo de 104,35 segundos do modelo reacional. Desta forma, para cada passo de tempo da simulação, 718,75 kg de aço da panela adentram e reagem com a massa do volume de mistura perfeita, na sequência escoando e reagindo com a massa do volume de escoamento pistonado e, por fim, saindo do distribuidor através da válvula submersa. O ponto de amostragem da composição das inclusões é no final do volume pistonado, correspondente a zona D do modelo reacional. A Figura 4.4 mostra o fluxograma de decisão esquematizado, especificando os escoamentos e as unidades de operação dos componentes do SimuSage™ utilizados para o modelar o esquema escolhido para o modelo de compartimentos, ilustrado na Figura 4.3.

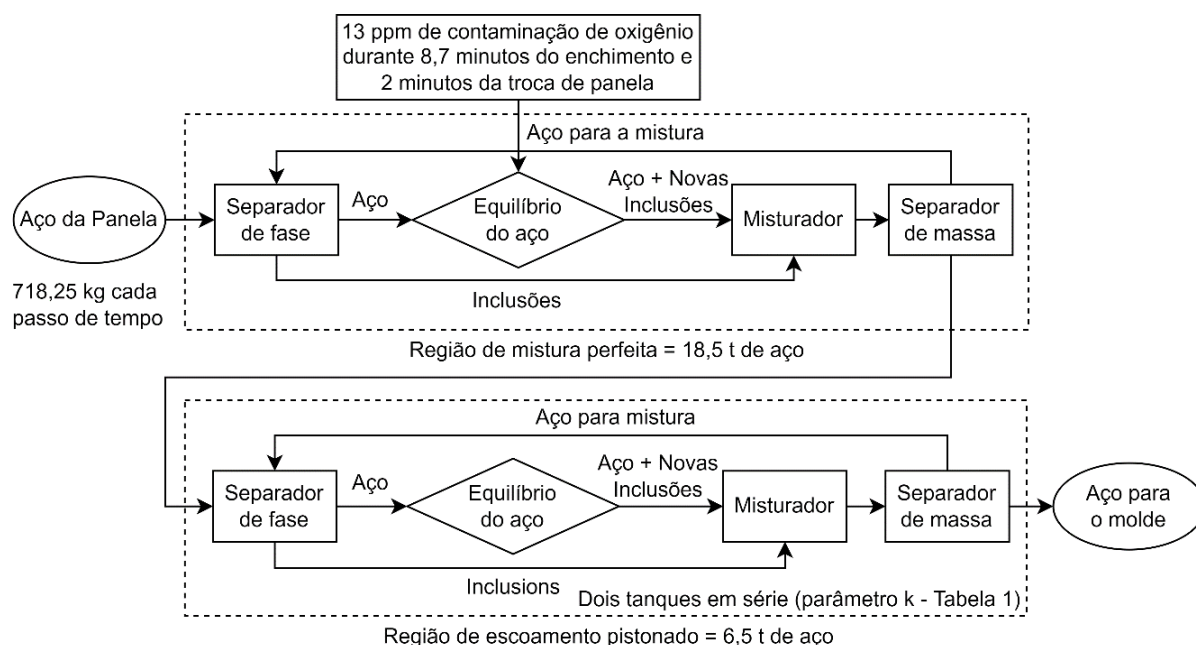


Figura 4.4 – Fluxograma de modelamento do modelo de compartimentos como implementado no SimuSage™.

Dentre as suposições originais do modelo reacional, este trabalho fez a mudança de não considerar o equilíbrio termodinâmico entre o aço e as inclusões ao longo do distribuidor. Desta forma, o modelo de compartimentos foi configurado considerando que apenas o aço líquido é levado em consideração nos cálculos de equilíbrio em cada passo de tempo, formando novas inclusões pelo efeito da contaminação por oxigênio atmosférico, enquanto as

inclusões prévias, provenientes da panela, são transportadas através do equipamento devido ao escoamento do aço. Consequentemente, a composição média das inclusões no distribuidor é dado pela contribuição temporal das inclusões da panela e das novas inclusões formadas pela contaminação do aço. Esta abordagem de modelamento representa uma forma simplificada de simular o efeito da distribuição de diâmetros, de forma a emular as restrições cinéticas nas modificações das inclusões no distribuidor.

4.4. Resultados

A Figura 4.5 mostra a comparação da predição de oxigênio total (partes por milhão – ppm) em ambos os modelos, durante todo o tempo de processamento do vazamento de duas corridas. Pode ser visto que o modelo de compartimentos tem melhor predição para o início do processo até a operação de troca de panela. Entretanto, torna-se evidente que ambos os modelos falham em prever a mudança de *pick-up* de oxigênio total a partir da segunda corrida. Ren *et al.* (2017) argumentaram que a diferença entre a predição do modelo reacional e os pontos experimentais poderia ser atribuída a negligência da flotação das inclusões.

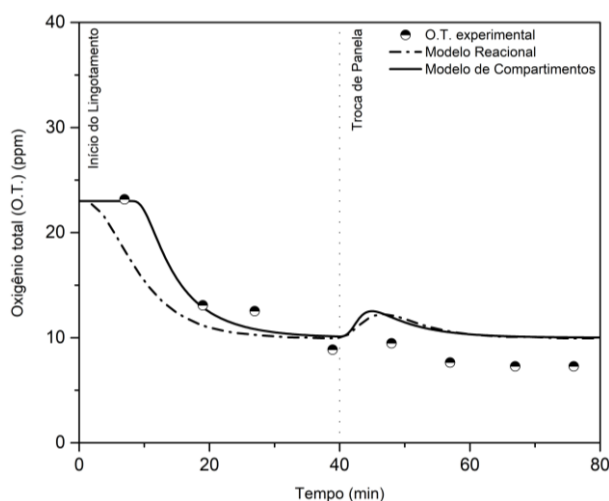


Figura 4.5 – Comparação das predições das curvas de oxigênio total (ppm) geradas pelo modelo reacional e pelo modelo de compartimentos.

Desta forma, esta possibilidade foi verificada estimando a flotação total de inclusões utilizando o modelo de Braga (BRAGA, 2019; TACKE; LUDWIG, 1987) na forma das Eqs. [4.1] e [4.2], associadas aos dados da curva DTR gerada a partir do modelo de compartimentos.

$$PF = 1 - X \int_0^{\infty} e^{-X\theta} (1 - F) d\theta \quad [4.1]$$

$$X = \Delta v_{\infty} \frac{A_{int}}{Q} \quad [4.2]$$

onde PF é a fração passante de inclusões na saída do distribuidor, X é o parâmetro adimensional do tamanho de inclusões não metálicas, θ é o parâmetro adimensional de tempo, F é a curva distribuição de tempo de residência (DTR) na forma acumulada no instante de tempo θ^{th} , Δv_{∞} velocidade terminal de ascensão da inclusão não metálica de acordo com a lei de Stokes (1843) (m/s), A_{int} é a área interfacial aço/escória (m²) e Q é a vazão volumétrica de aço (m³/s).

Devido à ausência de informações como diâmetros médio das inclusões e geometria do distribuidor no trabalho de Ren *et al.* (2017), um diâmetro médio típico de inclusões em aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio (GOTO; MIYAZAWA, 1998; LI; LIU; ZHANG, 2019) e a área interface aço/escória (SOLORIO-DIAZ et al., 2007) foram estimados da literatura. Ainda, as propriedades físicas de aço e inclusões foram obtidas do FactSage™ (BALE et al., 2002) versão 8.0 e Slag Atlas (1995), respectivamente. Considerando todas as inclusões sólidas (Al₂O₃, cálcio aluminados, espinélios e CaS) e inclusões líquidas (12CaO.7Al₂O₃) com 10 micrometros de diâmetro, a máxima flotação que pode acontecer seria menor que 3%, para todos os tipos de inclusões.

De fato, a flotação seria ainda menor, pois as análises de PDF (VAN ENDE *et al.*, 2013) mostram que a maior parte da distribuição de diâmetros das inclusões está no intervalo de 1 a 2 micrometros, após o tratamento de panela. Desta forma, é razoável ignorar a flotação de inclusões de ambos os modelos. Portanto, a diferença entre as predições dos modelos e os pontos experimentais parece estar relacionada com uma diferente composição do aço para a segunda panela, que não está relacionada com a composição inicial relatada no trabalho de Ren *et al.* (2017).

A Figura 4.6 mostra a predição do modelo de compartimentos para composição das inclusões e os pontos experimentais do trabalho de Ren *et al.* (2017). A partir dos dados gerados no modelo, duas formas de contabilidade das inclusões no distribuidor são retratadas. A primeira considerando todos os tipos de inclusões no sistema de acordo com o relatório de equilíbrio

termodinâmico e, a segunda, considerando apenas inclusões líquidas e CaS sólido. Pode ser visto que a última melhor representa a modificação da composição durante as primeiras três amostragens (~ 27 minutos), enquanto “todas as inclusões” melhor representa o restante dos dados experimentais.

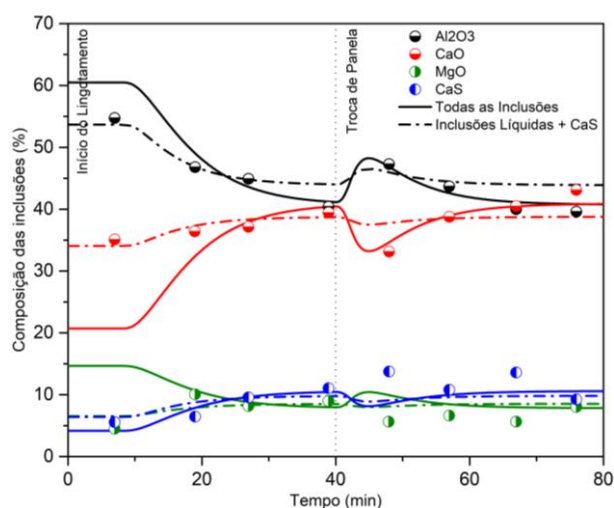


Figura 4.6 – Comparação das formas de contabilização para a predição da modificação da composição das inclusões no modelo de compartimentos. Linha tracejada considera apenas inclusões líquidas + CaS sólido e linha sólida considera todas as inclusões geradas pela operação de equilíbrio termodinâmico.

Um importante resultado não revelado pelo trabalho de Ren *et al.* (2017) é que devido a abordagem de cálculos de equilíbrio sucessivos deste tipo de modelo termodinâmico, inclusões não realísticas podem ser contabilizadas, se uma análise cuidadosa não for tomada. Neste caso, o método de contabilização de inclusões líquidas e CaS sólido revela que para o início do processo, as inclusões são muito similares àquelas provenientes da panela. Duas causas podem ter levado a este comportamento. A primeira é que durante o tempo de enchimento até o lingotamento em estado estacionário (período transiente), diferentes perfis de contaminação do aço ao longo do volume útil do distribuidor podem ter levado a diferentes perfis de composições de inclusões. Portanto, uma simples falta de representatividade amostral pode ter ocorrido no início do processo. Isto é uma suposição razoável, uma vez que a contaminação por oxigênio atmosférico ocorre na região da válvula longa, enquanto o procedimento de amostragem é realizado no lado oposto do distribuidor do tipo canoa, onde é esperado que as inclusões tenham sofrido menor modificação no período transiente.

A segunda causa pode estar relacionada com a influência da escória no fenômeno de reoxidação, que infelizmente não foi considerada nas premissas de Ren *et al.* (2017). A literatura afirma que a escória promove algum grau de reoxidação pela reação com o aço do

distribuidor (SASAI; MIZUKAMI, 2000; YAN et al., 2015). Além disto, o evento de abertura de olho pode causar o fenômeno de emulsificação da escória (CHATTERJEE; LI; CHATTOPADHYAY, 2017). Para os estágios iniciais de enchimento, quando o nível de aço ainda é baixo, alguns trabalhos reportam uma intensa emulsificação da escória devido a turbulência causada pelo forte jato do aço de entrada contra o fundo do distribuidor. Além disso, Holappa *et al.* (2013) reporta que diferentes composições de escória podem mudar a tensão interfacial entre aço e escória, influenciando negativamente a extensão da emulsificação e da reação interfacial.

Sendo assim, uma vez que intensa emulsificação da escória ocorra, para além do tempo considerável para a limpeza do aço, as menores gotículas de escória podem permanecer presas dentro do seio do aço. Consequentemente, estas gotículas se comportando como inclusões líquidas escoam em direção a válvula submersa no início do processo e, assim, podem ser amostradas com as inclusões regulares, levando a uma falta de representatividade dos resultados de modificação da composição química das inclusões regulares. Infelizmente, uma investigação apropriada desta causa não é possível devido à ausência de informações básicas sobre a composição da escória no trabalho de Ren *et al.* (2017)

A Figura 4.7 mostra a comparação de predições entre o modelo reacional e o modelo de compartimentos. Pode ser notado que o modelo de compartimentos oferece melhor predição geral dos dados experimentais que o modelo reacional, ao passo que o modelo reacional mostra um comportamento de modificação que não é consistente com os pontos amostrais relativos as porcentagens de Al_2O_3 e CaO .

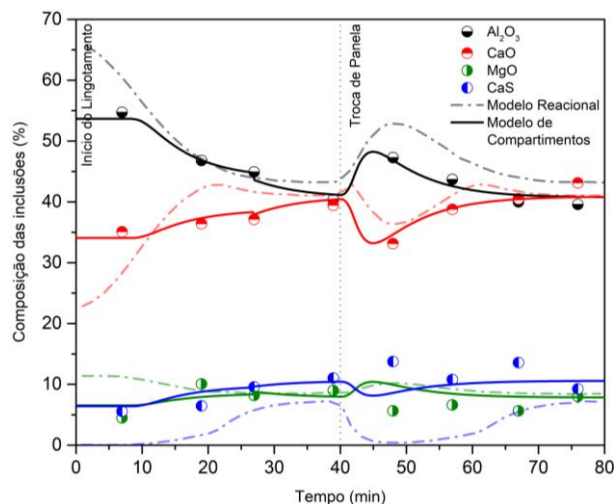


Figura 4.7 – Comparação de previsões de modificação da composição das inclusões pelo modelo reacional e o modelo de compartimentos. Linha tracejada para o modelo reacional e linha sólida para o modelo de compartimentos.

Ademais, o modelo reacional claramente não prediz satisfatoriamente a porcentagem de CaS da composição das inclusões. Ren *et al.* (2017) argumenta que a porcentagem experimental mais elevada de CaS poderia ser atribuída a “precipitação de CaS durante a solidificação e resfriamento” das amostras. Entretanto, em um estudo de formação de precipitados durante a solidificação de aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio, Wang *et al.* (2002) mostrou que o crescimento da casca ao redor das inclusões de CaO-Al₂O₃ é um processo difusivo que normalmente ocorre em baixas taxas de solidificação destes aços.

Portanto, para uma condição de rápida solidificação e resfriamento, típico dos procedimentos de amostragem convencional da siderurgia, o argumento de Ren *et al.* (2017) não é razoável, considerando a grande diferença entre a previsão do modelo reacional para a porcentagem de CaS e o ponto experimental. É claro que o modelo reacional não poderia lidar com fatores cinéticos dos fenômenos de reoxidação, enquanto o modelo de compartimentos pode razoavelmente emular o processo.

Pode ser notado que logo após a contaminação gerada pela operação de troca de panela, os pontos experimentais retratam um aumento da porcentagem de CaS e uma diminuição de MgO, desta forma, um comportamento de modificação contrário àquele predito pelo modelo de compartimentos. Uma vez que a tendência termodinâmica para a formação de CaS é altamente afetada pelo teor de oxigênio dissolvido na porção de aço novo que adentra o distribuidor, pelo menos por um breve momento, a diminuição de CaS e o aumento do MgO são esperados, como predito pelo modelo dinâmico. Como este efeito não ocorre de acordo

com os pontos experimentais, isto significa que a contaminação provocada pela operação de troca de panela não provoca o aumento do oxigênio dissolvido no aço da nova corrida, que adentra o distribuidor. Este fato, associado com o menor nível de oxigênio no estado estacionário após a troca de panela (Figura 4.4), reforça o argumento anterior de um diferente grau de oxidação para a segunda corrida do sequencial analisado.

4.5. Conclusões

Em resumo, um novo modelo de compartimentos foi descrito para prever a modificação das inclusões em aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio no distribuidor, aprimorando o conhecimento sobre os efeitos da contaminação de oxigênio atmosférico no estágio inicial de enchimento e nas operações de troca de panela. Ainda, o modelo propõe uma nova abordagem de forma a melhorar a acurácia do uso da termodinâmica computacional para o modelamento dos fenômenos de reoxidação no distribuidor.

4.6. Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento brasileiras CAPES, PROEX, CNPq, FAPES, e FINEP pelo suporte financeiro. A bolsa de doutorado CAPES No 88882.348704/2019-01 concedida a SVR é especialmente agradecida.

Declaração de conflito de interesses

Em nome de todos os autores, o autor correspondente declara que não existe conflito de interesses.

4.7. Referências bibliográficas

BALE, C. W. et al. FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189–228, 2002.

BRAGA, B. M. **Aprimoramento das Técnicas de Simulação dos Fenômenos Associados ao Escoamento do Aço em Distribuidores para Lingotamento Contínuo**. 2019. 154 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

BRAGA, B. M.; TAVARES, R. P. Description of a New Tundish Model for Treating RTD Data and Discussion of the Communication “New Insight into Combined Model and Revised

Model for RTD Curves in a Multi-strand Tundish” by Lei. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, n. 4, p. 2128–2132, 2018.

CHATTERJEE, S.; LI, D.; CHATTOPADHYAY, K. Tundish Open Eye Formation: A Trivial Event with Dire Consequences. **Steel Research International**, v. 88, n. 9, p. 1600436, 2017.

CHATTOPADHYAY, K.; ISAC, M.; GUTHRIE, R. I. L. Physical and Mathematical Modelling of Steelmaking Tundish Operations: A Review of the Last Decade (1999_2009). **ISIJ International**, v. 50, n. 3, p. 331–348, 2010.

CHEN, D. et al. Hydraulics and Mathematics Simulation on the Weir and Gas Curtain in Tundish of Ultrathick Slab Continuous Casting. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 2, p. 392–398, 2014.

GOTO, H.; MIYAZAWA, K. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Non-killed and Al-killed Steels. **ISIJ International**, v. 38, n. 3, p. 256–259, 1998.

HOLAPPA, L. et al. Active Tundish Slag. **Steel Research International**, v. 84, n. 7, p. 638–648, 2013.

JUNG, I.-H.; VAN ENDE, M.-A. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 51, n. 5, p. 1851–1874, 2020.

KIM, T. S.; HOLAPPA, L.; PARK, J. H. Influence of calcium aluminate flux on reoxidation behavior of molten steel during continuous casting process. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 47, n. 1, p. 84–92, 2020.

LEI, H.; NAKAJIMA, K.; HE, J.-C. Mathematical Model for Nucleation, Ostwald Ripening and Growth of Inclusion in Molten Steel. **ISIJ International**, v. 50, n. 12, p. 1735–1745, 2010.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed ed. New York: Wiley, 1999.

LI, M.; LIU, Y.; ZHANG, L. Effect of reoxidation on inclusions in steel during calcium treatment. **Metallurgical Research & Technology**, v. 116, n. 2, p. 206, 2019.

LING, H. et al. Multiphase Flow Behavior in a Single-Strand Continuous Casting Tundish during Ladle Change. **ISIJ International**, v. 60, n. 3, p. 499–508, 2020.

MAZUMDAR, D. Review, Analysis, and Modeling of Continuous Casting Tundish Systems. **Steel Research International**, v. 90, n. 4, p. 1800279, 2019.

PETERSEN, S. et al. SimuSage – the component library for rapid process modeling and its applications. **International Journal of Materials Research**, v. 98, n. 10, p. 946–953, 2007.

REN, Y. et al. A Reaction Model for Prediction of Inclusion Evolution During Reoxidation of Ca-Treated Al-Killed Steels in Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 3, p. 1433–1438, 2017.

SAHAI, Y.; EMI, T. **Tundish technology for clean steel production**. Hackensack, NJ: World Scientific, 2008.

SASAI, K.; MIZUKAMI, Y. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Tundish. **ISIJ International**, v. 40, n. 1, p. 40–47, 2000.

SEETHARAMAN, S. et al. (EDS.). **Industrial Processes**. Amsterdam: Elsevier, 2014.

Slag Atlas. 2 ed ed. Berlin: Springer Verlag, 1995.

SINGLA, R.; TRIPATHY, S.; DAS, S. K. An integrated phenomenological process model for prediction of oxygen pickup during open air tapping and pouring of liquid steel. **Chemical Engineering Science**. v. 203, p. 391–401, 2019.

SOLORIO-DIAZ, G. et al. Fluid Dynamics of Vortex Formation in Tundish Operations: Physical Modelling. **Steel Research International**, v. 78, n. 3, p. 248–253, 2007.

STOKES, G. G. On some cases of fluid motion. **Transactions of the Cambridge Philosophical Society**, v. 8, 1843.

TACKE, K.-H.; LUDWIG, J. C. Steel flow and inclusion separation in continuous casting tundishes. **Steel Research**, v. 58, n. 6, p. 262–270, 1987.

VAN ENDE, M.-A. et al. A Kinetic Model for the Ruhrstahl Heraeus (RH) Degassing Process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, n. 3, p. 477–489, 2011.

VAN ENDE, M.-A. et al. Evolution of Non-Metallic Inclusions in Secondary Steelmaking: Learning from Inclusion Size Distributions. **ISIJ International**, v. 53, n. 11, p. 1974–1982, 2013.

WANG, Y.; SRIDHAR, S.; VALDEZ, M. Formation of CaS on Al₂O₃-CaO inclusions during solidification of steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 33, n. 4, p. 625–632, 2002.

YAN, P. et al. Steel Reoxidation by Gunning Mass and Tundish Slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 3, p. 1242–1251, 2015.

ZEPEDA-DIAZ, F. A. et al. Mathematical Modelling of the Effects of Transient Phenomena on Steel Cleanliness during Tundish Transfer Practices. **ISIJ International**, v. 59, n. 1, p. 51–59, 2019.

ZHANG, J.; LEE, H.-G. Numerical Modeling of Nucleation and Growth of Inclusions in Molten Steel Based on Mean Processing Parameters. **ISIJ International**, v. 44, n. 10, p. 1629–1638, 2004.

CAPÍTULO 5. DISCUSSÃO ADICIONAL SOBRE O ARTIGO B

5.1. Introdução e justificativa da abordagem de modelamento para a predição de modificação das inclusões

No capítulo anterior, um modelo de compartimentos foi desenvolvido para a predição da modificação das inclusões não metálicas no distribuidor e seus resultados foram comparados com o modelo vigente da literatura. Para atingir o objetivo de produzir resultados mais acurados em relação aos dados experimentais disponíveis, algumas alterações foram propostas para melhorar a predição de modificação ao longo das duas primeiras corridas de um sequencial.

A princípio, é importante notar que os dados experimentais disponibilizados por Ren *et al.* (2017) não trouxeram informações sobre as fases que constituíam as inclusões presentes nas amostras coletadas, mas apenas a composição química geral média representada por meio de compostos base, como Al_2O_3 , CaO , MgO e CaS . Na realidade, parte das inclusões não metálicas presentes nos aços podem ser constituídos de compostos complexos, como cálcio-aluminatos, espinélios, monóxidos, cálcio-silicatos, dentre outros (PARK; ZHANG, 2020). Além disso, para a classe de aço estudado, podem existir também inclusões com estrutura multifásicas como, por exemplo, cálcio-aluminatos líquidos enclausurados por casca sólida de sulfato de cálcio (YANG *et al.*, 2013). Desta forma, uma vez que o *software* de termodinâmica computacional FactSage™/SimuSage™ utiliza soluções sólidas e sólidos puros para os cálculos de equilíbrio, considerações devem ser tomadas no modelamento para representar a composição geral das inclusões nos termos disponibilizados por Ren *et al.* (2017).

No modelo reacional de Ren *et al.* (2017), realizou-se o equilíbrio total do aço proveniente da panela com o *pick-up* de oxigênio da contaminação atmosférica ($\Delta O = 13 \text{ ppm}$) para cada passo de tempo do intervalo de enchimento do distribuidor (8.7 minutos). Como resultado, as inclusões líquidas e CaS sólido estáveis na condição da panela, são modificados instantaneamente na entrada do distribuidor pelo cálculo de equilíbrio na condição de aumento do oxigênio total. Uma forma de observar a consequência desta abordagem na previsão das inclusões no distribuidor é a partir da construção das janelas de lingotamento como proposto por Hollapa *et al.* (2003). As janelas de lingotamento mostram campos de

estabilidade de inclusões líquidas em determinadas condições de composição e temperatura dos aços. As regiões de estabilidade são delimitadas por curvas de saturação de compostos que pode precipitar como inclusões sólidas durante o processo estudado.

A Figura 5.1 e a Figura 5.2 trazem as janelas de lingotamentos para o aço acalmado ao alumínio e tratado ao cálcio abordado no artigo B (capítulo 4). As janelas foram construídas utilizando o *software* FactSage™ 8.0, com uso dos bancos de dados FTmisc e FToxid. As regiões de inclusões líquidas são compreendidas entre as linhas de precipitação de CaS, $MgAl_2O_4$ e CA (cálcio-aluminatos). Para baixos valores de alumínio (lado esquerdo do campo), existe a tendência de formação de cálcio-silicatos, delimitando assim um campo líquido com formato aproximadamente triangular.

As janelas da Figura 5.1 representam uma configuração de modelamento no qual todas as fases disponíveis para a composição do banho metálico são selecionadas, ou seja, possuem possibilidade de serem formadas. A Figura 5.2 representam uma configuração distinta, na qual existe apenas a possibilidade de formação de CaS e CA como fases sólidas. Para ambas as configurações, pode-se notar que maiores teores de cálcio são necessários para tornar as inclusões totalmente líquidas em condições de maiores teores de oxigênio total. Além disso, nota-se que as janelas resultantes destas condições são mais largas. Contudo, para qualquer caso, há um estreitamento da região líquida para maiores teores de Al, fechando o campo líquido. No geral, os aspectos das janelas são similares aos propostos por Hollapa *et al.* (2003) e por Leão *et al.* (2019).

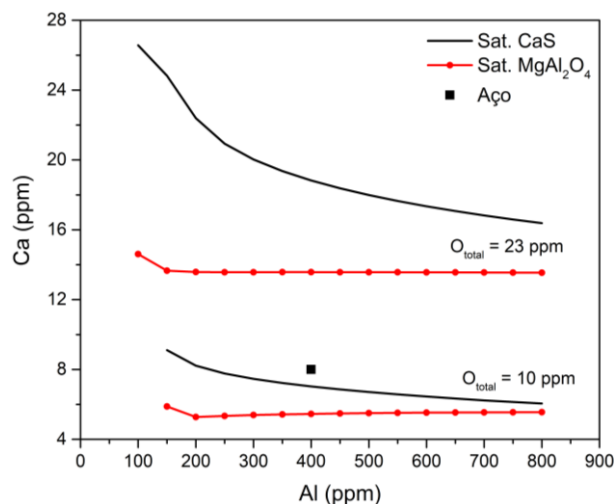


Figura 5.1 - Janela de lingotamento para o aço acalmado ao alumínio e tratado ao cálcio do artigo B, na temperatura de 1550°C. As curvas denotam os limites de saturação de CaS (linha preta) e espinélio $MgAl_2O_4$ (linha vermelha), nos teores de oxigênio totais assinalados. Este diagrama representa uma configuração de modelamento com todas as fases disponíveis selecionadas.

Em ambas as figuras, são mostrados os pontos relativos à composição do aço (cálcio e alumínio) do artigo B (Tabela 4.3). Pode-se notar que, por estarem acima da linha para precipitação de CaS com $O_{total} = 10 \text{ ppm}$, as simulações do aço da panela apresentam inclusões líquidas e sulfetos de cálcio sólidos, não importando a escolha de modelamento tomada. Entretanto, com a exposição ao ar atmosférico no enchimento do convertedor e a consequente reoxidação do banho metálico ($O_{total} = 23 \text{ ppm}$), situações distintas são encontradas. Caso seja considerada a possibilidade de formação de todas as inclusões (Figura 5.1), o ponto relativo à composição do aço encontra-se abaixo da curva de precipitação do espinélio ($MgAl_2O_4$), portanto torna-se possível a formação deste tipo de inclusão sólida além da presença das inclusões líquidas. Entretanto, caso seja considerada apenas a possibilidade de formação de inclusões de cálcio-aluminatos (Figura 5.2), as inclusões geradas situam-se dentro do campo de inclusões líquidas, não havendo possibilidade de formação de inclusões sólidas no distribuidor.

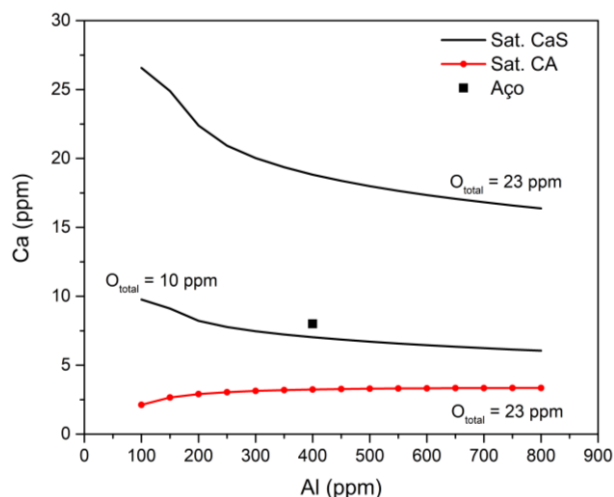
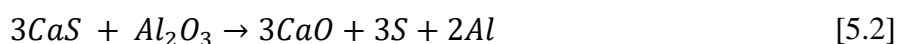


Figura 5.2 - Janela de lingotamento para o aço acalmado ao alumínio e tratado ao cálcio do artigo B, na temperatura de 1550°C. As curvas denotam os limites de saturação de CaS (linha preta) e cálcio-aluminatos CA (linha vermelha), nos teores de oxigênio totais assinalados. Este diagrama representa uma configuração de modelamento com apenas CaS e cálcio-aluminatos como fases sólidas possíveis de serem formadas.

Relacionando estas análises com os dados apresentados na Figura 4.7, nota-se que a abordagem de realizar o equilíbrio total do aço advindo da panela com o *pick-up* de oxigênio da contaminação não é adequado, pois não importando a configuração de modelamento adotada (Figuras Figura 5.1 e Figura 5.2), não seria possível reproduzir o resultado da primeira amostragem de cerca de 5% de CaS. Esta discrepância entre a predição e os dados experimentais pode estar relacionada às restrições cinéticas da modificação das inclusões de CaS, que são ignoradas na rotina de equilíbrios termodinâmicos. As reações que podem descrever a modificação do sulfeto de cálcio com o *pick-up* de oxigênio são representadas pelas Eqs. [5.1] e [5.2] (VERMA *et al.*, 2012) (YANG *et al.*, 2013).



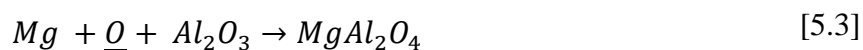
Para endereçar esta restrição, o modelo de compartimentos realiza uma correção a fim de evitar a supressão imediata das inclusões de CaS. Como mostrado pelo fluxograma de modelamento da Figura 4.4, o modelo realiza uma separação virtual das inclusões provenientes da panela através da operação unitária de separação de fases (*phase splitter*), submetendo apenas o banho metálico ($\underline{O} = 3,54 \text{ ppm}$) à reação com o *pick-up* de 13 ppm de oxigênio atmosférico. A partir da aplicação deste equilíbrio, novas inclusões líquidas e espinélios sólidos são gerados, vindo a somar-se com as inclusões da panela na operação

unitária de mistura (*mixer*). Considera-se que esta abordagem é razoável, já que o produto do cálculo deste equilíbrio é o mesmo da previsão realizada para a situação de equilíbrio total do aço da panela, como mostrado na janela de lingotamento da Figura 5.1.

Para a construção das curvas de previsão de modificação, duas considerações foram testadas para a contabilização das inclusões no distribuidor. A primeira foi contabilizar todas as inclusões presentes no banho metálico (“*All Inclusions*”), enquanto a segunda foi contabilizar apenas as inclusões líquidas e CaS sólido (“*Liquid Inclusions + CaS*”). A plotagem das duas formas de contabilização (Figura 4.6) mostra que a segunda forma tem demonstrado maior acurácia até a terceira amostragem, enquanto a primeira mostra melhor resposta para o restante do sequencial.

No artigo foram apresentadas duas causas que podem estar relacionadas com esta situação. A primeira é a possibilidade de inadequada representatividade das primeiras amostragens realizadas na região correspondente a zona D, ou seja, oposta àquela fonte de contaminação atmosférica. Neste sentido, Ren *et al.* (2017) não forneceu detalhes quanto a variabilidade numérica dos pontos experimentais obtidos. A segunda razão pode ser a influência da escória no regime transiente de operação, seja pela reação com o banho metálico, ou pelo carregamento de gotículas emulsionadas desta fase pelo campo de escoamento do aço.

Contudo, existe também a possibilidade de restrições de natureza cinética para a formação das inclusões de espinélio a partir da modificação das inclusões de alumina, segundo a Eq. [5.3] (PARK; ZHANG, 2020). Como visto na Eq. [5.1], o oxigênio absorvido pela contaminação atmosférica também é força motriz da modificação das inclusões de sulfeto de cálcio, fato este que pode contribuir para o seu rápido consumo e eventual desaceleração da modificação tanto de CaS, quanto de $MgAl_2O_4$.



A hipótese de restrição cinética é corroborada por investigações que utilizam a técnica de função de densidade populacional (*population density function – PDF*) para o estudo dos mecanismos de crescimento de inclusões. Segundo Tan (2017), foi verificado que as inclusões de espinélio geradas a partir da reoxidação (inclusões secundárias) tem cerca de metade do

diâmetro médio das inclusões geradas na desoxidação (inclusões primárias) de aços tratados ao cálcio. Além disso, uma vez que as novas inclusões de espinélio são formadas na reoxidação, a taxa de formação e crescimento tende a diminuir com o prosseguimento do tempo, sendo que para pequenos tamanhos ($< 1 \mu\text{m}$), a difusão dos solutos tem prevalência de controle cinético. Após este tamanho, o aumento das inclusões deixa de ser controlado por difusão e passar a ser controlado por mecanismos de colisão e aglomeração.

Em relação do aumento do tamanho por colisão e aglomeração, vários autores concluíram, por investigações distintas, que as inclusões de espinélio possuem uma tendência a aglomeração muito baixa (ou mesmo nula) quando comparada as inclusões de alumina (CAO *et al.*, 2019; DU *et al.*, 2017; KANG *et al.*, 2011; KIMURA *et al.*, 2001). Portanto, como a atração do MgAl_2O_4 é baixa, a fração da distribuição com menores tamanhos tende a ficar mais susceptível ao arrastamento pelo campo de escoamento do aço, retardando o crescimento geral das inclusões. Outro aspecto importante sobre as inclusões de espinélio é que uma vez que o processo difusivo do soluto do banho é relativamente rápido através da casca recém-formada de MgAl_2O_4 sobre as inclusões de alumina (LIU *et al.* 2018), a restrição para o avanço da modificação das inclusões é a disponibilidade de Mg no banho metálico. Considerando que o magnésio está em maior parte presente na forma de MgO nas inclusões líquidas, é necessário que ocorra a modificação das inclusões líquidas, favorecendo o processo de dissolução do óxido, para que seja possível o prosseguimento da modificação das inclusões de alumina, retardando desta forma o processo geral de formação de espinélio.

Finalmente, relacionando as informações de trabalhos realizados em experimentos estáticos com a situação da dinâmica de contaminação do distribuidor, é possível justificar a escolha tomada para o modelo de compartimentos proposto. Uma vez que a reoxidação é cessada ao final da etapa de enchimento, os efeitos da alimentação de aço não contaminado da panela juntamente com o carregamento de parte das inclusões que estão em lenta modificação para o veio, pode haver o retardamento da cinética global de modificação das inclusões, de forma a atrasar a contribuição relativa do espinélio na composição média das inclusões do distribuidor. A fração de inclusões que permanecer por mais tempo no equipamento, principalmente nas zonas de recirculação (Figura 4.2), possui maior tendência a colisão e ao crescimento, sendo melhor detectadas no sistema de amostragem e análise. Neste sentido, considerou-se a transição na abordagem de contabilização das inclusões por volta da terceira amostragem, mantendo a acurácia de predição para os demais pontos experimentais. O

intervalo de tempo após o fim da reoxidação e a mudança da abordagem para a contabilização das inclusões no modelo é compatível com o intervalo de tempo para crescimento das inclusões como relatado por Tan (2017).

Ressalta-se que testes com outras seleções de fases disponíveis nos bancos de dados FToxid e FTmisc não produziram resultados adequados na simulação de predição, tampouco o artifício de diferentes formas da contabilização das inclusões geradas. Desta forma, pode-se inferir que a dinâmica de formação de inclusões de $MgAl_2O_4$ tem grande importância no modelamento para a predição da modificação das inclusões no distribuidor, no caso de aços acalmados ao alumínio e tratados ao cálcio.

5.2. Influência do *pick-up* de oxigênio e da composição do aço no comportamento de contaminação

A influência de diferentes teores de *pick-up* de oxigênio ($\Delta T.O.$) na composição e na distribuição das fases das inclusões foram simuladas a partir do modelo proposto no Artigo B (capítulo 4) e os resultados são mostrados nas Figuras Figura 5.3 a Figura 5.5. Os diferentes teores de *pick-up* testados podem ser interpretados como diferentes situações de contaminação oriundas de condições operacionais onde não há inertização completa do equipamento, como foi analisado no modelo proposto do Artigo A (capítulo 3).

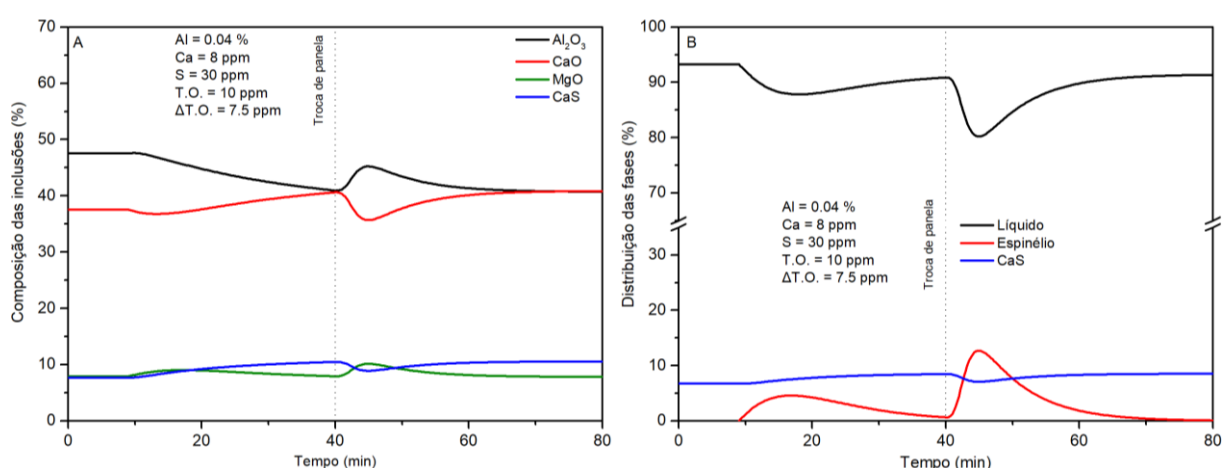


Figura 5.3 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\Delta T.O. = 7,5$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

Os resultados mostram que o aumento do *pick-up* (7,5 ppm para 30 ppm) promove maiores porcentagens de Al_2O_3 nas inclusões em detrimento do CaO , imediatamente após a absorção

do oxigênio atmosférico pelo aço. Contudo, o efeito da contaminação é rápido e, devido a dinâmica de escoamento do equipamento modelado, as composições das inclusões retornam para valores similares ao final de cada corrida simulada. Pode-se notar também que os patamares de MgO e CaS são pouco afetados nas condições analisadas.

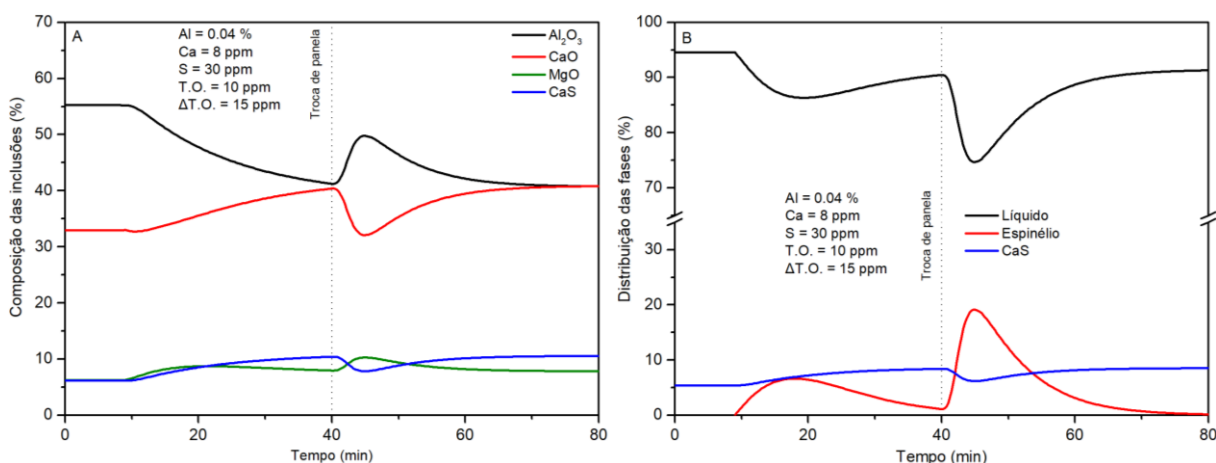


Figura 5.4 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\Delta T.O. = 7,5$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

Nos gráficos relativos às distribuições das fases (lado B de cada Figura), nota-se que as inclusões são compostas de cerca de 95% de fase líquida e 5% de CaS quando modificadas na etapa de enchimento. Em seguida, existe o surgimento de fase sólida de espinélio que, devido às restrições cinéticas discutidas na seção 5.1, apenas atinge um pico máximo compreendido entre 5 e 10%, tendendo a ser reduzido a um patamar residual ao final corrida devido a dinâmica de alimentação do aço da panela.

Todavia, na contaminação oriunda da operação da troca de panela, ocorre acentuada transformação das inclusões líquidas para espinélio, sendo que pico de segunda fase varia de 12,50% ($\Delta T.O. = 7,5$ ppm) a 24,1% ($\Delta T.O. = 30$ ppm), enquanto a quantidade de líquido é reduzida para valores entre 80,21% e 70,14%, respectivamente. A porcentagem de CaS mostra-se pouco suscetível a variação em relação ao pick-ups, apresentando apenas uma ligeira variação nas etapas de enchimento e troca de panela.

A Figura 5.6 mostra a evolução da quantidade de inclusões no distribuidor em função do tempo de sequencial, considerando os diferentes níveis de *pick-up*. Como esperado, nota-se que quanto maior a contaminação, maior número de inclusões são gerados pela oxidação,

contudo o aumento relativo na variação de *pick-up* de 15 ppm para 30 ppm é menor que no caso de 7,5 ppm para 15 ppm.

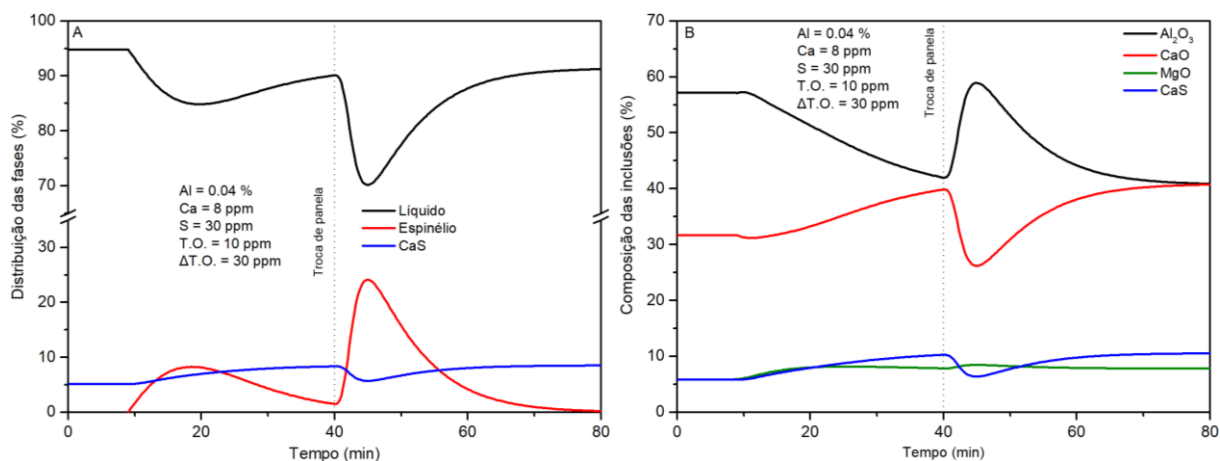


Figura 5.5 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\Delta T.O. = 7,5$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

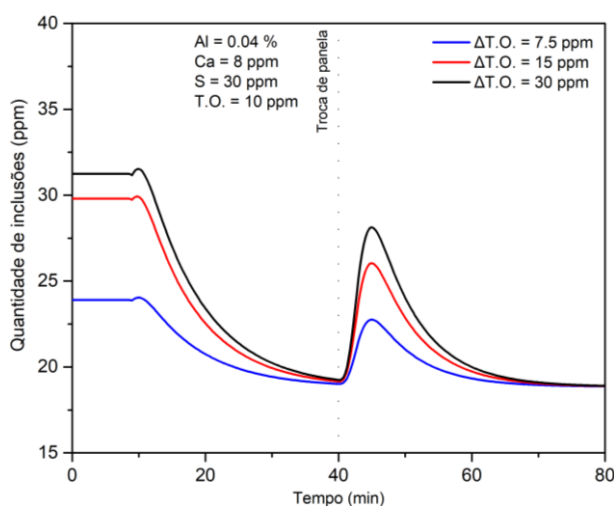


Figura 5.6 - Quantidade de inclusões presentes no aço para diferentes *pick-ups* de oxigênio nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

As Figuras 5.7 a 5.9 mostram a influência do teor de alumínio do aço no comportamento de contaminação do distribuidor no início do sequencial. Ao contrário do caso anterior, o aumento do teor de alumínio do banho de 0,04% para 0,1% promove aumento uniforme da porcentagem de CaS e a diminuição do CaO nas inclusões, permanecendo as demais curvas praticamente inalteradas. Os gráficos relativos à distribuição das fases mostram que enquanto a curva de espinélio é pouco afetada, a porcentagem de fase líquida é reduzida, principalmente para a situação $Al = 0,1\%$. Como, em contrapartida, a curva relativa à fase CaS tem um aumento de patamar, supõe-se a ocorrência de consumo de CaO da fase líquida para a formação de uma casca sólida de sulfeto de cálcio na superfície externa das gotículas,

como mencionado na seção 5.1. Este comportamento é corroborado quando relacionado com os resultados mostrados na Figura 5.10, onde pode ser notado que o aumento do teor de Al provoca menor efeito de precipitação adicional de inclusões do que visto para o caso da Figura 5.6 (aumento de $\Delta T.O.$), portanto indicando que o alumínio presente no banho metálico tem um caráter de aumento de potencial químico para a precipitação da fase sulfeto.

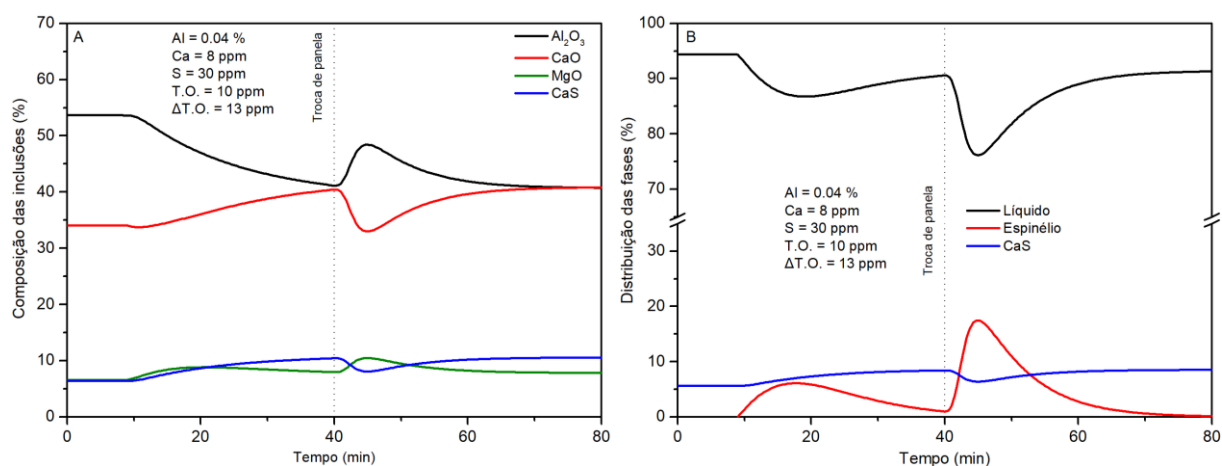


Figura 5.7 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $Al = 0,04\%$ nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

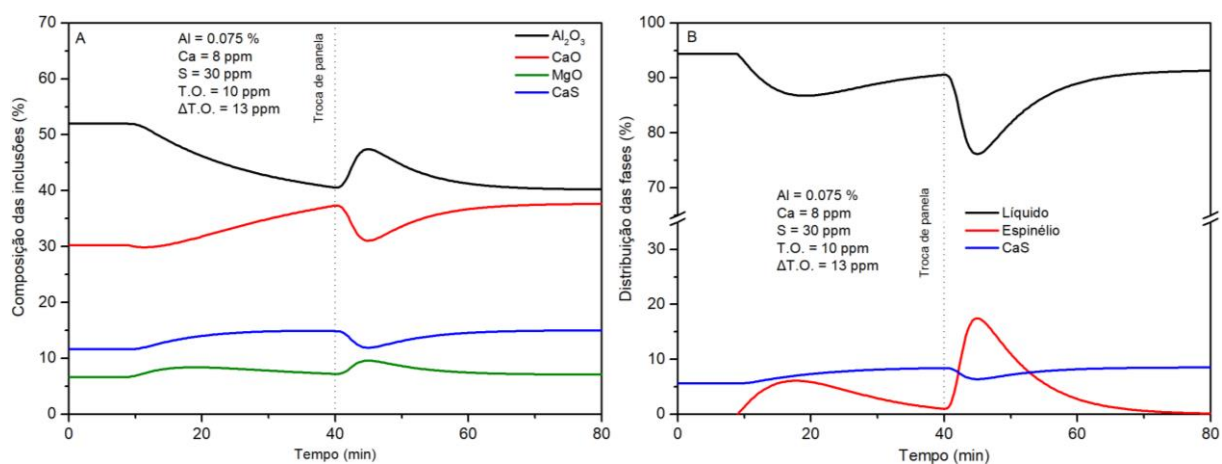


Figura 5.8 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $Al = 0,075\%$ nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

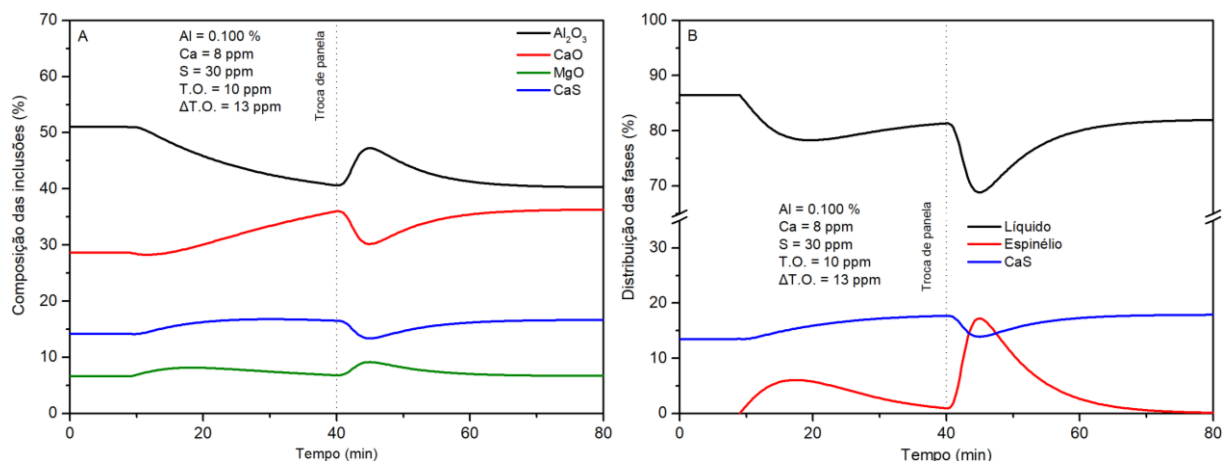


Figura 5.9 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\underline{Al} = 0,1\%$ nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

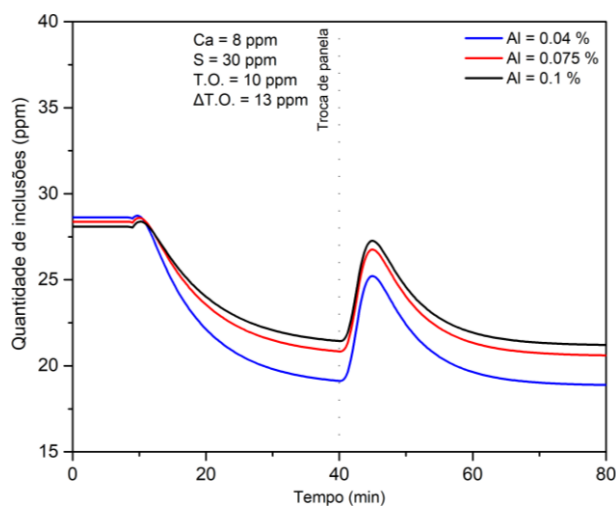


Figura 5.10 - Quantidade de inclusões presentes no aço com diferentes teores de Al nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

Por fim, as Figuras 5.11 a 5.13 trazem os efeitos da variação do teor de cálcio do aço na modificação da composição e distribuição das fases das inclusões no início do sequencial. Em termos gerais, os efeitos do cálcio muito mais acentuados quando comparados aos efeitos das situações anteriores, reforçando a importância do controle operacional adequado da prática de modificação ao cálcio.

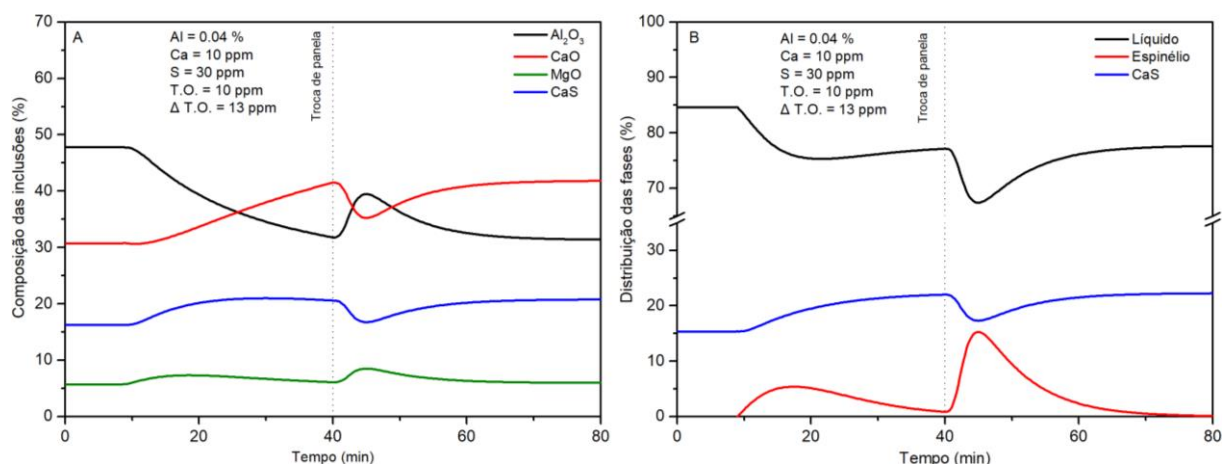


Figura 5.11 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para $\underline{Ca} = 10$ ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

Comparando a Figura 5.11 com a Figura 5.7 (situação de validação do Artigo B), é possível notar que o incremento de apenas 2 ppm de Ca provoca considerável mudança na composição das inclusões, com a redução uniforme da porcentagem de Al_2O_3 e o aumento da curva relativa à porcentagem de CaS. Em relação as fases (Figura 5.11B), nota-se aumento expressivo da quantidade de CaS em função da redução da fase líquida, indicando o início da precipitação acentuada de sulfeto na superfície da fase líquida, como no caso da análise do Al.

Para teores mais elevados de cálcio de 20 e 30 ppm (Figuras 5.12A e 5.13A), nota-se a que a precipitação de sulfeto de cálcio é tão acentuada que as inclusões passam a ser formadas composta majoritariamente de CaS, mesmo durante a etapa de enchimento, onde existe alto teor de oxigênio dissolvido no banho metálico. Nesse sentido, a formação de fase sulfeto de cálcio tem prevalência sobre a formação de óxido cálcio, em devido a soma de fatores, como grande potencial termodinâmico e maior cinética de nucleação e crescimento. Cessado a contaminação da etapa de enchimento, existe o contínuo enriquecimento de CaO na fase líquida com o avanço do tempo da primeira corrida.

Na modificação relativa à contaminação devido a troca de panela, as curvas de composição revelam-se, no geral, menos sensíveis a variação de *pick-up* de oxigênio, além de manterem patamares virtualmente idênticos de CaO e CaS ao final da segunda corrida para o caso de $Ca = 30$ ppm. Os gráficos das distribuições de fases mostram as inclusões sendo compostas majoritariamente de fase sólida CaS para adições de cálcio de 20 e 30 ppm.

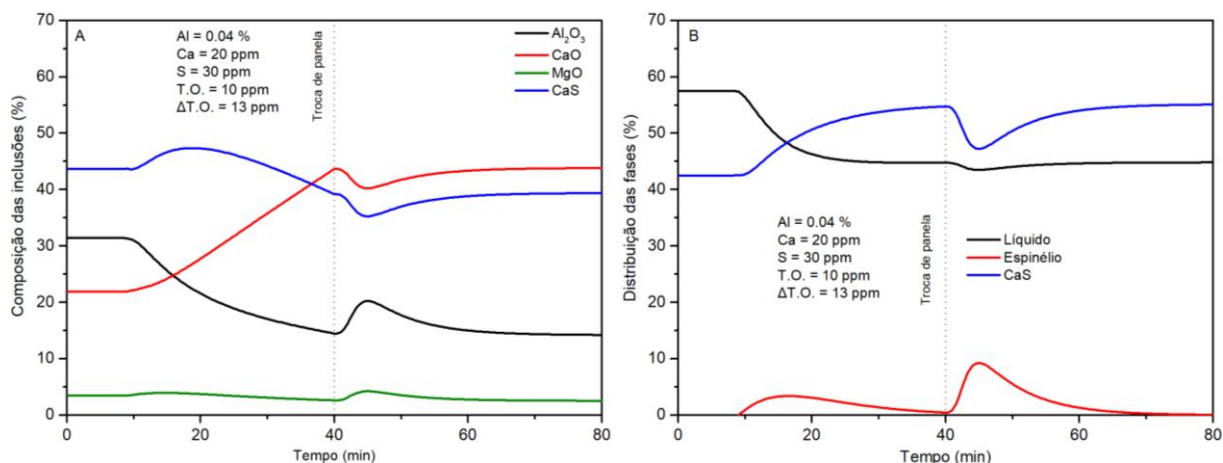


Figura 5.12 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Ca = 20 ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

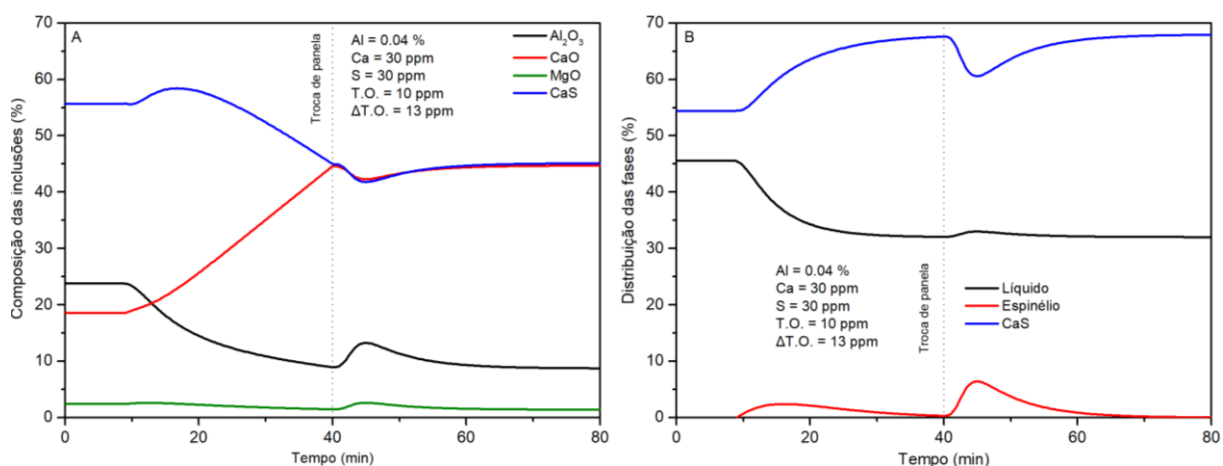


Figura 5.13 - Modificação da (A) composição e (B) distribuição das fases das inclusões para Ca = 30 ppm nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

A Figura 5.14 mostra que o aumento de cálcio do aço leva a um incremento uniforme da quantidade de inclusões no distribuidor ao longo das duas primeiras corridas de um sequencial. Além disso, devido ao efeito primário de precipitação de CaS, as curvas são menos sensíveis aos *pick-ups* de oxigênio que no caso do Al (Figura 5.10). Também pode ser observado que o aumento na quantidade de inclusões é parecido quando o teor de cálcio é aumentado de 10 ppm para 20 ppm e no caso de aumento de 20 ppm para 30 ppm.

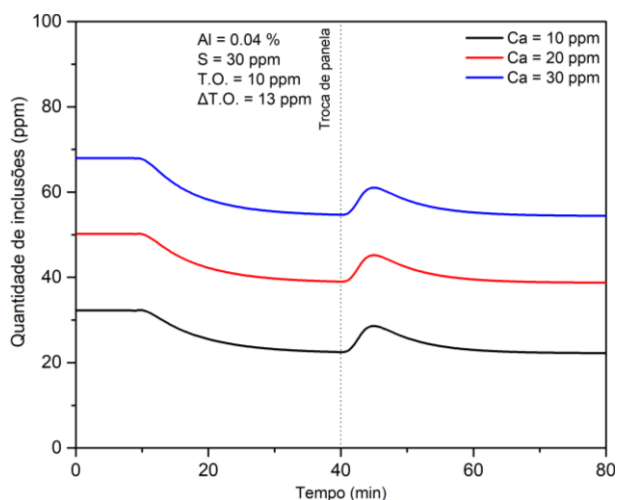


Figura 5.14 - Quantidade de inclusões presentes no aço com diferentes teores de Ca nas duas primeiras corridas de um sequencial do distribuidor modelado no Artigo B (capítulo 4).

5.3. Referências bibliográficas

CAO, L., WANG, G., ZHAO, Y., SRIDHAR, S., LEI, H. MgAl₂O₄ Inclusion Agglomeration on the Surface of Liquid Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 50, p. 2502-2507, 2019.

DU, G., LI, J., WANG, Z., SHI, C. Effect of Magnesium Addition on Behavior of Collision and Agglomeration Between Solid Inclusion Particles on H13 Steel Melts. **Steel Research International**. v. 88, issue 3, p. 1600185-1600192, 2017.

HOLAPPA, L., HAMALAINEN, M., LIUKKONEN, LIND, M. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 111–115, 2003.

KANG, Y., SAHEBKAR, P., SCHELLER, R., MORITA, K., SICHEN, D. Observation on Physical Growth of Nonmetallic Inclusion in Liquid Steel During Ladle Treatment. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 42, p. 522-534, 2011.

KIMURA, S., NAKAJIMA, K., MIZOGUCHI, S. Behavior of alumina-magnesia complex inclusions and magnesia inclusions on the surface of molten low-carbon steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 32, p. 79-85, 2001.

LEÃO, P. B. P., KLUG, J. L., CARNEIRO, C. A. R., CALDAS, H., BIELEFELDT, W. V. Castability and inclusions in a low sulfur Ca-treated peritectic steel for deoxidation techniques. **Steel Research International**, v. 90, n. 1900151, p. 1-10, 2019.

PARK, J. H., ZHANG, L. Kinetic Modeling of Nonmetallic Inclusions Behavior in Molten Steel: A Review. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v.51, p. 2453-2482, 2020.

REN, Y. et al. A Reaction Model for Prediction of Inclusion Evolution During Reoxidation of Ca-Treated Al-Killed Steels in Tundish. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 48, n. 3, p. 1433–1438, 2017.

TAN, J. **Inclusion Changes During Reoxidation**. 2017. 142 f. Tese. (Doctor of Philosophy in Material Science and Engineering) – Carnegie Mellon University, Pittsburgh - PA, 2017.

VERMA, N., PISTORIUS, P. C., FRUEHAN, R. J., POTTER, M. S., OLTMANN, H. G., PRETORIUS E. B. Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-Killed Steel: Reaction Steeps. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43, p. 830-840, 2012.

YANG, W., ZHANG, L., WANG, X., REN, Y., LIU, X., SHAN, Q. Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel During Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment. **ISIJ International**. v. 53, n. 8, p. 1401-1410. 2013.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho realizou o estudo do comportamento da contaminação dos aços em distribuidores de lingotamento contínuo por meio de modelos dinâmicos. Os modelos foram desenvolvidos em *software* de termodinâmica computacional e obtiveram boas concordâncias com os dados experimentais de situações industriais e operacionais diversas.

O foco da investigação foi a contaminação gerada pela absorção de gases atmosféricos em períodos transientes de operação, como no início de sequenciais e em trocas de panela. Novas abordagens simplificadas foram utilizadas para o cômputo de contaminações complementares em regime estacionário de operação, como aquelas advindas de reações banho metálico/pó de cobertura e devido ao entranhamento pelo uso de prática de aquecimento por tochas a plasma. De forma complementar, foi analisada a influência da reoxidação atmosférica no comportamento da modificação química das inclusões não metálicas provenientes do refino secundário. Em relação aos objetivos específicos do trabalho, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A opção pelo modelamento de distribuidores de lingotamento contínuo por meio da abordagem de modelos de compartimentos revela-se adequada para a reprodução do padrão de escoamento de equipamentos com características distintas.
- O complexo distribuidor em forma de H (artigo A) pode ter seu escoamento interpretado utilizando a analogia simplificada de um reator CSTR. Por outro lado, a geometria mais simples do distribuidor em formato de canoa com modificadores de fluxo dique/coluna de bolhas (artigo B) requer modelo de compartimento mais complexo, composto de um volume mistura perfeita em série com um volume de mistura pistonada com dispersão axial.
- Os distribuidores apresentam dois comportamentos similares em relação a contaminação por gases atmosféricos na primeira corrida de um sequencial: Acumulação de contaminação durante o enchimento e dissolução após a abertura do(s) veio(s) de lingotamento. A curva de dissolução é dependente das características de escoamento de cada equipamento e pode ter seu efeito prolongado para além da metade do lingotamento da primeira corrida.

- Para o cômputo da contaminação provocada pela utilização de pó de cobertura rico em SiO_2 , o modelamento proposto, composto de uma rotina de transferência de calor com mudança de fase em conjunto com a metodologia EERZ revela-se adequado para a finalidade do fenômeno estudado.
- A utilização de pó de cobertura provoca a contaminação contínua do aço por silício devido a redução da SiO_2 pelos solutos presentes no banho metálico, como alumínio e manganês. A região inferior da camada de cobertura sofre fusão parcial em contato com o aço, existindo a tendência de aumento da fração líquida com o tempo. A camada de cobertura sofre modificação de composição química ao longo da corrida, empobrecendo em SiO_2 e enriquecendo em outros óxidos como Al_2O_3 e MnO .
- A porosidade tem influência direta sobre o comportamento geral do pó de cobertura durante a operação do distribuidor. A depender da intensidade da sinterização ou da não uniformidade durante o carregamento sobre o banho, a camada pode apresentar região com maior fração de fase líquida, acarretando piora do isolamento térmico e aumento do patamar de contaminação do aço ao final da corrida.
- A simulação do aquecimento por tochas a plasma mostra que a prática tem potencial para provocar severo efeito deletério na qualidade do aço. Devido ao caráter acumulativo das contaminações por nitrogênio e hidrogênio, ao final da corrida os níveis de destes gases podem ser comparáveis a aqueles etapa de enchimento, caso não seja promovida a inertização e vedação das câmaras de aquecimento. A incorporação de oxigênio ocasionada pelas tochas reverte a tendência de queda e mantém um patamar de reoxidação estável, sendo que a nova carga de inclusões de Al_2O_3 formadas são descarregadas diretamente nos veios de lingotamento.
- A influência conjunta de parâmetros operacionais e diferentes níveis de inertização de partida do distribuidor em relação ao pico de contaminação ao final da etapa de enchimento foi analisada. Como esperado, melhores práticas de inertização levam a menores teores de contaminação. Além disso, o aumento da vazão mássica de entrada e diâmetro da válvula longa diminuem os teores gerais de contaminação ao final da etapa de enchimento. É importante notar que, mesmo com parâmetros operacionais ótimos, se a prática de inertização não for bem executada, o aço poderá sofrer um nível de reoxidação (> 10 ppm) mais elevado do que o requerido para operações que demandem alto controle da limpidez de inclusões não metálicas.

- No caso da prática de aquecimento, o aumento da vazão volumétrica do gás gerador de plasma e a diminuição do diâmetro dos bicos das tochas aumentam a incorporação de gases no banho. Para qualquer caso, nota-se que a absorção de nitrogênio é altamente afetada pelo efeito tensoativo do oxigênio na superfície do aço. Por causa disto, os teores de nitrogênio são relativamente mais elevados em situação de menor reoxidação do banho metálico, como no caso de maiores níveis de inertização. Neste sentido, os resultados obtidos neste trabalho demonstram boa concordância com outros resultados reportados na literatura para distribuidores em situações industriais distintas.
- O novo modelo proposto para predição da modificação das inclusões não metálicas de um aço acalmado ao alumínio e tratado ao cálcio quando reoxidado em períodos transientes de operação se mostra mais acurado que o modelo anteriormente publicado. A abordagem por meio de modelo de compartimento com aplicação parcial de equilíbrio termodinâmico em cada etapa, apresenta como pontos principais:
 - Descreve o escoamento do aço de forma mais aderentes aos resultados de modelos físicos de distribuidores com geometria e configuração de modificadores de fluxo similares presente na literatura.
 - Reproduz simplificadamente as restrições cinéticas dos fenômenos de reações químicas complexas entre banho metálico-inclusões.
 - Possui elevada acurácia para a predição do comportamento de modificação, sobretudo em relação ao teor de sulfeto de cálcio, que pode estar presente como partícula avulsa ou na forma de casca externa as inclusões de cálcio-aluminatos.

CAPÍTULO 7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

As principais contribuições originais proporcionadas por este trabalho a área de estudo da contaminação dos aços em distribuidores de lingotamento contínuo podem ser resumidas em:

- Desenvolvimento de modelo dinâmico (Artigo A) para estudo da contaminação dos aços por gases atmosféricos (N_2 , O_2 e H_2O) em períodos transientes de operação dos distribuidores. Por meio do modelo criado, é possível descrever as curvas de contaminação em várias situações operacionais diferentes.
- Elaboração de abordagem simplificada para a avaliação da contribuição da contaminação devido ao uso de pós de cobertura ricos em SiO_2 . A partir desta abordagem, é possível realizar a predição da variação temporal da estrutura e composição química da camada ao longo da corrida e bem como da obtenção indireta do seu perfil de temperatura transversal.
- Estudo da influência da porosidade na característica estrutural da camada de pó e nos perfis de contaminação resultantes ao longo da primeira corrida de um sequencial.
- Obtenção das curvas de contaminação ocasionadas pelo uso da prática de aquecimento por tochas a plasma. Análise da influência das variáveis operacionais e dos diferentes níveis de inertização nos patamares máximos de contaminação do período de enchimento do distribuidor.
- Construção de novo modelo (Artigo B) para a investigação do comportamento da modificação das inclusões não metálicas provenientes da panela, em função da reoxidação dos aços no início do sequencial.

CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Considerar a contribuição de contaminação causada por reações do banho metálico com o revestimento refratário ou com a massa de projeção utilizado para recuperação do equipamento entre sequenciais.
- Verificar a influência de propriedades do aço como viscosidade e tensão superficial nos fenômenos de contaminação, tanto em relação a absorção de gases quanto na reação química do aço com as fases óxidos.
- Desenvolver um modelo dinâmico capaz de endereçar o fenômeno de contaminação simultaneamente com a modificação das inclusões.
- Verificar a possibilidade acoplamento de rotina específica para a investigação do coalescimento, formação de clusters e flotação das inclusões pelo sistema de modificação de fluxo dos distribuidores.
- Acoplar rotina específica para o cômputo de aporte térmico do plasma sobre o aço e a avaliação da sua influência em relação a criação e modificação de inclusões no final da corrida, devido as perdas térmicas sofridas pelo aço da panela ao longo da corrida.
- Verificar a possibilidade de criação de rotina secundária acoplada para o cálculo da massa de cálcio a ser injetado no distribuidor para a correção da janela de lingotamento do aço produzido.