



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE
MINAS

DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA CÁLCULO
DE ADIÇÕES NO PROCESSO DE *SLAG SPLASHING* E
SLAG COATING* DE UM *BASIC OXYGEN FURNACE (BOF)

Autor: Marcos Venturoli Auad
Orientador: Prof^o Luiz Fernando Andrade de Castro
Coorientadora: Prof^a. Aline Lima da Silva

Fevereiro/2018

Marcos Venturoli Auad

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA CÁLCULO
DE ADIÇÕES NO PROCESSO DE *SLAG SPLASHING* E
SLAG COATING DE UM *BASIC OXYGEN FURNACE* (BOF)**

Dissertação de Mestrado
Área de concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof^o. Luiz Fernando Andrade de Castro
Coorientadora: Prof^a. Aline Lima da Silva
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2018

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE EQUAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS.....	ix
AGRADECIMENTOS:.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. Introdução	10
2. Objetivos	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos específicos	12
3. Revisão Bibliográfica.....	13
3.1. Fatores que afetam o desgaste do refratário.....	13
3.2. Manutenção refratária	15
3.2.1. Técnicas de reparo de refratário.....	15
3.2.1.1. <i>Coating</i> de escória para reduzir a velocidade de desgaste.....	16
3.2.1.2. Banho de escória (<i>Slag Coating</i>)	17
3.2.1.3. <i>Slag Splashing</i>	17
3.2.1.3.1. <i>Slag washing</i>	18
3.2.1.3.2. <i>Slag ejection</i>	19
3.2.1.3.3. Ciclo do processo de “ <i>slag splashing</i> ”	19
3.3. Fundamentos de transporte da escória ao refratário e eficiência na sua adesão.....	20
3.3.1. Cinética para reações escória refratário (líquido-sólido)	20
3.3.1.1. Adesão da escória ao revestimento refratário	23
3.3.1.2. Variáveis determinantes sobre volume de escória aplicada por unidade de tempo	25
3.3.1.3. Efetividade do contato entre escória e refratário	27
3.3.1.4. Eficiência na adesão da escória ao refratário e propriedades desejadas	28
3.3.2. Materiais comumente usados no condicionamento de escórias para o processo de <i>slag splashing</i>	29
3.4. Escórias de BOF.....	32
3.4.1. As propriedades de escórias líquidas	32
3.4.2. A Basicidade das escórias	33
3.4.3. A tensão superficial das escórias	34
3.4.4. A tensão interfacial das escórias.....	35
3.4.5. Viscosidade de escórias.....	37
3.4.5.1. Viscosidade de escórias líquidas com base no modelo de Gan	38
3.4.5.2. Modelos de viscosidade para uma solução líquida contendo partículas em suspensão.....	39

3.4.5.3.	Fases sólidas e distribuição de fases	44
3.4.5.3.1.	Sistemas de Fase [(Me) _{ss} O]	47
3.4.5.3.2.	Fases a base de Silicatos [C ₂ S]	50
3.4.5.4.	Diagramas isotérmicos de saturação FeO-MgO ISD (Isothermal Saturation Diagram)	50
3.4.5.5.	Previsão da variação da temperatura no início e ao longo do processo de slag splashing.....	52
3.4.5.6.	Considerações de ordem prática sobre o processo de slag splashing..	54
4.	Metodologia	55
4.1.	Avaliação das amostras de escória	55
4.1.1.	Análise química	55
4.1.2.	Difração de Raios-X (DRX)	56
4.2.	Elaboração de programa para adição.....	56
4.2.1.	Elaboração e implementação de um programa de cálculo de adições em tempo real.....	56
4.2.1.1.	Módulos do modelo.....	57
4.2.1.1.1.	Dados e modelos para a execução do cálculo.....	58
4.2.1.1.2.	Cálculo de adições para slag splashing / slag coating:.....	60
4.3.	Análise estatística dos resultados com o uso do programa.....	61
4.4.	Simulação termodinâmica dos dados.....	61
5.	Resultados e discussões.....	62
5.1.	Avaliação das escórias	62
5.1.1.	Escórias antes e após <i>slag splashing</i> :.....	62
5.1.2.	Base de dados utilizada para análise de simulação termodinâmica:.....	65
5.2.	Resultados da análise de simulação termodinâmica:	69
5.2.1.	Fase sólida predominante - [(Mg.Fe.Mn) _{ss} O]:	72
5.2.2.	Modelo para cálculo de percentual da fase [(Mg.Fe.Mn) _{ss} O] para o sistema de óxidos do BOF baseado em regressão linear múltipla da simulação termodinâmica:.....	74
5.3.	Modelo para cálculo de viscosidade de líquidos para o sistema de óxidos do BOF:	77
5.4.	Cálculo da viscosidade com fração de sólidos:.....	79
5.5.	Cálculo da evolução da temperatura da escória ao longo do processo de <i>slag splashing / slag coating</i>:.....	83
5.6.	Modelos estatísticos para previsão dos óxidos:.....	85
5.7.	Avaliação dos resultados do modelo:	85
6.	Conclusões.....	90
7.	Relevância dos resultados.....	92
8.	Sugestões de trabalhos futuros	93
9.	Referências bibliográficas.....	94
10.	Anexos	98
10.1.	Anexo 1.....	98
10.1.1.	Modelo de % MgO.....	98
10.1.2.	Modelo de % CaO.....	99
10.1.3.	Modelo de % MnO.....	100
10.1.4.	Modelo de % SiO ₂	101
10.1.5.	Modelo de % Fet.....	103

10.1.6. Modelo de % Al ₂ O ₃	104
Anexo 2	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Ceramografia de tijolo de MgO-C, onde é possível visualizar várias etapas do processo de corrosão (AUAD, 2011).....	15
Figura 3.2: Diagrama de técnica de reparos (AUAD, 2011).....	16
Figura 3.3. Representação esquemática do <i>slag splashing</i> (AUAD, 2011).	18
Figura 3.4: Distribuição de fases e vetores de velocidade em um convertedor BOF. Os mecanismos de <i>slag splashing</i> estão marcados. A cor azul representa o nitrogênio e a vermelha a escória líquida (BARRON e HILERIO, 2011).....	20
Figura 3.5: Análise de sensibilidade de variação da viscosidade η (Pa.s), ângulo de contato (radianos) e tensão interfacial (mNm ⁻¹) em função da profundidade de penetração (m) (Fonte: Próprio autor).	22
Figura 3.6. Aspecto da interface da escória de <i>slag splashing</i> e refratário de MgO-C (YUAN, WU, <i>et al.</i> , 2013).....	24
Figura 3.7. Variação do ângulo de contato em função do tempo para o slag splashing na temperatura de 1783 K (YUAN, WU, <i>et al.</i> , 2013).	24
Figura 3.8: Efeito da altura da lança no slag splashing para as alturas de: (a) 1, (b) 2 e (c) 3 m para velocidade Mach 1,5, $\alpha = 10^\circ$, $\mu = 0,1 \text{ Kg/ (m.s)}$ e $h_s = 0,5 \text{ m}$ (<i>height of slag</i>) (BARRON e HILERIO, 2011).	25
Figura 3.9: Efeito da velocidade do jato no slag splashing: (a) Mach 1, (b) Mach 1,5 e (c) Mach 2 para $h = 2 \text{ m}$, $\alpha = 10^\circ$, $\mu = 0,1 \text{ Kg/ (m.s)}$ e $h_s = 0,5 \text{ m}$ (<i>height of slag</i>) (BARRON e HILERIO, 2011).....	26
Figura 3.10: Efeito do angulo de saída do jato no slag splashing: (a) 5° , (b) 10° e (c) 15° para $h = 2 \text{ m}$, velocidade Mach 1,5, $\mu = 0,1 \text{ Kg/ (m.s)}$ e $h_s = 0,5 \text{ m}$ (<i>height of slag</i>) (BARRON e HILERIO, 2011).....	26
Figura 3.11: Efeito da viscosidade da escória no “ <i>slag splashing</i> ”: (a) 0,01, (b) 0,1 e (c) 0,5 Kg/ (m.s) para $h = 2 \text{ m}$, velocidade Mach 1,5, $\alpha = 10^\circ$ Kg/ (m.s) e $h_s = 0,5 \text{ m}$ (<i>height of slag</i>) (BARRON e HILERIO, 2011).	26
Figura 3.12. Ponto ótimo de adequação da escória, para a prática do <i>slag splashing</i> , em função do aumento da fração de sólidos (PRETORIUS e CARLISLE, 1999).....	27
Figura 3.13. Regimes para adesão de partículas a paredes (TROIANO, SALATINO, <i>et al.</i> , 2014).....	28
Figura 3.14: Briquetes preparados a partir de resíduos de MgO-C e finos de dolomita (LUZ, VIVALDINI, <i>et al.</i> , 2013).....	30
Figura 3.15: Despolimerização da rede de silicato pela presença do óxido básico MO (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999).....	33
Figura 3.16: Curva de isotensão superficial para o sistema FeO-CaO-SiO ₂ a 1400o C (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999).....	35
Figura 3.17. Efeito do oxigênio na tensão interfacial entre ferro líquido e CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ a 1600°C, comparada com a tensão superficial do Fe-O (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999).....	36
Figura 3.18. Representação esquemática de partículas bi dispersas para duas situações de máxima fração de empacotamento: (a) Fração de partículas grandes coexistindo com partículas pequenas que preenchem os espaços entre as partículas maiores, (b) partículas grandes preenchem o volume, e as partículas pequenas preenchem os interstícios entre as partículas grandes (DÖRR, SADIKI e MEHDIZADEH, 2013).	40

Figura 3.19: Viscosidade relativa em função da fração de fases sólidas (SEOK, JUNG, <i>et al.</i> , 2007).	42
Figura 3.20: Viscosidade em função da temperatura e composição (SEOK, JUNG, <i>et al.</i> , 2007).	43
Figura 3.21: Viscosidade relativa em função da fração de fases sólidas para diferentes composições de escória (SEOK, JUNG, <i>et al.</i> , 2007).	43
Figura 3.22. Aspecto de fase sólida (a) [(Fe,Mg)ssO], (b) cálcio-silicato (WU, EK, <i>et al.</i> , 2011).	44
Figura 3.23 : Fases presentes na escória de BOF com condições de resfriamento de área industrial (GAUTIER, POIRIER, <i>et al.</i> , 2013).	45
Figura 3.24: Evolução de fases de escória de BOF com % Fe _{total} = 17,33 (%Fe ₂ O ₃ =24,74) (GAUTIER, POIRIER, <i>et al.</i> , 2013).	45
Figura 3.25: Simulação das fases presentes na escória de BOF durante a sequencia de solidificação (GAUTIER, POIRIER, <i>et al.</i> , 2013).	47
Figura 3.26: Diagrama binário MnO-MgO (SERRANO e PELTON, 1999).	48
Figura 3.27: Diagrama binário MgO-FeO (SERRANO e PELTON, 1999).	48
Figura 3.28: Diagrama binário FeO-MnO (SERRANO e PELTON, 1999).	49
Figura 3.29: Diagrama binário CaO-MnO (WU, ERIKSSON e PELTON, 1993).	49
Figura 3.30: Sistema binários CaO-MgO (WU, ERIKSSON e PELTON, 1993).	50
Figura 3.31 – Diagrama genérico ISD usado para a prática de escória espumante (BENNETT e KWONG, 2010).	51
Figura 3.32– Efeito da basicidade para o ponto de dupla saturação com temperatura em 1873 K e PO ₂ =10 ^{-4,722} (BENNETT e KWONG, 2010).	52
Figura 3.33: Esquema de balanço térmico para slag splashing para BOF.	53
Figura 3.34(continuação): Esquema de balanço térmico para slag splashing para BOF.	53
Figura 4.35 : Fluxo de etapas para preparação do modelo de previsão.	57
Figura 4.36: Diagramas da análise prévia de características do processo da aciaria.	58
Figura 4.37: Modulo das entradas para o cálculo do modelo.	59
Figura 4.38: Modulo para execução do cálculo para as adições.	60
Figura 5.39: Difração de raio-X para a amostra Escória 4.	63
Figura 5.40: Distribuição de temperaturas (°C) na população.	66
Figura 5.41: Distribuição de percentual de Fe ₂ O ₃ na população.	66
Figura 5.42: Distribuição de percentual de FeO na população.	66
Figura 5.43: Distribuição de percentual de CaO na população.	67
Figura 5.44: Distribuição de percentual de SiO ₂ na população.	67
Figura 5.45: Distribuição de percentual de MnO na população.	67
Figura 5.46: Distribuição de percentual de P ₂ O ₅ na população.	68
Figura 5.47: Distribuição de percentual de Al ₂ O ₃ na população.	68
Figura 5.48: Distribuição de percentual de MgO na população.	68
Figura 5.49: Distribuição de fase líquida conforme simulação termodinâmica.	69
Figura 5.50: Evolução de fases da escória 4 com a queda de temperatura.	69
Figura 5.51: Intervalo de confiança (95%) da fração de fase líquida em função do percentual de Fet (percentual de total de íons ferro).	70
Figura 5.52: Intervalo de confiança (95%) da fração de fase líquida em função do percentual de MnO.	70
Figura 5.53: Intervalo de confiança (95%) da fração de fase líquida em função do percentual de MgO.	71

Figura 5.54: Intervalo de confiança (95%) da fração de sólidos de [(Mg.Fe.Mn) _{ss} O] em função do % de MgO.....	73
Figura 5.55: Intervalo de confiança (95%) da fração de sólidos de [(Mg.Fe.Mn) _{ss} O] em função do % de MnO.....	73
Figura 5.56: Ajuste do modelo de regressão linear múltipla para % de sólidos.....	76
Figura 5.57: Gráfico de ajuste do modelo de Gan ao sistema CaO, SiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , FeO, Fe ₂ O ₃	78
Figura 5.58: Regressão linear para os dados da escória com 2,26 de basicidade e 30% de FeO (SEOK, JUNG, <i>et al.</i> , 2007).....	80
Figura 5.59: Ajuste do modelo de regressão linear múltipla para a escória com 2,26 de basicidade e 30% de FeO.....	80
Figura 5.60: Distribuição de viscosidades para as amostras analisadas.....	81
Figura 5.61: Relação entre percentual de Fet e a viscosidade da escória.....	82
Figura 5.62: Relação entre o percentual de MgO e a viscosidade da escória.....	82
Figura 5.63: Relação entre percentual de MnO e a viscosidade da escória.....	83
Figura 5.64: Evolução da temperatura da escória antes do início do processo de <i>slag splashing / slag coating</i>	84
Figura 5.65: Evolução da temperatura da escória durante o processo de <i>slag splashing / slag coating</i> com sem adição de material com perda ao fogo.....	84
Figura 5.66: Evolução da espessura residual das ventaneira em função do número de corridas.....	86
Figura 5.67: Evolução do consumo acumulado de massa para reparo de sola com relação ao número de corridas.....	87
Figura 5.68: Evolução da espessura residual média da sola com o número de corridas.....	88
Figura 5.69: Evolução da espessura residual do leito de carregamento em função do número de corridas.....	88
Figura 5.70: Evolução da espessura residual do leito de vazamento em função do número de corridas.....	89

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1.....	21
Equação 3.2.....	32
Equação 3.3.....	33
Equação 3.4.....	33
Equação 3.5.....	35
Equação 3.6.....	36
Equação 3.7.....	37
Equação 3.8.....	37
Equação 3.9.....	38
Equação 3.10.....	39
Equação 3.11.....	39
Equação 3.12.....	39
Equação 3.13.....	41
Equação 5.14.....	76
Equação 5.15.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1- Tabela com basicidades mais usadas em refino primário e secundário do aço (LEE, 2013).	34
Tabela III.2 – Coeficientes binários de interação para a equação Myega, considerando-se o sistema quaternário CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	39
Tabela III.3: Modelos de suspensão com partículas sólidas (DÖRR, SADIKI e MEHDIZADEH, 2013).	40
Tabela III.4 : Fases presentes em escória de BOF para resfriamento em área industrial (GAUTIER, POIRIER, <i>et al.</i> , 2013).	46
Tabela III.5 – Fase encontradas na caracterização escória BOF (CARVALHO, VERNILLI, <i>et al.</i> , 2017).....	47
Tabela III.6 – Composição da escória de BOF em (CARVALHO, VERNILLI, <i>et al.</i> , 2017).....	47
Tabela V.7: Tabela de composição química antes e após o processo de “slag splashing”.	62
Tabela V.8: Tabela das fases obtidas por difratometria de raio-X.	63
Tabela V.9: Fases comparadas entre difratometria de raio-X e Carvalho et all (CARVALHO, VERNILLI, <i>et al.</i> , 2017).	64
Tabela V.10: Média e desvio padrão para a população de escórias avaliadas.	65
Tabela V.11: Percentual de escória líquida e composição da fase líquida.	71
Tabela V.12: Composição média da fase [(Mg.Fe.Mn) _{ss} O].....	72
Tabela V.13: Distribuição dos componentes entre fase líquida e sólida.....	74
Tabela V.14: Resultados da análise de regressão múltipla do percentual de [(Mg.Fe.Mn) _{ss} O] para os coeficientes das variáveis independentes e constante. ..	75
Tabela V.15: Análise de variância do modelo linear de regressão múltipla.	75

Tabela V.16: Medidas de ajuste do modelo.	75
Tabela V.17: Coeficientes para o sistema CaO, SiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , FeO, Fe ₂ O ₃	77
Tabela V.18: Tabela dos coeficientes de interação em função das frações molares.	78
Tabela V.19: Parâmetros da regressão linear para Equação 5.15.	79
Tabela V.20: Coeficientes de correlação dos modelos listados no anexo 1.	85

AGRADECIMENTOS:

Agradeço ao Professor Luiz Fernando Andrade e Castro pelo apoio e incentivo que começou a muitos anos, para fazer a minha dissertação, bem como pela orientação em todos os momentos do trabalho.

Agradeço a Professora Aline Lima da Silva por todas as discussões, orientação e aprendizado ao longo do trabalho. Por sua grande boa vontade e paciência mesmo face às inúmeras simulações termodinâmicas solicitadas sempre que novas ideias surgiam e as infinitas discussões sobre todos os modelos de viscosidade presentes na literatura.

Agradeço ao Professor Roberto Parreira Tavares, pelo apoio e discussões sobre o trabalho.

Agradeço ao professor Nestor Cezar Heck, coordenador do Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia NTCm-UFRGS, pela colaboração no uso da ferramenta computacional FactSage.

Agradeço a minha esposa Professora Cristina Godoy pela paciência, apoio, estímulo e cobrança durante toda minha vida acadêmica e ao longo deste trabalho. Sem você eu não conseguiria meu amor!

Agradeço aos meus pais tanto por todo o suporte, carinho e amor ao longo do caminho da minha vida que me fez chegar a este dia, bem como pelo tempo ausente que vocês entenderam e apoiaram.

Agradeço a todos os colegas das várias empresas, que ao longo desta jornada, apoiaram com discussões e informações sem as quais este trabalho não seria possível.

Agradeço aos funcionários do PPGEM pelo apoio e ajuda durante todo o trabalho.

RESUMO

Atualmente, todas as aciarias baseadas no processo BOF (*Basic Oxygen Furnace*) utilizam a técnica de “*slag splashing*” e “*slag coating*” para o aumento da disponibilidade do ativo (BOF), visando aumentar a campanha do revestimento refratário.

Apesar da técnica de *slag splashing* já ter mais de 30 anos e a de *slag coating* ter mais de 60 anos, existe um potencial de ganhos, caso estas técnicas sejam aplicadas de forma adequada, considerando-se o ajuste da escória às condições de contorno de cada aciaria.

Este trabalho tem por objetivo avaliar como as propriedades da escória (viscosidade e distribuição de fases) influenciam as práticas do *slag splashing* e *slag coating*. Com isso, pode-se otimizar as condições operacionais a fim de aplicar estas técnicas de forma eficiente para a proteção do revestimento refratário em BOF.

Para atingir o objetivo foi, inicialmente, realizada a caracterização de amostras de escória via DRX (difratometria de raio X) e simulações termodinâmicas considerando-se as composições das escórias antes e após a prática de *slag splashing*. Desse modo, pôde-se construir um modelo que permite indicar, em função da condição operacional da corrida, qual a ação correta a ser adotada, visando-se reduzir a taxa de desgaste do revestimento refratário.

Os resultados obtidos com o modelo aplicado permitiram reduzir a velocidade de desgaste no revestimento refratário em BOF, bem como as necessidades de intervenção com reparos com massas refratárias.

ABSTRACT

Nowadays, most of steelworks based on BOF (Basic Oxygen Furnace) use the slag splashing technique to increase the availability of their assets (BOF) due to an increase at refractory lining campaign.

Although slag splashing technique has more than 30 years and slag coating technique has more than 60 years, it is possible to improve the results if actions are correctly applied to adjust the slag to the boundary conditions of each steelmaking plant.

This work is aimed at evaluating the influence of slag properties (viscosity and phase distribution) on the slag splashing and slag coating practices. In this way, one can optimize operational conditions, so that these techniques can be applied more efficiently, ensuring the best practice regarding the formation of a protective coating that helps to decrease wear of refractory lining.

Initially, slag samples have been characterized through XRD (X-ray diffraction) analysis, and thermodynamic simulations were carried out, considering slag compositions before and after the slag splashing practice. A model has been built in order to indicate the correct action to be adopted that allows, as a function of operational conditions, to reduce the wear rate of refractory BOF lining.

The results obtained with the model applied lead to the reduction of the wear rate of BOF refractory lining, as well as the needs to apply ramming material for repair.

1. Introdução

Atualmente, nas aciarias BOF (*Basic Oxygen Furnace*) um dos fatores de maior impacto na disponibilidade do ativo corresponde à manutenção do revestimento refratário; deste modo, o maior impacto no custo da produção do aço não é propriamente o custo do revestimento refratário do BOF, mas, sim, a perda de disponibilidade de ativo.

Visto que normalmente as usinas têm de 2 a 3 equipamentos na planta, a parada de 1 equipamento deste, para a troca de revestimento, significa uma redução na produção da aciaria, na faixa de 33-50%. Normalmente, este tempo de troca fica entre 60 e 100 horas, tendo impacto significativo sobre a produção. Além disso, técnicas de reparação a quente do revestimento consomem tempo de equipamento parado, entre 40 e 100 minutos, e, por isto, também impactam sobre a disponibilidade do ativo.

O *slag splashing* é hoje a técnica mais moderna de reparação preventiva do material refratário. Apesar do alto valor do investimento inicial para implantação do sistema para a execução desta prática, a maioria das plantas BOF optou por sua instalação devido ao retorno rápido para este investimento. A técnica do *slag splashing* consiste no sopro de gás inerte ou CO₂ a vazões altas visando projetar a escória nas paredes do revestimento refratário.

Já o *slag coating* é uma técnica de baixo custo e sem qualquer necessidade de investimento. Entretanto, apesar de seu benefício de proteção estar limitado às regiões de leito de vazamento, carregamento e sola, é uma técnica utilizada por todas as plantas BOF, em conjunto ou não com a técnica de *slag splashing*. A técnica consiste no basculamento do BOF visando que a escória entre em contato com as regiões supracitadas.

Parâmetros operacionais do sopro de nitrogênio, tais como vazão e altura de lança, são atualmente bem estabelecidos nas operações das aciarias BOF que utilizam o processo; entretanto, as práticas atualmente adotadas para correção de escória são baseadas na

experiência dos operadores ou modelos bastante simples que não conseguem prever a sua variabilidade. Isso leva a uma resposta não consistente e, em muitas ocasiões, não eficiente da técnica.

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de modelos mais efetivos para o condicionamento das escórias para as práticas de *slag splashing* e *slag coating*. Através da caracterização das escórias por difração de raios X, bem como pela realização de simulações termodinâmicas considerando-se composições de escórias antes e após a prática do *slag splashing*, buscar-se-á entender o comportamento de escórias durante esta prática operacional; desse modo, as propriedades das escórias (viscosidade, distribuição e composição de fases) poderão ser relacionadas à redução das taxas de desgaste do revestimento refratário.

No presente trabalho, é construído um modelo baseado na caracterização das escórias e nas informações operacionais disponíveis, bem como ajustar a condição da escória fim de sopro às ações atualmente presentes que interferem no processo, tais como ressopros sem análises, adição de materiais refrigerantes como minérios ou materiais ricos em óxidos de ferro, visando ajustar a adição à condição da escória e fazer correções do processo.

Este trabalho também pretende delinear um modelo que possa prever estas situações normais na operação de uma aciaria BOF e, com uma análise dos aditivos disponíveis, fazer um ajuste das possíveis ações (resfriar, dividir escória, corrigir escória), visando criar um modelo que possa auxiliar o operador na correção da escória, buscando os parâmetros ótimos para um percentual maior de escórias, objetivando a redução do desgaste refratário, e, por conseguinte, dos custos e aumento da disponibilidade do ativo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Obter um modelo para prever ações, visando a otimização do cálculo do *slag splashing/ slag coating* em função da escória obtida e das informações disponíveis para o início do processo de tratamento do revestimento. Este modelo foi elaborado de forma a ser usado pelos operadores do BOF e que possa ser executado nas plataformas das usinas, propiciando um uso simples.

O modelo tem como objetivo primordial a redução da taxa de desgaste do revestimento refratário e, como consequência, redução de custo e aumento da disponibilidade de ativos.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as escórias de BOF com relação à composição química e as fases presentes, bem como a evolução das fases em função de alteração de temperatura das mesmas;
- Entender como evoluirão a viscosidade e a tensão interfacial, bem como a identificação das características mais adequadas para a formação de uma camada de proteção ao revestimento refratário;
- Identificar o mecanismo preponderante na adesão desta escória ao revestimento refratário e quais suas características para uma proteção mais eficiente;
- Entender como os diferentes parâmetros operacionais, tais como temperatura e composição química, afetarão a formação da camada de proteção sob um ponto de vista cinético e termodinâmico;
- Entender como operações após sopro (ressopro e resfriamento com óxido de ferro) afetarão estas variáveis termodinâmicas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Fatores que afetam o desgaste do refratário

A redução do desgaste do revestimento de trabalho dos convertedores BOF é o foco principal das técnicas de *slag splashing* e *slag coating*. Para isto, é importante o entendimento referente às características do material do revestimento de trabalho e da escória de BOF, além da compreensão de como estes dois materiais interagem no mecanismo de desgaste. Portanto, é apresentada uma revisão sobre revestimentos refratários e escórias de BOF, destacando-se a sua interação e identificação de possibilidade de redução da cinética do mecanismo de desgaste através da otimização das técnicas de *slag splashing* e *slag coating*.

3.1.1. Material do revestimento de trabalho de BOF (magnésia carbono)

O sistema MgO-C utilizado atualmente no revestimento de trabalho dos conversores a oxigênio é baseado na revolução tecnológica ocorrida, primeiramente, no Japão no final da década de 1970. Foram utilizados refratários de MgO-C (magnésia carbono), que substituíram o sistema refratário anterior à base de dolomita queimada.

As características mais importantes dos sistemas refratários de MgO-C são provenientes de um conjunto de propriedades, uma vez que estes refratários são constituídos por uma fonte de magnésia (eletrofundida e/ou sinterizada) e fontes de carbono (grafite, negro de fumo, resina ou piche), podendo as formulações conter ou não a adição de antioxidantes, tais como: alumínio, silício, ligas de magnésio, compostos de boro, etc.

Na verdade, existe uma incompatibilidade química entre os dois constituintes principais do material de MgO-C, uma vez que os constituintes não formam uma única fase líquida, ou seja, não existe a formação de um composto eutético entre as duas fases (grafita e periclásio). Portanto, a temperatura de formação de fase líquida está próxima à temperatura de fusão das fases puras (ponto de fusão muito alto) (AUAD, 2011).

3.1.2. Mecanismo de desgaste principal para magnésia carbono em BOF

No caso do refratário de trabalho do BOF, a perda de material que leva a falha é causada pela combinação dos mecanismos de corrosão química, erosão mecânica, e degradação devido a tensões termomecânicas. O desgaste do material de magnésia carbono ocorre devido ao mecanismo descrito abaixo:

1. Descarbonetação do tijolo;
2. Infiltração de escória e aço na matriz;
3. Formação de compostos de baixo ponto de fusão na matriz com conseqüente fusão da mesma;
4. Arrancamento dos grãos grossos por falta de ancoragem;
5. Reinício do processo (inicia-se nova descarbonetação (1)).

A ceramografia de *post mortem* de um tijolo de BOF após operação (Figura 3.1) mostra o ciclo do mecanismo de desgaste do tijolo de magnésia carbono com os números (1 a 4) indicando as etapas supracitadas.

Quando é formada a camada de escória de proteção através das técnicas de *slag splashing* e *slag coating*, o mecanismo de oxidação do carbono é bloqueado, o que propicia a redução do desgaste e, portanto, a efetividade do processo. Também a camada de escória atua como barreira térmica minimizando a degradação devido a questões termomecânicas e, inclusive, a impactos mecânicos, devido à absorção e distribuição das tensões.

Os seguintes parâmetros de processo do *slag splashing* e *slag coating* devem ser controlados:

- Viscosidade da escória;
- Relação entre fases sólidas e líquidas na escória;
- Fases sólidas formadas para as temperaturas de interesse;
- Temperatura real da escória.

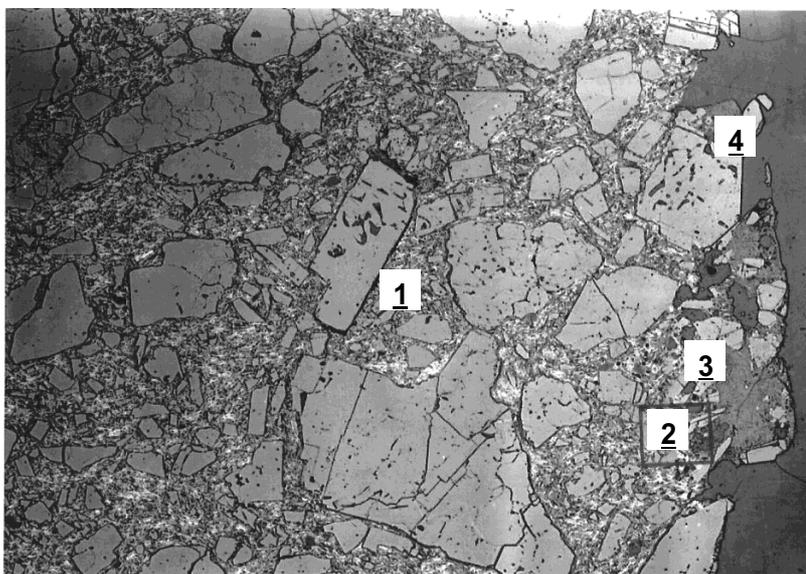


Figura 3.1. Ceramografia de tijolo de MgO-C, onde é possível visualizar várias etapas do processo de corrosão (AUAD, 2011).

3.2. Manutenção refratária

3.2.1. Técnicas de reparo de refratário

As técnicas de reparo do revestimento refratário podem ser subdivididas em dois tipos:

1. Reparos a quente;
2. Reparos a frio.

No caso do reparo a frio, devido ao risco de acidentes, o mesmo não é mais executado de forma rotineira nas usinas no Brasil e nas principais usinas no mundo; portanto, atualmente, só existem técnicas de reparo a quente em BOF. A contramedida mais efetiva para se reduzir a velocidade de desgaste é a formação de uma camada de escória (*coat*) que será eficaz contra todos os mecanismos de desgaste (abrasão, corrosão, erosão e termoclase). Uma operação correta irá propiciar este resultado evitando a remoção desta camada e, na verdade, contribuindo para a formação de uma camada de proteção. As técnicas de reparo a quente e contramedidas devem ser selecionadas com base nos

mecanismos de ataques presentes na região. Em termos operacionais, as contramedidas de menor custo e menor tempo são preferidas, pois conduzem a uma disponibilidade maior do ativo para produção, uma vez que a produtividade é o fator de maior impacto do ponto de vista do refratário sobre os custos operacionais em uma planta BOF. Estas técnicas podem ser divididas em *slag splashing*, banho de escória (*slag coating*), massas vertidas e projeção, conforme apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Diagrama de técnica de reparos (AUAD, 2011).

As técnicas de reparo se dividem em técnicas de manutenção (Figura 3.2– azul) e técnicas de recuperação (Figura 3.2–laranja). As técnicas de manutenção apresentam, como características principais, baixo custo e reduzida perda de tempo e ocorrem preferencialmente durante toda a campanha do revestimento refratário. Elas são o *slag splashing* e o banho de escória (*slag coating*) (Figura 3.2).

As técnicas de recuperação demandam mais tempo e normalmente visam à recuperação de regiões do revestimento refratário. Entretanto, apesar de mais duráveis, elas impactam em custo e tempo para sua execução.

3.2.1.1. *Coating* de escória para reduzir a velocidade de desgaste

O método mais efetivo para se prevenir os mecanismos de desgaste listados acima é conhecido como formação de *coating* ou camada de escória de alta refratariedade e adesão

visando cobrir a superfície do revestimento de trabalho. Este *coating* seria uma barreira física à descarbonetação, bem como à infiltração e reação de fases de menor ponto de fusão, além de atuar como uma barreira para a abrasão e erosão, conforme descrito acima. Para o mecanismo de termoclase, este *coating* atuaria como um amortecedor térmico, evitando gradientes térmicos de grande amplitude que gerariam tensões que levariam ao lascamento (*spalling*) do material.

Entre as técnicas que visam melhorar esta cobertura de escória podem ser citadas as seguintes:

3.2.1.2. Banho de escória (*Slag Coating*)

Após o vazamento do aço e, desde que não ocorra sobra de aço ou exista uma escória muito agressiva ao refratário, pode-se adicionar material à escória visando condicioná-la (torná-la mais adequada à proteção do refratário). A adição dos materiais tem por objetivo reduzir a temperatura da mesma, ajustando a fração de sólidos e obtendo-se fases de alta refratariedade.

Também pode ser adicionado material com o intuito de desoxidar a escória ou promover a espumação (*foaming*), visando que a escória amplie sua área de recobrimento. O BOF é basculado para que a escória possa se aderir ao revestimento refratário nas regiões onde ela entra em contato. Atualmente, o banho de escória é realizado após o *slag splashing*, uma vez que a escória fica mais adequada a esta prática exatamente após a realização deste procedimento, que será descrito a seguir, caso a usina tenha os equipamentos adequados. Caso não se tenha os equipamentos necessários à técnica de *slag splashing*, a técnica de *slag coating* é realizada em todas as corridas.

3.2.1.3. *Slag Splashing*

O “slag splashing” consiste na utilização da energia do jato de gás inerte que leva a escória a ser projetada sobre o revestimento refratário (Figura 3.3). Ao final do processo de refino

primário do aço, após o vazamento do mesmo, é usada a mesma lança para soprar um gás inerte, tipicamente nitrogênio, que permite criar uma camada de escória solidificada na parede do revestimento refratário. (MILLS, SU, *et al.*, 2005).

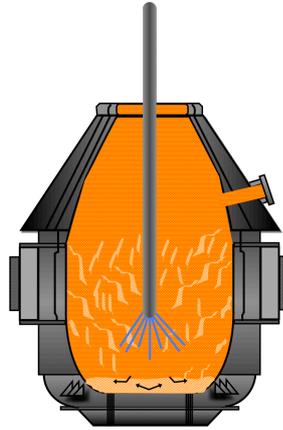


Figura 3.3. Representação esquemática do *slag splashing* (AUAD, 2011).

Atualmente, esta é a técnica mais moderna de reparação preventiva do material refratário, sendo desenvolvida a partir da patente do processo AOB (*Argon Oxygen Blowing*) e começou com uso de gás argônio devido à preocupação de *pick up* de nitrogênio no aço. Com a evolução do processo e por questões de custo, o gás foi alterado para nitrogênio. Hoje, por exemplo, na China, 95% das plantas BOF já utilizam este processo. O mesmo começou na América do Norte, que teve o primeiro grande projeto na LTV, na usina de Indiana Harbour, e em 1994 atingiu 13568 corridas (MILLS, SU, *et al.*, 2005). Consideram-se dois mecanismos para a obtenção dos resultados do *slag splashing* conforme mostra a Figura 3.4.

3.2.1.3.1. *Slag washing*

Na prática do *slag washing*, movimenta-se um volume de escória sobre a parede do convertedor, o que resulta em uma escória molhando o revestimento do forno e, caso a escória esteja adequada, resulta na solidificação de uma camada protetora de escória (assim como na prática do *slag coating*). No caso do *slag washing*, são importantes os seguintes fatores (MILLS, SU, *et al.*, 2005):

- Características do jato;

- Propriedades da escória;
- Geometria (função da onda gerada, cavidades, perfil do refratário);

3.2.1.3.2. *Slag ejection*

No processo de *slag ejection*, uma escória líquida é projetada e adere sobre as paredes do forno e, quando resfriada, forma a camada de proteção.

No caso do *slag ejection*, são importantes os fatores:

- Características do jato;
- Natureza das cavidades

Durante o *slag splashing*, vários fatores influenciam na movimentação da escória, como: vazão do gás, altura da lança, tipo da lança, adições e propriedades da escória. A velocidade e o ângulo de projeção da escória definem as características do jato (MILLS, SU, *et al.*, 2005).

3.2.1.3.3. Ciclo do processo de “*slag splashing*”

O processo pode ser dividido nas seguintes etapas:

1. Vazamento do aço do convertedor para a panela;
2. Avaliação dos parâmetros de fim de sopro e observação visual da escória para determinar a necessidade de adição;
3. Checagem visual do revestimento do convertedor, para verificar se alguma região específica necessita de atenção especial, se for necessário;
4. Posicionamento do convertedor na vertical e descarga de aditivos para ajuste da escória, se necessário;
5. Abaixamento da lança de sopro de oxigênio para uma posição pré-determinada e injeção de gás inerte (nitrogênio);
6. Movimentação da lança, feita pelo operador ou por instrução computacional, para cobrir todo o revestimento do forno ou para atingir uma área específica, com um tempo de tratamento também pré-determinado;

7. Interrupção do sopro de gás inerte (nitrogênio) e elevação da lança;
8. Basculamento do convertedor para banho de escória;
9. Basculamento do convertedor para retirada da escória remanescente;
10. No caso de disponibilidade de tempo, a escória remanescente pode ser utilizada para cobertura de regiões específicas, como impacto de sucata, sola ou lado de vazamento, através da prática do *slag-coating* ou simplesmente deixando o convertedor parado com a escória depositada sobre a região escolhida;
11. Antes do carregamento da corrida seguinte, a escória líquida remanescente deve ser vazada, para evitar risco de reação com o ferro gusa líquido.

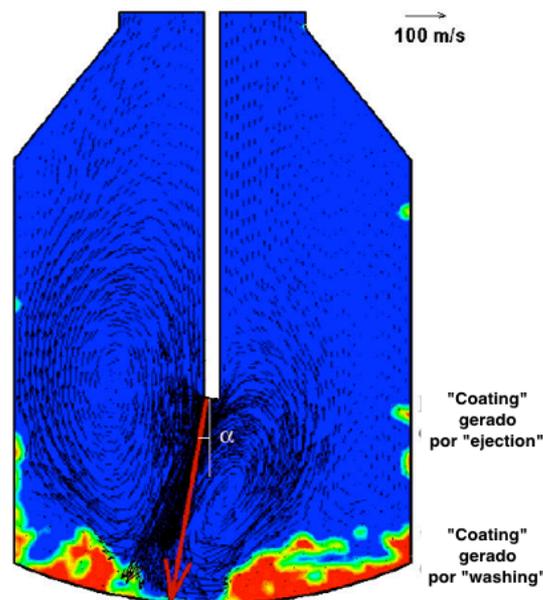


Figura 3.4: Distribuição de fases e vetores de velocidade em um convertedor BOF. Os mecanismos de *slag splashing* estão marcados. A cor azul representa o nitrogênio e a vermelha a escória líquida (BARRON e HILERIO, 2011).

3.3. Fundamentos de transporte da escória ao refratário e eficiência na sua adesão.

3.3.1. Cinética para reações escória refratário (líquido-sólido)

A abordagem pela cinética é fundamental para o entendimento do mecanismo de adesão da escória ao refratário na interface. A cinética de reação fase líquida-fase sólida será estudada, conforme a descrição de Yuan e colaboradores (YUAN, WU, *et al.*, 2013), uma vez que esta é a condição cinética vigente durante o processo. Quando as condições termodinâmicas são favoráveis, para uma reação ocorrer sob o ponto de vista da cinética, três etapas são requeridas:

- a) O transporte do material até a interface;
- b) A reação no contorno de fase;
- c) O transporte dos produtos da reação para fora da zona de interface de reação;

O trabalho foca nos itens a) e b) por serem importantes no processo. Conforme será detalhado no item 3.3.1.1, a penetração da escória nas porosidades abertas e irregularidades da superfície de face quente do material refratário e a reação de dissolução da escória com as fases refratárias são as principais etapas controladoras do processo. É importante salientar que em materiais refratários pode ocorrer corrosão ativa e corrosão passiva que pressupõe ou a formação de fases densas que bloqueiam a continuidade da corrosão ativa ou a formação de *coating* protegendo o revestimento de trabalho.

Exemplos disso para o revestimento de trabalho dos convertedores BOF são no primeiro caso a formação de camada densa de MgO através de redução, sublimação e posterior oxidação do periclásio e, no segundo caso, a própria formação do coating. A taxa de penetração da escória é quantificada através da Equação 3.1 que quantifica a influência da microestrutura refratária (tamanho de poro), a energia interfacial e inclui o efeito da viscosidade da escória, a qual é uma função da temperatura e das fases sólidas formadas (LEE, 2004).

$$l^2 = \cos \frac{\theta}{4} \cdot \left(\frac{\gamma \cdot r}{\eta} \right) \cdot t$$

Equação 3.1

A Equação 3.1 (RIAZ, MILLS e BAIN, 2002) descreve a profundidade de penetração l (m) da escória, r é a porosidade aberta do refratário (m), η é a viscosidade da escória

(Pa.s), γ é a tensão superficial da escória (Nm^{-1}) e θ é o ângulo de contato (molhabilidade do refratário de trabalho) (graus) e t o tempo de contato (s). A alteração da tensão superficial irá ter um papel importante sobre a taxa de reação, uma vez que uma maior tensão superficial implicará em uma maior penetrabilidade da escória e influenciará na profundidade de penetração da escória no material do revestimento de trabalho do BOF. A viscosidade também afeta a profundidade de penetração, conforme a Figura 3.5. Todas as duas propriedades são fortemente influenciadas pelo conteúdo do óxido de ferro na escória. Mills e colaboradores (MILLS, SU, *et al.*, 2005) reportam uma faixa ótima de \underline{O} (oxigênio solúvel) (600 a 900 ppm), que está em equilíbrio com os valores de concentração de FeO na escória para que as práticas de *slag splashing* e *slag coating* sejam efetivas.

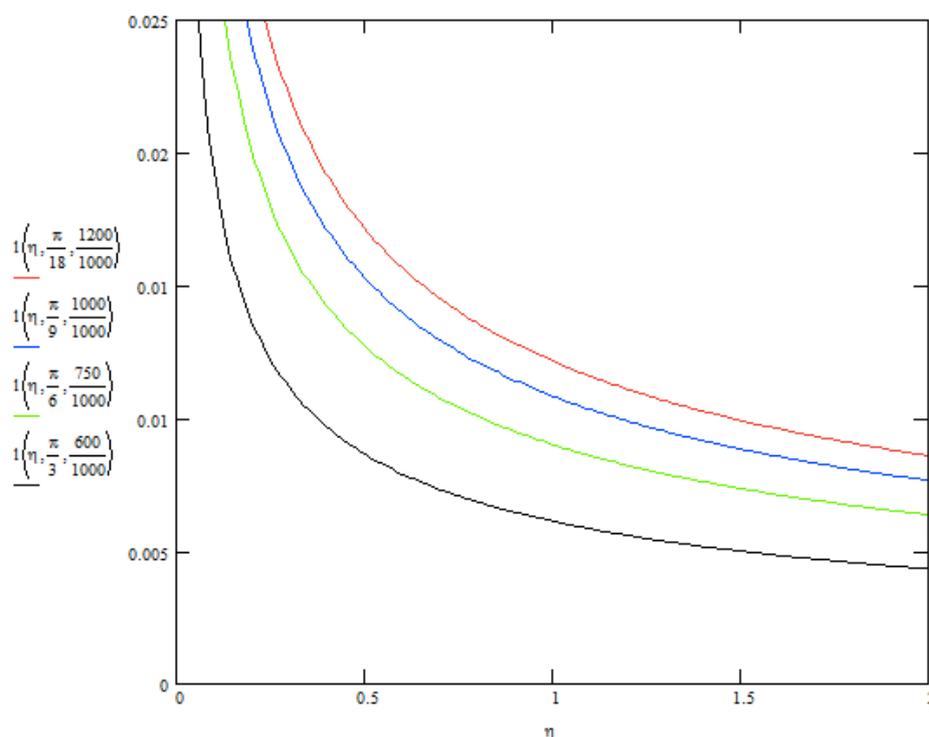


Figura 3.5: Análise de sensibilidade de variação da viscosidade η (Pa.s), ângulo de contato (radianos) e tensão interfacial (mNm^{-1}) em função da profundidade de penetração (m) (Fonte: Próprio autor).

A cinética da dissolução pode ser definida basicamente pela etapa mais lenta que é a controladora do processo. Nos processos de *slag splashing* e *slag coating*, a etapa

controladora é a penetração da escória formando uma camada infiltrada entre a escória e o refratário. A camada infiltrada fica na faixa de 5 a 10 mm e conforme mostra a Figura 3.5, existe uma faixa ótima de propriedade de escórias que se adequaria aos valores reais.

Isto explica a observação visual de que uma escória adequada ao *slag splashing* demanda um tempo menor de injeção de gás para obtenção de uma camada adequada de proteção. Atualmente, o tempo de sopro de gás inerte é definido de duas formas: tempo fixo estabelecido no computador de processo ou por avaliação do operador. A prática mostra que este tempo varia entre 1,5 minutos até 6 minutos. O aumento do tempo impacta sobre o custo do processo devido ao maior volume de gás necessário e na disponibilidade do ativo para produção. Sobre esta camada penetrada vai sendo acrescentada a camada de escória que pode atingir espessuras de 20 a 100 mm ou mais e em algumas regiões como a sola que em casos extremos pode atingir mais de 1000 mm de espessura (dados de medição de espessura laser obtidas nas plantas industriais).

3.3.1.1. Adesão da escória ao revestimento refratário

O mecanismo de formação da camada de escória se dá através da seguinte sequência: (1) transporte mecânico da escória para o refratário, (2) adesão da escória à superfície do refratário ou à superfície da escória que foi previamente aderida e (3) endurecimento e solidificação da escória no revestimento refratário (BARRON, MEDINA, *et al.*, 2014). O endurecimento ocorre por solidificação que se dá devido à queda de temperatura da escória e ao aumento de fases sólidas. Segundo Yuan e colaboradores (YUAN, WU, *et al.*, 2013), é essencial que a escória contenha um percentual mínimo de fases líquidas, pois, uma escória com apenas partes sólidas não molha o refratário. Ou seja, para que se tenha um processo efetivo, existe um limite na fração de fases sólidas que tem de estar presente na escória. Conforme mostra a Figura 3.6A, existe a formação de uma camada de ferro metálico que fará o *coating* falhar. Também a escória com fases líquidas terá a fluidez necessária para infiltrar nos poros e fraturas inerentes à superfície do material de MgO-C, gerados pela descarbonetação e/ou processos termomecânicos. Já na Figura 3.6 B, será formada uma camada composta por $[(Mg,Mn,Fe)_{ss}O]$ que irá favorecer o desenvolvimento de adesão e resistência mecânica no *coating*. É muito importante notar

que, no trabalho de Yuan e colaboradores (YUAN, WU, *et al.*, 2013), a molhabilidade (*wettability*) da escória varia com o tempo devido à variação do ângulo de contato, e isto se deve à oxidação do carbono que altera a tensão interfacial da superfície da escória. A redução do óxido de ferro faz com que as tensões superficiais se aproximem em valor e propicia, também, a formação de fases sólidas de maior ponto de fusão.

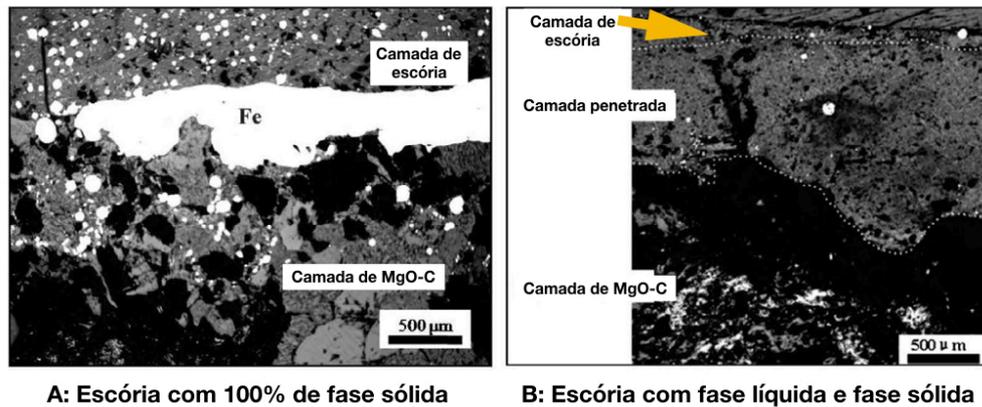


Figura 3.6. Aspecto da interface da escória de *slag splashing* e refratário de MgO-C (YUAN, WU, *et al.*, 2013).

A Figura 3.7 mostra que, para a temperatura de 1783 K (temperatura de referência para o autor para o processo de *slag splashing*) e 273 segundos, o ângulo para de variar, mas, no intervalo de 0-100 segundos, o ângulo cai de 90° para cerca de 30° e isto significa que a escória irá aderir mais ao refratário, uma vez que os valores de tensão superficial se aproximam, pois com redução do Fe_xO_x pelo carbono do refratário na interface, os valores de tensão superficial da escória e do refratário aproximam de valor.

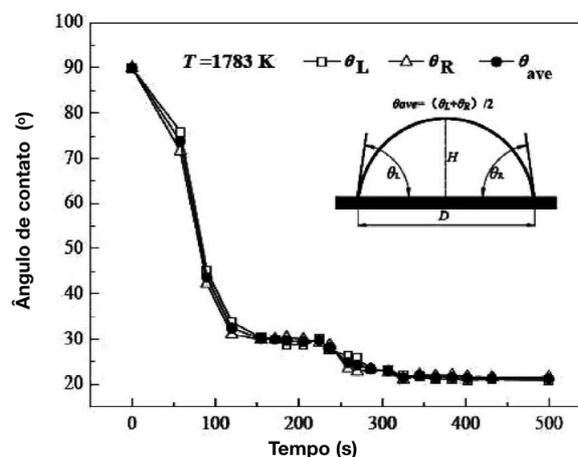


Figura 3.7. Variação do ângulo de contato em função do tempo para o slag splashing na temperatura de 1783 K (YUAN, WU, *et al.*, 2013).

Alguns cuidados têm de ser tomados ao se interpretar o artigo de Yuan e colaboradores (YUAN, WU, *et al.*, 2013), uma vez que os autores consideram um refratário de MgO-C sem descarbonetação para realização dos testes e esta hipótese implica que o óxido de ferro da escória irá ser reduzido pelo carbono do refratário. Este fato, entretanto, não ocorrerá caso o refratário já esteja com camada descarbonetada ou caso já exista escória recobrindo o refratário, o que mais se aproxima das condições de contorno reais. Portanto, além de afetar a viscosidade e a formação das fases sólidas, o óxido de ferro irá ter um papel preponderante na molhabilidade (tensão interfacial) do refratário pela escória.

3.3.1.2. Variáveis determinantes sobre volume de escória aplicada por unidade de tempo

Além do descrito no item 3.3.1.1, é muito importante entender como as propriedades da escória e padrões de sopro do *slag splashing* interferem no volume de escória aplicado sobre o refratário. As variáveis importantes para determinar a fração do volume de escória projetado são as seguintes (BARRON e HILERIO, 2011):

1. Altura da lança de sopro (h) (Figura 3.8);
2. Velocidade do jato (v) (Figura 3.9);
3. Ângulo de saída do jato (α) (Figura 3.10);
4. Viscosidade da escória (μ) (Figura 3.11).

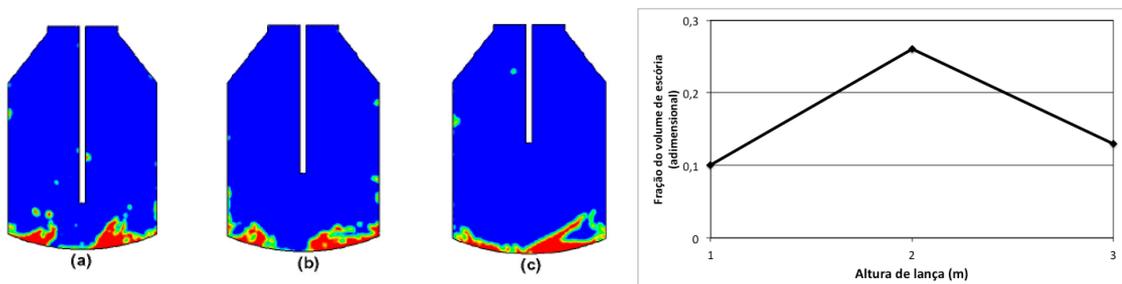


Figura 3.8: Efeito da altura da lança no *slag splashing* para as alturas de: (a) 1, (b) 2 e (c) 3 m para velocidade Mach 1,5, $\alpha = 10^\circ$, $\mu = 0,1 \text{ kg/ (m.s)}$ e $h_s = 0,5 \text{ m}$ (*height of slag*) (BARRON e HILERIO, 2011).

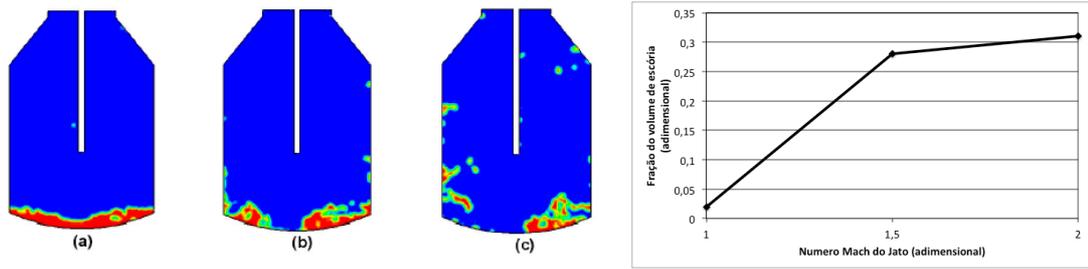


Figura 3.9: Efeito da velocidade do jato no slag splashing: (a) Mach 1, (b) Mach 1,5 e (c) Mach 2 para $h = 2$ m, $\alpha = 10^\circ$, $\mu = 0,1$ Kg/ (m.s) e $h_s = 0,5$ m (*height of slag*) (BARRON e HILERIO, 2011).

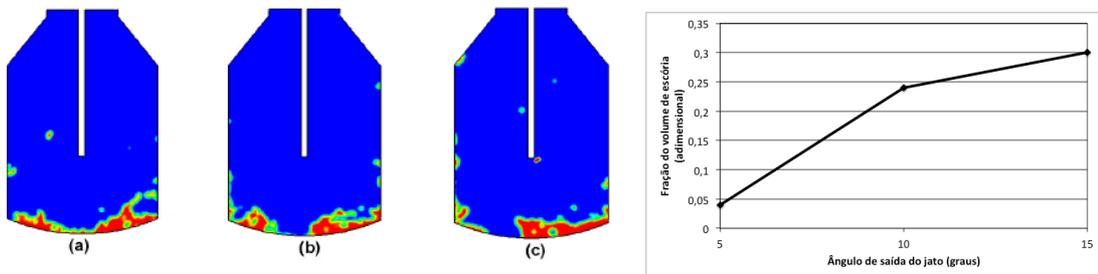


Figura 3.10: Efeito do ângulo de saída do jato no slag splashing: (a) 5° , (b) 10° e (c) 15° para $h = 2$ m, velocidade Mach 1,5, $\mu = 0,1$ Kg/ (m.s) e $h_s = 0,5$ m (*height of slag*) (BARRON e HILERIO, 2011).

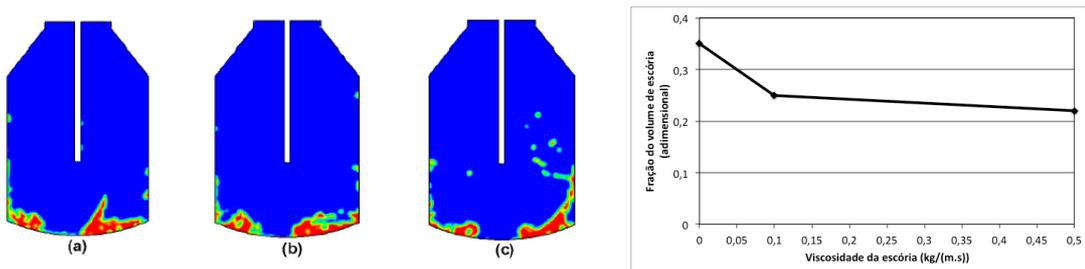
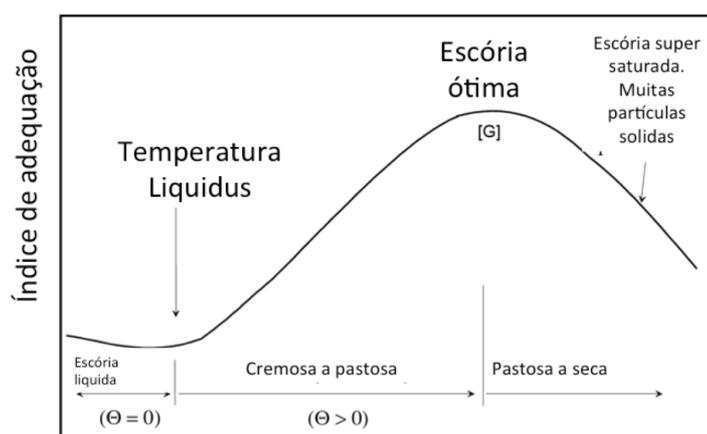


Figura 3.11: Efeito da viscosidade da escória no “slag splashing”: (a) 0,01, (b) 0,1 e (c) 0,5 Kg/ (m.s) para $h = 2$ m, velocidade Mach 1,5, $\alpha = 10^\circ$ Kg/ (m.s) e $h_s = 0,5$ m (*height of slag*) (BARRON e HILERIO, 2011).

3.3.1.3. Efetividade do contato entre escória e refratário

Após ser feita a abordagem da adesão da escória ao refratário e análise das principais variáveis que influenciam o processo (item 3.3.1.1), é necessário avaliar a efetividade deste contato de modo que haja adesão real da escória ao refratário. A Figura 3.12 mostra que o índice de adequação (visualmente determinado durante o procedimento operacional) depende da viscosidade efetiva da escória; na verdade, existe um valor ótimo para a viscosidade efetiva, que levará a uma melhor adesão do material projetado. Embora a viscosidade menor possa aumentar o volume de material aplicado sobre uma determinada área (Figura 3.11) e também possa aumentar a espessura da camada penetrada, conforme discutido no item 3.3.1.1, na prática, podemos verificar que escórias com baixa viscosidade têm um desempenho baixo no *slag splashing* e no *slag coating*, e, normalmente, apresentam um aspecto de escorrimento e uma durabilidade limitada devido à fusão da camada na próxima corrida. Do mesmo modo, escórias com viscosidade muito alta não aderem e normalmente geram um *coating* não efetivo. Estas observações estão de acordo com a faixa de oxigênio dissolvido no aço, uma vez que o oxigênio solúvel no aço está termodinamicamente ligado ao óxido de ferro na escória que, por sua vez, irá impactar a fração de sólidos que influencia a viscosidade.



26%

Figura 3.12. Ponto ótimo de adequação da escória, para a prática do *slag splashing*, em função do aumento da fração de sólidos (PRETORIUS e CARLISLE, 1999).

3.3.1.4. Eficiência na adesão da escória ao refratário e propriedades desejadas

Após estudar a movimentação de escória para a interface (escória / refratário) e como a mesma fica aderida à parede, é importante abordar a eficiência do contato e aderência, uma vez que nem toda escória em contato com a parede do refratário irá aderir ao mesmo e, portanto, a eficiência com que a adesão ocorre depende das características da escória projetada. Embora o maior volume de escória por unidade de área transportada para a parede refratária ocorra com viscosidades baixas (BARRON e HILERIO, 2011), os resultados mostram que estes valores baixos de viscosidade não correspondem à faixa ótima do processo de *slag splashing*. Segundo Troiano e colaboradores (TROIANO, SALATINO, *et al.*, 2014), quatro regimes representam este sistema de aderência:

1. Partícula aderente em contato com parede aderente;
2. Partícula não aderente em contato com parede aderente;
3. Partícula aderente em contato com parede não aderente;
4. Partícula não aderente em contato com parede não aderente;

Os regimes são representados na Figura 3.13.

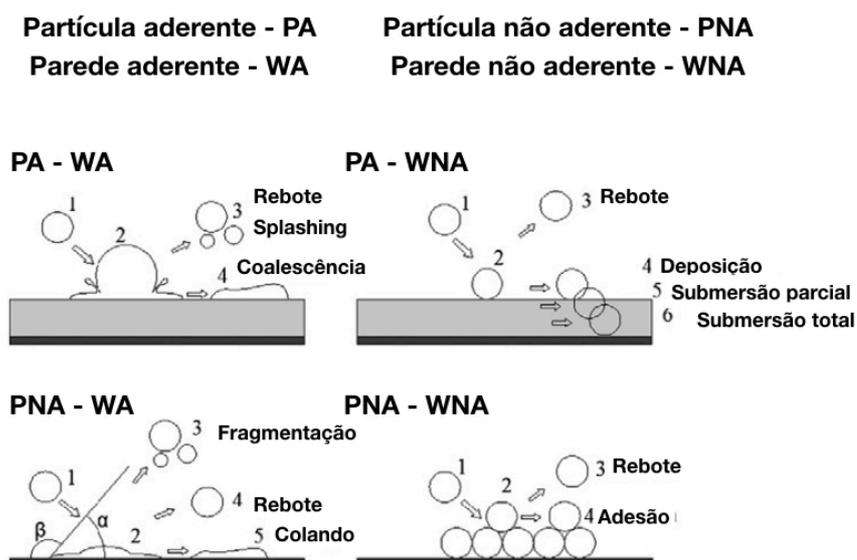


Figura 3.13. Regimes para adesão de partículas a paredes (TROIANO, SALATINO, *et al.*, 2014).

As colisões de partículas contra paredes são caracterizadas em termos do coeficiente de restituição e , definido como a razão entre a velocidade de impacto e de rebote. O coeficiente $e=1$ significa um rebote perfeitamente elástico enquanto $e=0$ significa que a partícula dissipou toda a energia cinética no impacto. A velocidade de captura no qual um impacto é eficiente é uma função do tamanho da partícula, densidade, energia de superfície e propriedades elásticas da partícula e superfície. Para velocidades maiores que a velocidade de captura, o rebote ocorre. Entretanto, para colisões com par com características visco elásticas como o caso da escória com viscosidade na faixa ótima o tamanho da partícula reduz a influência de forma significativa importando, densidade, viscosidade e energia de superfície ou no caso do par (partícula parede) energia interfacial.

3.3.2. Materiais comumente usados no condicionamento de escórias para o processo de *slag splashing*

A escolha dos materiais usados para o *slag splashing* é determinado por fatores de ordem financeira (custo), logística (disponibilidade, transporte) e de efetividade. Os materiais mais adequados do ponto de vista de efetividade são aqueles com maior teor de MgO, que são importantes na alteração das escórias. Estes materiais apresentam maior reatividade e promovem reações endotérmicas, levando à retirada de energia do sistema, favorecendo a redução do sobreaquecimento.

Os materiais mais usados atualmente são:

- Dolomita Crua ($\text{CaCO}_3 / \text{MgCO}_3$);
- Cal calcítica (CaO);
- Cal dolomítica (CaO/MgO);
- Magnesita (MgCO_3);
- Fontes de alto teor de MgO (tais como materiais com prazo de validade vencido para sua função original ou sucata de material usado como tijolos briquetados);
- Materiais contendo Mg(OH)_2 ;

Também materiais que promovam a desoxidação do óxido de ferro podem alterar de forma interessante a escória. Entretanto cabe salientar que esta reação de redução deve ser limitada ou feita antes de drenar o aço para a panela, uma vez que o metal líquido durante o processo de *slag splashing* contribui de forma bastante negativa para a efetividade do processo. Por outro lado, a desoxidação da escória antes do vazamento do aço pode causar efeitos indesejáveis, como a reversão de elementos indesejados, como o fósforo, para o banho metálico.

Outra possibilidade que começa a se mostrar viável é a preparação de aditivos para o slag splashing baseados em materiais ricos em MgO. O grupo Servestal desenvolveu materiais sinterizados de alta resistência, visando produzir escórias adequadas ao slag splashing (DEMIDOV, OVSYANNIKOV, *et al.*, 2005) (LUZ, VIVALDINI, *et al.*, 2013). Também existem aditivos briquetados (Figura 3.14) produzidos a partir de materiais reciclados (tijolos de MgO-C, finos de dolomita e outros resíduos refratários) (LUZ, VIVALDINI, *et al.*, 2013) para produção de compostos, ajustados à formação de escória adequada para as práticas de slag splashing, slag coating ou slag foaming (espumação) de escória em fornos elétricos a arco.



Figura 3.14: Briquetes preparados a partir de resíduos de MgO-C e finos de dolomita (LUZ, VIVALDINI, *et al.*, 2013).

O uso destes resíduos como sobra de demolições, rebotes de projeção de materiais básicos, como (rebote de projeção em pernas de RH, resíduos de massas de trabalho de distribuidores, demolições de revestimentos de convertedores e linhas de escória de panelas de aço), têm aspectos interessantes sob o ponto de vista econômico e também sob o ponto de vista ambiental, uma vez que este material quando adicionado à escória tem uso ambientalmente correto, contribuindo para a redução de resíduos que hoje são na maior parte das vezes descartados em pátios de resíduos ao invés de serem completamente utilizados na escória. As usinas começam de maneira incipiente a aproveitar este tipo de resíduos.

Entretanto, é importante notar que o grande empecilho para o reaproveitamento destes materiais é o custo reduzido da dolomita crua $\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$, que é atualmente a matéria-prima mais usada na prática de *splashing* nas aciarias BOF no Brasil.

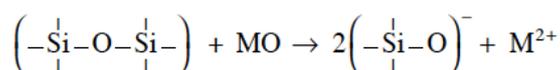
Com relação à comparação da adição de cal dolomítica e dolomita crua, fica claro que a dolomita crua, além de mais eficaz em reduzir a temperatura da escória e capacidade de solubilizar mais rapidamente CaO e MgO (DENG e DU, 2014), apresenta uma rápida decomposição dos carbonatos em CaO e MgO a 1600°C . Materiais previamente calcinados têm uma cinética mais lenta, o que dificulta sua solubilização, trazendo problema de acúmulo de escória na sola (*slag built up*). Uma vantagem importante da dolomita crua é a sua densidade que, conforme o *Minerals data*, é de 2840kg/m^3 (MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA, 2012), enquanto a cal dolomítica apresenta um valor de 920kg/m^3 (NATIONAL LIME ASSOCIATION, 2013).

Além disso, a dolomita crua tem um custo menor e manuseio melhor devido ao material ter uma cinética de hidratação muito menor. Entretanto, o uso de carbonatos (e hidróxidos) tem um limite na quantidade, pois adições acima de um limite podem gerar agitação e *slag foaming* excessivo, conduzindo a problemas operacionais. Portanto, qualquer modelo de adição precisa contemplar limites destes materiais que normalmente são estabelecidos de forma prática.

3.4. Escórias de BOF

3.4.1. As propriedades de escórias líquidas

As escórias líquidas são soluções de íons consistindo de íons positivamente carregados denominados cátions (Mg^+ , Ca^{2+}), íons negativamente carregados (silicatos complexos, aluminatos, fosfatos) denominados ânions (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999). O elemento básico de escórias de refino do aço é o silicato tetraédrico SiO_4^{-4} . Cada átomo de silício é tetraedricamente circundado por quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de silício. A valência do silício é +4, e a do oxigênio -2 e, portanto, o silicato tem -4 como resultante. A adição de óxidos básicos, como CaO e MgO, promove a quebra da rede de silicato representada pela Equação 3.2:



Equação 3.2

Conforme mostra a Figura 3.15, na presença de óxido básico doador de íons O^{2-} , a polimerização dos tetraedros passa a ser desfeita, pois à medida que o óxido básico vai sendo adicionado, os tetraedros vão sendo completados pelo fornecimento de íons oxigênio provenientes do óxido básico, deixando de haver o compartilhamento de um átomo de oxigênio por dois átomos de silício, e o cátion metálico M^{2+} entra na rede de forma a manter a eletro neutralidade do sistema líquido. Nas escórias de alta basicidade, existe uma quebra completa da rede de silicatos, resultando em um valor baixo de viscosidade para a escória líquida.

Também o Al_2O_3 em baixas concentrações exerce o papel de modificador da rede de silicato e forma cátions de Al^{3+} , mas, com o aumento da concentração, o alumínio entra na rede tetraédrica formando uma estrutura isomorfa com o silício.

Para baixas concentrações de fósforo em escórias, os íons de fosfato PO_4^{-3} são incorporados na rede de silicatos. Já o enxofre existe como íons de sulfeto S^{2-} . Os íons de

sulfato SO_4^{2-} existem em escória em condições de oxidação severa na ausência de ferro ou outro metal oxidável.

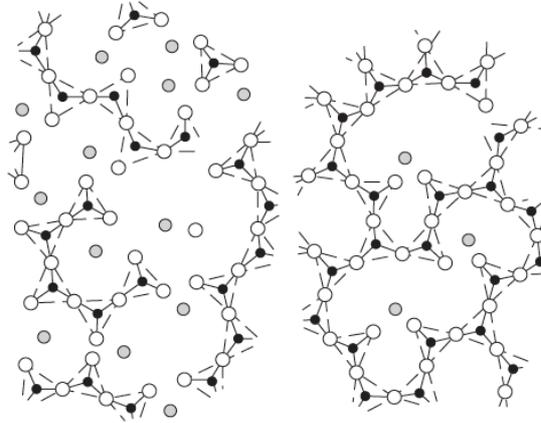
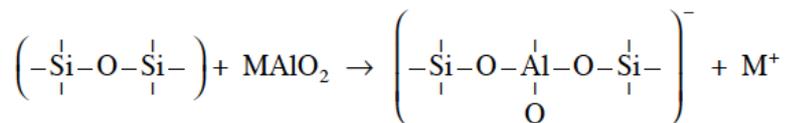


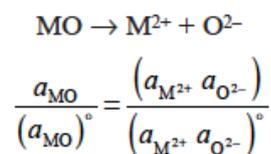
Figura 3.15: Despolimerização da rede de silicato pela presença do óxido básico MO (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999).

A Equação 3.3 representa o processo descrito acima:



Equação 3.3

Embora seja adotado o modelo iônico para descrição de escórias, a composição será representada em termos de seus óxidos constituintes. A atividade do íon na escória não pode ser determinada, entretanto, isto pode ser contornado medindo-se experimentalmente a atividade do óxido na escória conforme mostra a Equação 3.4:



Equação 3.4

3.4.2. A Basicidade das escórias

As escórias podem ser definidas por suas basicidades conforme a Tabela III.1, e cada uma é usada em um caso específico; neste caso, serão abordadas as basicidades de escórias atualmente utilizadas em BOF. A basicidade é usada no caso do trabalho para relacionar

e agrupar óxidos visando facilitar o uso dos diagramas ISD e reduzir o número de variáveis (moléculas) para se trabalhar. Entretanto, com o advento da simulação termodinâmica o conceito de basicidade não é tão importante como ferramenta de simplificação.

Tabela III.1- Tabela com basicidades mais usadas em refino primário e secundário do aço (LEE, 2013).

Conceito	Formula	Uso mais comum
Razão	$\frac{CaO}{SiO_2}$	Formula Geral (BOF)
Razão modificada	$\frac{CaO}{SiO_2 * 0,6 Al_2O_3}$	(BOF/Refino secundário)

A escória de produção de aços através de BOF é composta pelos 4 principais óxidos que são CaO, MgO, SiO₂ e FeO_x. Na maioria dos casos, a soma dos mesmos está numa faixa de 88 a 92% da composição química da escória.

É importante salientar que o MgO e o Fe_xO_x são óxidos a serem controlados, devido à sua influência preponderante no desgaste dos revestimentos refratários de BOF, uma vez que são os maiores responsáveis pela refratariedade das fases sólidas a serem formadas bem como a sua quantidade.

3.4.3. A tensão superficial das escórias

A tensão superficial das escórias exerce um papel fundamental sobre a adesão da escória ao revestimento refratário e, portanto, o estudo das tensões superficiais é importante para o entendimento da eficiência do *slag splashing* e *slag coating*.

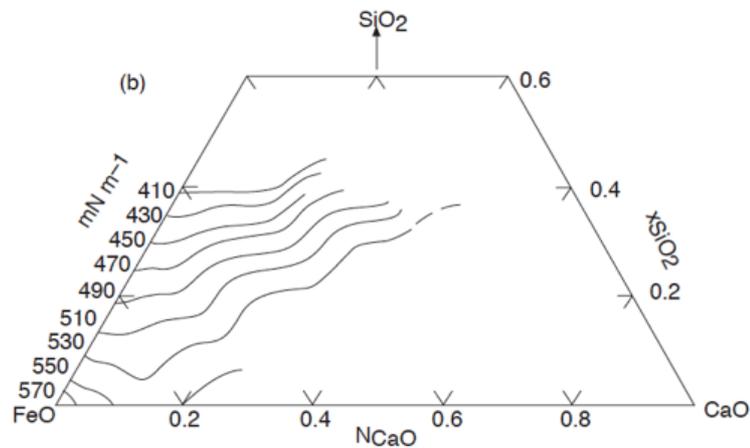


Figura 3.16: Curva de isotensão superficial para o sistema FeO-CaO-SiO₂ a 1400o C (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999).

A tensão superficial varia conforme diagrama da Figura 3.16 para o sistema FeO-CaO-SiO₂ a 1400° C. Pelo diagrama, é possível verificar que a tensão superficial aumenta com o aumento do X_{FeO} . A tensão superficial da escória pode ser aproximada pela Equação 3.5 (MILLS, 2011):

$$\gamma = \sum (X_1 \cdot \gamma_1 + X_2 \cdot \gamma_2 + X_3 \cdot \gamma_3 + \dots)$$

Equação 3.5

Onde X é a fração molar e γ é a tensão superficial individual do óxido presente na escória (VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTELEUTE, 1995). No presente trabalho, será feita uma pesquisa visando entender o efeito destes óxidos e do oxigênio solúvel (O) sobre a tensão interfacial.

3.4.4. A tensão interfacial das escórias

A tensão interfacial do sistema metal-escória tem valores intermediários entre a tensão interfacial dos sistemas escória-gás e escória-revestimento refratário, e estes valores são afetados por elementos adicionados ao metal, como o oxigênio, conforme ilustrado pela Figura 3.17. Uma das consequências mais importantes é que na prática, o não esgotamento do BOF de quase todo metal durante o vazamento impacta de forma

significativa durante o processo, ou seja, conforme é prática nas usinas. Caso exista sobra de aço no BOF após o vazamento, o processo deve ser abortado por não ter qualquer possibilidade de sucesso.

Também oxigênio solúvel no metal que correlaciona com o oxigênio presente na escória vai afetar de forma significativa a aderência da escória ao revestimento refratário (MILLS, SU, *et al.*, 2005).

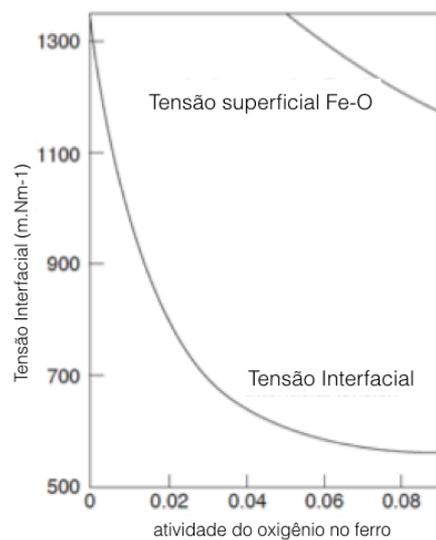


Figura 3.17. Efeito da atividade henryana do oxigênio na tensão interfacial entre ferro líquido e $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a 1600°C , comparada com a tensão superficial do Fe-O (TURKDOGAN e FRUEHAN, 1999).

Uma forma de se calcular a tensão interfacial das escórias é através da Equação 3.6:

$$\gamma_{ls} = \gamma_l + \gamma_s + 2\phi(\gamma_l \cdot \gamma_s)^{\frac{1}{2}}$$

Equação 3.6

Onde γ_{ls} é a tensão de interface escória com partículas solidas, γ_s é a tensão superficial da fração líquida, γ_l é a tensão superficial da fração sólida. O coeficiente de interação $\phi(\gamma_l \cdot \gamma_s)$ é dado pela Equação 3.7 (MILLS, 2011):

$$\phi(\gamma_l, \gamma_s) = 0,5 + 0,3 \cdot X_{FeO}$$

Equação 3.7

As unidades de tensão superficial e tensão interfacial são dadas em (mNm⁻¹).

3.4.5. Viscosidade de escórias

Os atuais modelos para previsão de viscosidade apresentam bastante discrepância em relação aos dados experimentais em escórias parcialmente cristalizadas, ou seja, quando diferentes fases sólidas começam a precipitar no líquido. Normalmente, os modelos se baseiam em ajustes dos parâmetros da equação de Einstein-Roscoe, que será descrita a seguir, às medidas experimentais, de modo que o modelo passa a ser válido somente para o sistema em análise, sem uma generalização possível, e além disso, normalmente são feitas extrapolações, sem consideração da forma das partículas e interação entre as mesmas. Portanto, a determinação da viscosidade efetiva de escórias é ainda tarefa complexa em que se necessita tanto de um modelo assertivo para descrição da viscosidade da fase líquida, bem como de uma metodologia robusta para determinação de viscosidade efetiva em escórias parcialmente cristalizadas.

Atualmente, os modelos empregados para estimar a viscosidade de escórias são baseados em ajustes ou cálculos de energia de ativação por modelos que seguem a equação de Arrhenius (KO e PARK, 2013) (SESHADRI, MUKAI e SICHEN, 2005), modelos alternativos que usam equações baseadas nos modelos de Eyring (SONG, SHU e SICHEN, 2011) ou na Equação 3.8 de Weymann-Frenkel (KONDRATIEV e JAK, 2005) (DABAK e YUCEL, 1986):

$$\eta = \frac{2RT}{\Delta E_v} \frac{(2\pi m_{SU} kT)^{1/2}}{\nu_{SU}^{2/3}} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Equação 3.8

Onde R é a constante dos gases (J/K/mol), k é a constante de Boltzmann (J/K), T é a temperatura absoluta em (K), E_v é a energia de transformação de líquido para vapor

(J/mol), E_a é a energia de ativação em (J/mol), e m_{SU} e v_{SU} correspondem à massa molecular (g) e volume molar (m^3), respectivamente.

Os modelos mais empregados atualmente e que utilizam o cálculo da energia de ativação são: Urbain (URBAIN, BOTTINGA e RICHET, 1982) (ZHANG e JAHANSHAHI, 1998), Iida (SONG, SHU e SICHEN, 2011) (KONDRATIEV e JAK, 2005), e inclusive o modelo usado no módulo *viscosity* do software FactSage, o qual é calculado a partir da descrição termodinâmica da solução de óxidos usando o modelo quase-químico modificado (FACTSAGE-CRCT, 2010). Quando as previsões feitas por estes modelos são comparadas com dados experimentais, percebe-se que há uma divergência significativa, mesmo para um sistema monofásico (fase líquida somente). Desse modo, há a necessidade do desenvolvimento de modelos tanto para a descrição precisa da viscosidade do líquido, quanto para sistemas parcialmente cristalizados; neste último caso, uma abordagem adequada para suspensões deve ser desenvolvida. No presente trabalho, foi realizada uma expansão no modelo de Gan (GAN, XIN e ZHOU, 2017) para a previsão de viscosidade 100% líquidas, baseadas no sistema de óxidos CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO.

3.4.5.1. Viscosidade de escórias líquidas com base no modelo de Gan

O modelo de Gan fundamenta-se em interações binárias de óxidos e na equação de Myega, Equação 3.9 (GAN, XIN e ZHOU, 2017), em que T é a temperatura em (K), o fator A é uma constante, e os fatores B da Equação 3.10 e C da Equação 3.11 são determinados a partir de frações molares e coeficientes de interação. Tanto o parâmetro A quanto os coeficientes binários de interação são determinados a partir do ajuste de dados experimentais. Para o sistema de óxidos CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, a organização dos coeficientes de interação binários é mostrada na Tabela III.2

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T} + \exp\left(\frac{C}{T}\right)$$

Equação 3.9

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j \geq 1}^n b_{ij} X_i X_j$$

Equação 3.10

$$C = \sum_{i=1}^n \sum_{j \geq 1}^n c_{ij} X_i X_j$$

Equação 3.11

Tabela III.2 – Coeficientes binários de interação para a equação Myega, considerando-se o sistema quaternário CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂.

	X_{SiO_2}	$X_{Al_2O_3}$	X_{CaO}	X_{MgO}
X_{SiO_2}	b_{11}			
$X_{Al_2O_3}$	b_{12}	b_{22}		
X_{CaO}	b_{13}	b_{23}	b_{33}	
X_{MgO}	b_{14}	b_{24}	b_{34}	b_{44}
	X_{SiO_2}	$X_{Al_2O_3}$	X_{CaO}	X_{MgO}
X_{SiO_2}	c_{11}			
$X_{Al_2O_3}$	c_{12}	c_{22}		
X_{CaO}	c_{13}	c_{23}	c_{33}	
X_{MgO}	c_{14}	c_{24}	c_{34}	c_{44}

Os parâmetros são obtidos através de regressão não-linear por minimização da função objetivo indicada na Equação 3.12:

$$\sum_i^N \left[\frac{\eta_{medido} - \eta_{calculado}}{\eta_{medido}} \right]^2$$

Equação 3.12

3.4.5.2. Modelos de viscosidade para uma solução líquida contendo partículas em suspensão

Os modelos de viscosidade para uma solução líquida contendo partículas em suspensão são derivados do modelo de Albert Einstein (EINSTEIN, 1911). Estes modelos, tais como a equação de Einstein-Roscoe ou os modelos de Krieger and Dougherty, Mooney,

Quemada, Eilers e Robinson, entre outros, baseiam-se em partículas sólidas e esféricas, com certa relação de raio entre as partículas esféricas e ao fator máximo de empacotamento (DÖRR, SADIKI e MEHDIZADEH, 2013) (DABAK e YUCEL, 1986).

Para as equações apresentadas na Tabela III.3, tem-se que η_r é razão entre a viscosidade efetiva e a viscosidade do líquido, η_l é o coeficiente intrínseco de viscosidade ligado ao formato da partícula, ϕ é a fração de partículas sólidas, e ϕ_T é o fator de empacotamento máximo para uma solução conforme mostra a Figura 3.18, para os dois esquemas possíveis de partículas bi dispersas para máxima fração de empacotamento.

Tabela III.3: Modelos de suspensão com partículas sólidas (DÖRR, SADIKI e MEHDIZADEH, 2013).

Modelo	Equação
Krieger and Dougherty	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_T}\right)^{-[\eta]_1 \phi_T}$
Mooney	$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta]_1 \phi}{1 - \phi/\phi_T}\right)$
Eilers	$\eta_r = \left[1 + \frac{1}{2} [\eta]_1 \left(\frac{\phi}{1 - \phi/\phi_T}\right)\right]^2$
Quemada	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_T}\right)^{-2}$
Robinson	$\eta_r = 1 + [\eta]_1 \left(\frac{\phi}{1 - \phi/\phi_T}\right)$

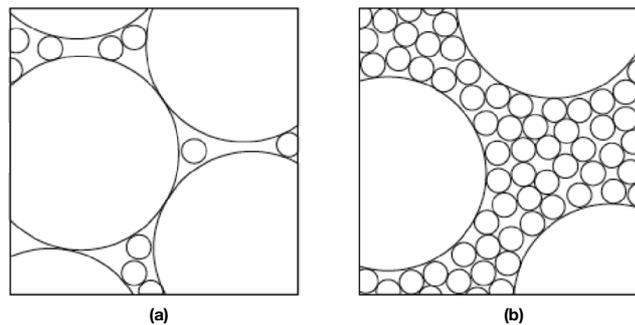


Figura 3.18. Representação esquemática de partículas bi dispersas para duas situações de máxima fração de empacotamento: (a) Fração de partículas grandes coexistindo com partículas pequenas que preenchem os espaços entre as partículas maiores, (b) partículas

grandes preenchem o volume, e as partículas pequenas preenchem os interstícios entre as partículas grandes (DÖRR, SADIKI e MEHDIZADEH, 2013).

Desse modo, faz-se necessário o desenvolvimento de um modelo que considere as diferentes formas das partículas, bem como a interação entre essas partículas, já que há situações na prática industrial em que a fração de sólidos poderia chegar a 50%. O estudo de aparecimento de segunda fase pode ser feito com tratamento de modelo bimodal de suspensões (MENDOZA, 2017).

$$\eta = \eta_0 \times (1 - a\varphi)^{-\eta_1}$$

Equação 3.13

A Equação 3.13 correlaciona η (viscosidade da escória com fases sólidas (Pa.s)) e η_0 (viscosidade da escória líquida (Pa.s)), onde η_1 é o expoente para partículas esféricas (5/2), a ($=1/\varphi_r$) é estabelecido como 1,35 e φ é a fração de sólidos na escória. A viscosidade efetiva das escórias de BOF é comumente analisada por esta equação, conforme visto em trabalhos da literatura (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007) e (WU, EK, *et al.*, 2011).

Usando-se o modelo, é possível fazer uma previsão da fração de sólidos para estimar qual a viscosidade final de uma escória; contudo, para cada sistema de óxidos, precisa-se achar os fatores η_1 e a ($=1/\varphi_r$). Para escórias altamente básicas, a viscosidade efetiva é determinada fundamentalmente pela fração de fases sólidas, já que a viscosidade da escória líquida, nestas condições, é muito baixa, devido à fragmentação da estrutura polimerizada de silicatos (ver seção 3.4.1).

É necessário avaliar o valor crítico da fração de partículas sólidas acima do qual a viscosidade da escória começa a aumentar abruptamente, conforme mostra a Figura 3.19. Fica evidente que valor da viscosidade é muito sensível às variações de composição química e temperatura, pois a alteração da fração de sólidos de 12 a 25% modifica significativamente a viscosidade, como pode ser observado para a escória de basicidade

binária de 1,69 e %FeO igual a 15%. Este efeito pode ser visto também na Figura 3.20 onde variações de 25K na temperatura dobram o valor da viscosidade.

Ao se linearizar o gráfico da Figura 3.19, obtém-se a Figura 3.21. As equações de regressão mostram intercepto próximo a 1, ou seja, com a fração de fases sólidas igual a zero, a viscosidade é próxima da viscosidade líquida, mas a inclinação (a), no caso das escórias mostradas, fica na faixa de 2,74 a 3,89, dependendo do teor de Fe_xO_x , o que é diferente do valor original de 2,5, previsto pelo modelo de Einstein-Roscoe. No entanto, é possível fazer uma previsão da fração de sólidos e estimar qual a viscosidade final para uma escória, usando-se o modelo com o coeficiente para escórias mais próximas do sistema a ser analisado (PRETORIUS e CARLISLE, 1999). O Fe_xO_x deve ser estimado em função dos dados que estarão disponíveis ao fim do sopro (oxigênio solúvel, temperatura no fim de sopro e composição química do aço ao final do sopro).

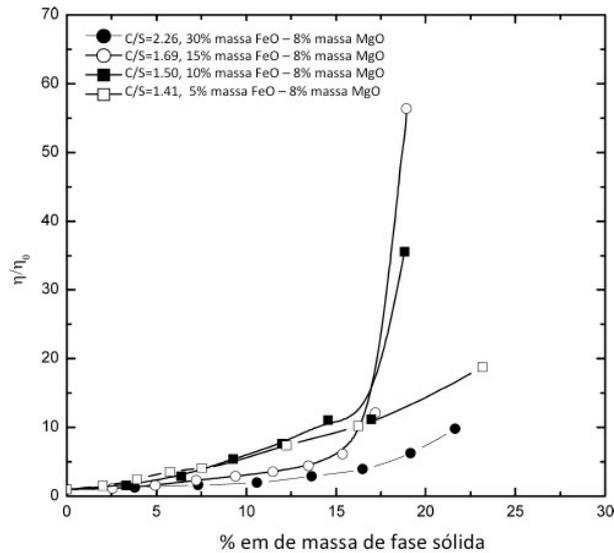


Figura 3.19: Viscosidade relativa em função da fração de fases sólidas (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007).

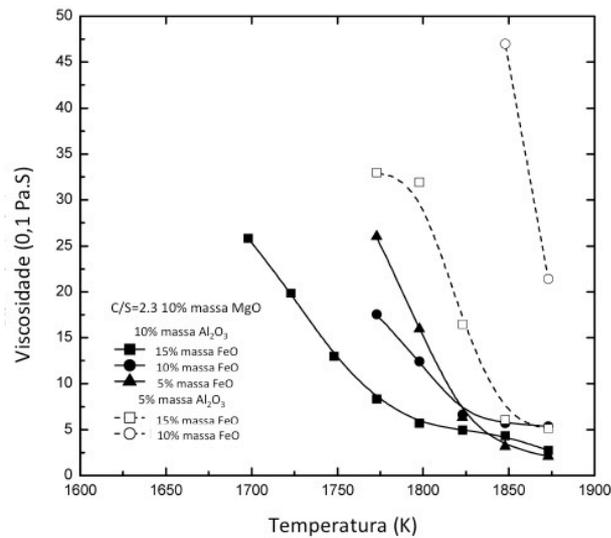


Figura 3.20: Viscosidade em função da temperatura e composição (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007).

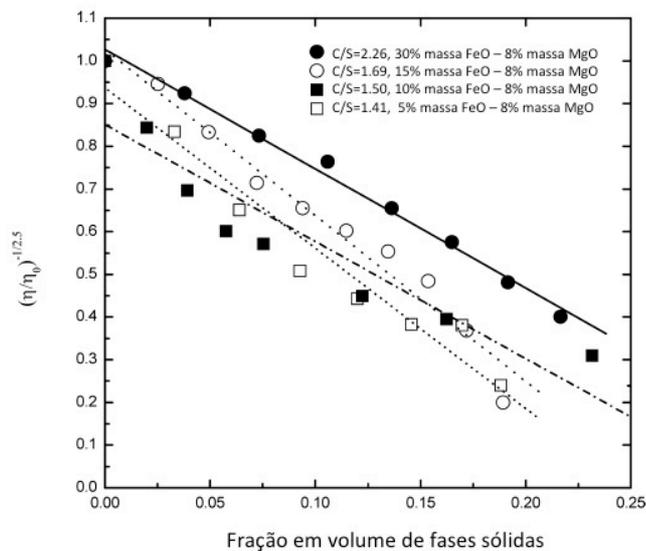


Figura 3.21: Viscosidade relativa em função da fração de fases sólidas para diferentes composições de escória (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007).

Contudo, as partículas sólidas em escórias parcialmente cristalizadas não possuem formato esférico, e a aplicação dos modelos descritos acima falham. A Figura 3.22(a) apresenta a morfologia da fase $[(Fe,Mg)_{ss}O]$ (Fase sólida amorfa), a qual possui uma forma dendrítica, muito distinta da esférica; no entanto, a Figura 3.22(b) mostra a formação de cálcio-silicatos, com uma morfologia muito próxima à esférica.

Desse modo, conforme mostrado por Wu e colaboradores (WU, EK, *et al.*, 2011), enquanto que uma escória bifásica (solução líquida + [(Fe,Mg)_{ss}O]) apresenta desvio significativo do modelo de Einstein-Roscoe a partir da fração de sólidos de 5%, outra escória bifásica (solução líquida + cálcio-silicato) tem sua viscosidade adequadamente representada pelo modelo de Einstein-Roscoe até uma fração de sólidos de 10%. Como pode ser observado, nenhum dos modelos derivados do modelo original de Einstein (KONDRATIEV e JAK, 2005) poderia descrever o sistema trifásico da escória (solução líquida + [(Fe,Mg)_{ss}O] + cálcio-silicato), usando os coeficientes propostos no modelo descrito pela Equação 3.13.

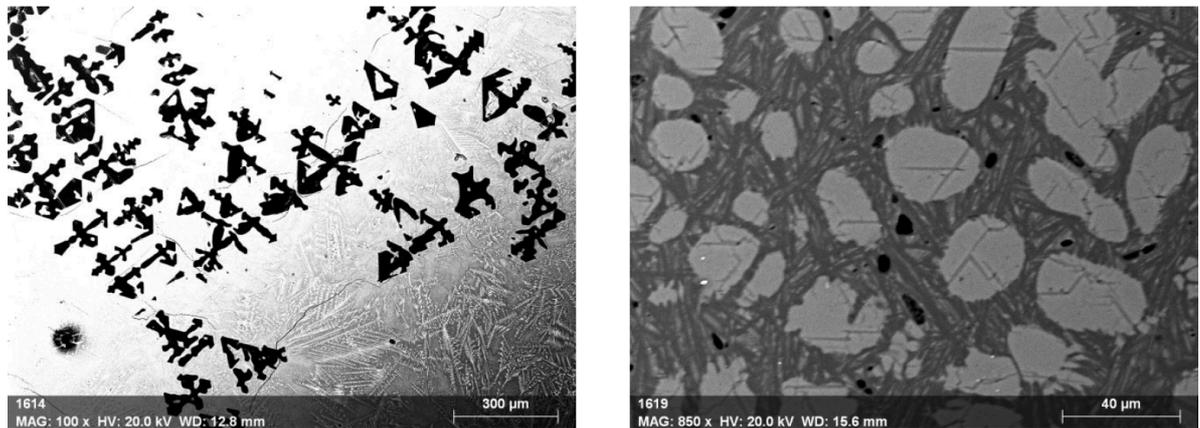


Figura 3.22. Aspecto de fase sólida (a) [(Fe,Mg)_{ss}O], (b) cálcio-silicato (WU, EK, *et al.*, 2011).

3.4.5.3. Fases sólidas e distribuição de fases

Na literatura, existem investigações bem fundamentadas sobre o comportamento das fases em escórias de BOF. As fases presentes na escória sofrem uma influência significativa da velocidade de resfriamento (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013). No cálculo da viscosidade para escórias com sólidos em suspensão, é necessário saber a quantidade de fases sólidas presentes. Também é essencial o conhecimento de quais fases sólidas estarão presentes na escória em função das condições operacionais da corrida em análise. São mostradas as fases estáveis para BOF em condições de resfriamento em ambiente industrial, conforme (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013).

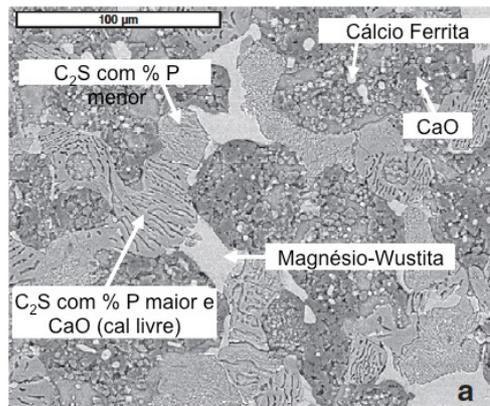


Figura 3.23 : Fases presentes na escória de BOF com condições de resfriamento de área industrial (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013).

A Figura 3.23 mostra a condição da escória após resfriamento a temperatura ambiente (25 °C). O comportamento da escória durante o resfriamento é mostrado na Figura 3.24, a qual mostra a presença de fase de silicato quando a temperatura da escória atinge cerca de 1520 °C. Foram analisadas escórias de BOF para a amostra indicada na Figura 3.24, com condições de resfriamento em área industrial. As fases presentes estão na Tabela III.4.

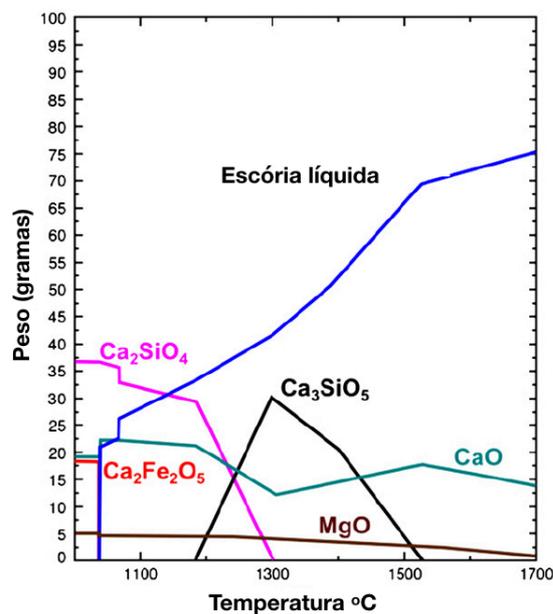


Figura 3.24: Evolução de fases de escória de BOF com % Fe_{total} = 17,33 (%Fe₂O₃=24,74) (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013).

Tabela III.4 : Fases presentes em escória de BOF para resfriamento em área industrial
(GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013).

Fases presentes	% Fase
C ₂ S (2CaO.SiO ₂ com maior teor de P)	22,0
C ₂ S (2CaO.SiO ₂ como menor teor de P)	29,4
Cálcio Ferrita	20,7
CaO Livre (com FeO _x)	13,2
Magnésio Wustita [(Mg.Fe) _{ss} O]	13,1
Periclásio (com FeO _x)	1,7

Analisando a evolução das fases durante o resfriamento, para condições de alta oxidação, $PO_2 = 0,21$ atm (Figura 3.25a), e baixa oxidação $PO_2 = 10^{-12}$ atm (Figura 3.25b), pode ser observado que, em condições mais oxidantes, a fração de líquidos, na temperatura de 1973 K, é muito maior do que em condições mais redutoras. Também pode ser observado que, para condições de baixa oxidação, é possível a formação de fase de silicato de cálcio a temperaturas de final de sopro. No entanto, para condições de oxidação altas ou como na

Figura 3.24 estas fases só se formarão em temperaturas bem abaixo da temperatura final de sopro, ou seja, tanto a composição quanto a velocidade de resfriamento terão um papel muito importante sobre as fases a serem obtidas a temperatura ambiente.

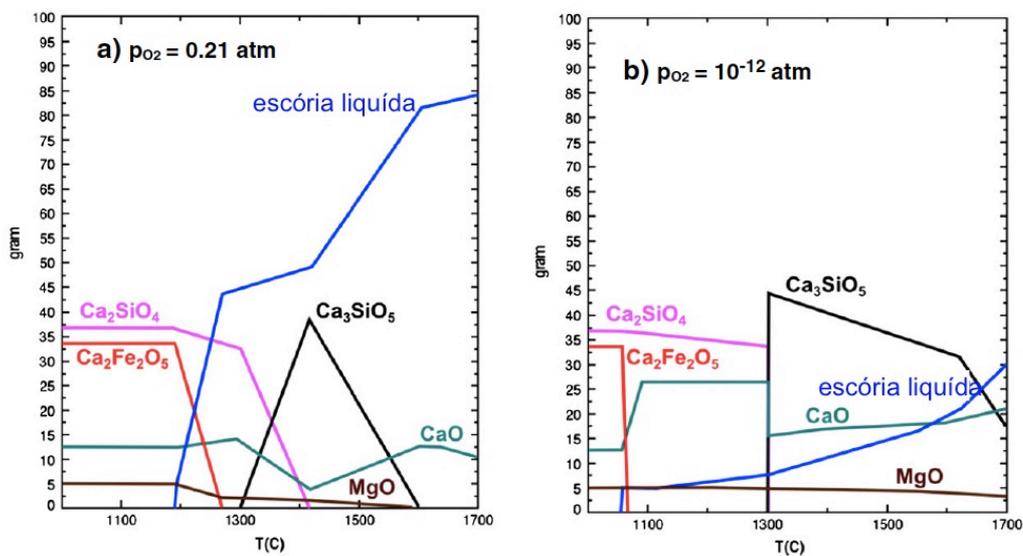


Figura 3.25: Simulação das fases presentes na escória de BOF durante a sequência de solidificação (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013).

Já para Carvalho et al. (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017), a caracterização de escória de BOF no Brasil para adição ao clinker na produção de cimento Portland durante a caracterização de dois tipos de amostras SA (resfriada ao ar) e SW (resfriada em água) por difração de raio-X mostram as seguintes fases encontradas na Tabela III.5 oriundas de escória da composição da Tabela III.6, mostrando que a fração de fases amorfas é função também da velocidade de resfriamento.

Tabela III.5 – Fase encontradas na caracterização escória BOF (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017).

Fases presentes %	Amostra SW	Amostra SA
Cálcio Ferrita	23,4	24,0
C ₂ S (2CaO.SiO ₂)	1,2	15,7
AlFe ₂ O ₄	0	3,2
CaO Livre	0,28	0,42
Fases amorfas	71,5	53,8
Periclásio (MgO)	3,9	3,3

Tabela III.6 – Composição da escória de BOF em (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017).

%	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
	0,23	45,11	6,13	1,01	11,33	1,49	0,14	0,45	4,39	29,55

3.4.5.3.1. Sistemas de Fase [(Me)_{ss}O]

Estudando a formação de fases amorfas de solução sólida [(Me)_{ss}O], o Fact.Sage propicia qual fase existe para o sistema. Investigações iniciais mostraram os sistemas: [(Mg.Mn.Fe)_{ss}O] o qual permite a formação de fases sólidas de diferentes composições variando o ponto de fusão em função da composição conforme pode ser visto pelos diagramas binários óxido a óxido do sistema: MnO-MgO (Figura 3.26), MgO-FeO

(Figura 3.27), FeO-MnO (Figura 3.28), vemos que os mesmos, formam soluções sólidas sem qualquer formação de eutético.

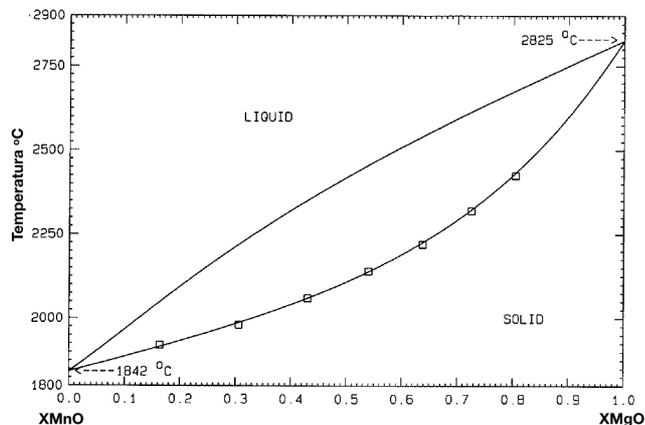


Figura 3.26: Diagrama binário MnO-MgO (SERRANO e PELTON, 1999).

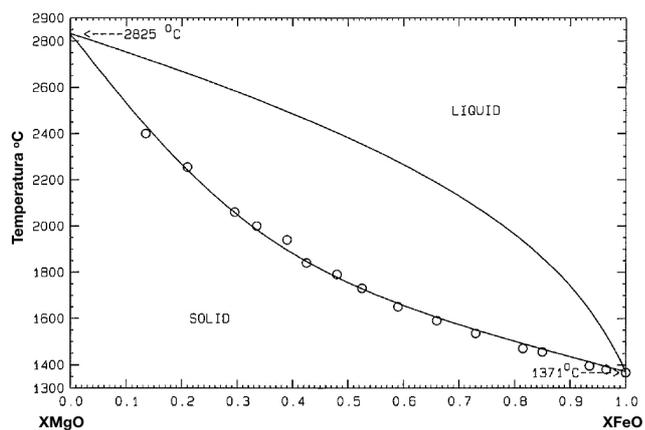


Figura 3.27: Diagrama binário MgO-FeO (SERRANO e PELTON, 1999).

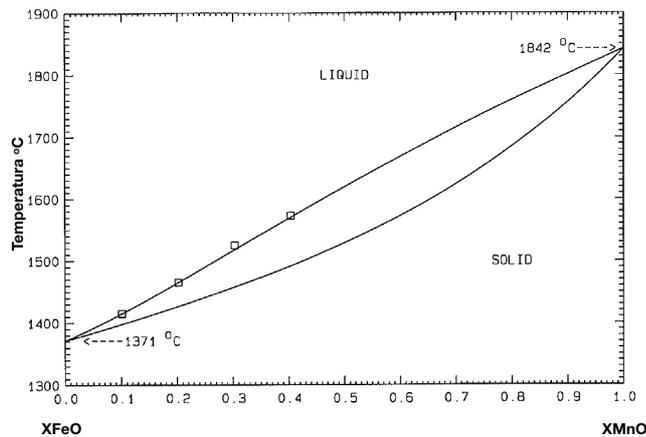


Figura 3.28: Diagrama binário FeO-MnO (SERRANO e PELTON, 1999).

No sistema $[(Me)_{ss}O]$ em certas situações é possível um maior teor do ion Ca^{2+} , que vai depender de certas condições da escória. Avaliando as possíveis relações binárias entre os óxidos temos o mesmo tipo de comportamento pode ser encontrado para o binário MgO-MnO (Figura 3.26) e para o binário CaO-MnO (Figura 3.29). Já para o sistema CaO-MgO (Figura 3.30) o diagrama binário não tem o mesmo aspecto dos outros diagramas, entretanto, as temperaturas deste diagrama estão acima das temperaturas máximas de operação do BOF, não são esperadas soluções sólidas apenas destes compostos. Ou seja, devemos esperar fases de solução sólida para os óxidos acima descritos.

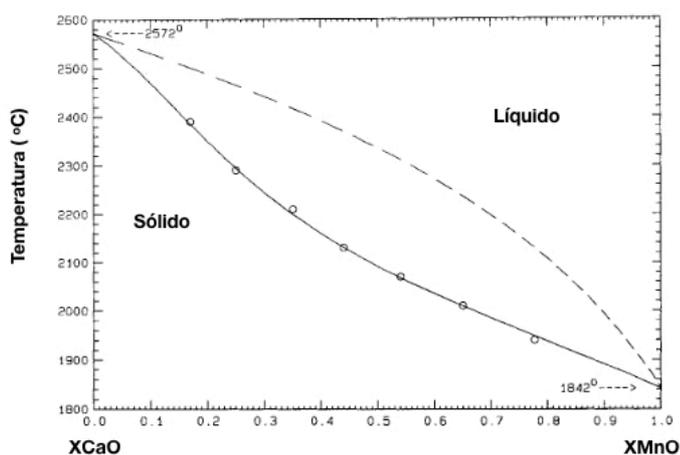


Figura 3.29: Diagrama binário CaO-MnO (WU, ERIKSSON e PELTON, 1993).

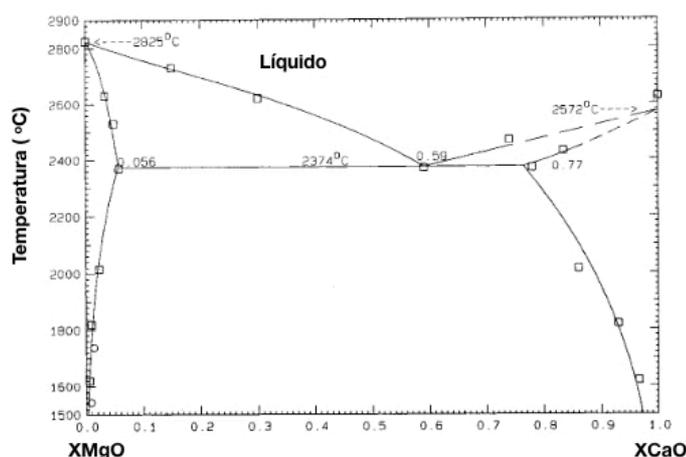


Figura 3.30: Sistema binários CaO-MgO (WU, ERIKSSON e PELTON, 1993).

3.4.5.3.2. Fases a base de Silicatos [C₂S]

Conforme mostram as

Figura 3.24 e Figura 3.25a a formação de fase de silicato principalmente silicato de cálcio (CS, C₂S e C₃S) com teores de PO₂ > 10⁻⁸ e só se formam a temperaturas abaixo de aproximadamente 1550°C conforme

Figura 3.24. Isto indica que fases de silicatos sólidos só devem ser esperadas em escórias com baixo PO₂ conforme Figura 3.25b para temperaturas maiores ou para PO₂ maior com temperaturas mais baixas.

3.4.5.4. Diagramas isotérmicos de saturação FeO-MgO ISD (Isothermal Saturation Diagram)

A construção dos diagramas de isotérmicos de saturação (ISD – *Isotherm Saturation Diagram*) com saturação dupla em MgO e CaO, é uma técnica extensamente utilizada e reportada em literatura (PRETORIUS e CARLISLE, 1999; VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTELEUTE, 1995) e (BENNETT e KWONG, 2010) para a produção de escória espumante (*Foamy Slag*) em fornos elétricos a arco (EAF). Através da previsão de basicidade, FeO, MgO e temperatura é possível construir os ISD para as escórias do sistema e conhecer em quais condições serão possíveis. A escória espumante depende fundamentalmente da basicidade e, por conseguinte do tipo de fases sólidas formadas,

bem como de suas quantidades relativas. As fases principais de interesse para o sistema em questão seriam o C_2S e o magnésio wustita, conforme mostra o ISD genérico (Figura 3.31) usado para a prática de escória espumante. Para isto é fundamental a determinação do ponto de dupla saturação que varia com a basicidade e as composições do FeO e MgO conforme mostra a Figura 3.32. Segundo MILLS et al. (MILLS, SU, *et al.*, 2005) e BENNETT et al. (BENNETT e KWONG, 2010), para uma boa prática de *slag splashing* um balanço entre fases de alto ponto de fusão e baixo ponto de fusão é fundamental, não só pelo ajuste da viscosidade, mas porque fases de alta refratariedade funcionam como isolantes, barreiras a corrosão e descarbonetação do refratário. Já as fases de baixo ponto de fusão atuam como ligantes para aderências das fases de alto ponto de fusão (BENNETT e KWONG, 2010).

Devido a similaridade das temperaturas e análises químicas das escórias, os mesmos poderiam ser utilizados para avaliação das condições operacionais e quais intervenções devem ser feitas para o condicionamento das escórias para o processo de *slag splashing* em BOF. Entretanto o ISD prevê formação de Ca_2SiO_4 o qual para as curvas de resfriamentos das escórias analisadas e conforme item 3.4.5.3.2 não se formarão a temperatura acima de $1550^\circ C$. Portanto o uso dos diagramas ISD só teria aplicabilidade com condições de oxidação menores e com temperaturas abaixo da citada acima.

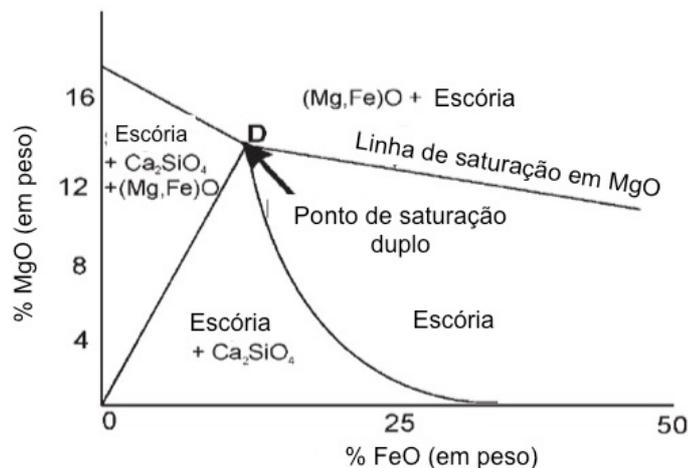


Figura 3.31 – Diagrama genérico ISD usado para a prática de escória espumante (BENNETT e KWONG, 2010).

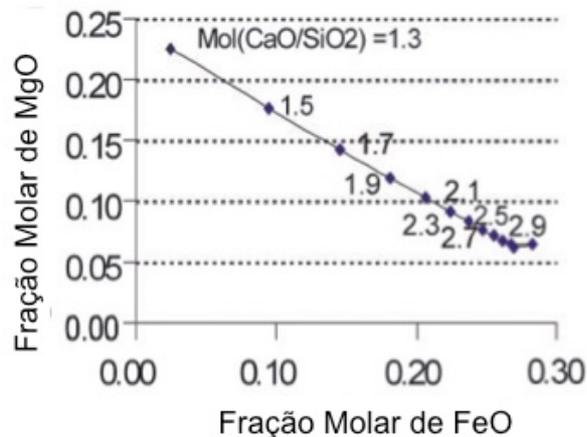


Figura 3.32– Efeito da basicidade para o ponto de dupla saturação com temperatura em 1873 K e $PO_2=10^{-4,722}$ (BENNETT e KWONG, 2010).

3.4.5.5. Previsão da variação da temperatura no início e ao longo do processo de slag splashing

Conforme já descrito no texto a temperatura é um fator preponderante também no tipo de fase formada, na quantidade de fases sólidas e também na viscosidade e, portanto, qualquer modelo necessariamente, tem que fazer uma previsão da mesma.

Entretanto a previsão traz um grau de dificuldade grande uma vez que após verificada a temperatura de fim de sopro, várias variáveis impactam na evolução da temperatura. Uma proposta de modelo de balanço térmico é feita nas Figura 3.33 e Figura 3.34. As variáveis de maior dificuldade para um balanço térmico estão ligadas às perdas térmicas, devidas à transmissão de calor por convecção, radiação e convecção, as quais trazem um grau alto de dificuldade para serem estimadas. Também o tempo é uma variável importante e qualquer balanço térmico deve ser feito em função dos tempos de processo, para retirada de escória e também para início do *slag splashing* / *slag coating* propriamente dito.

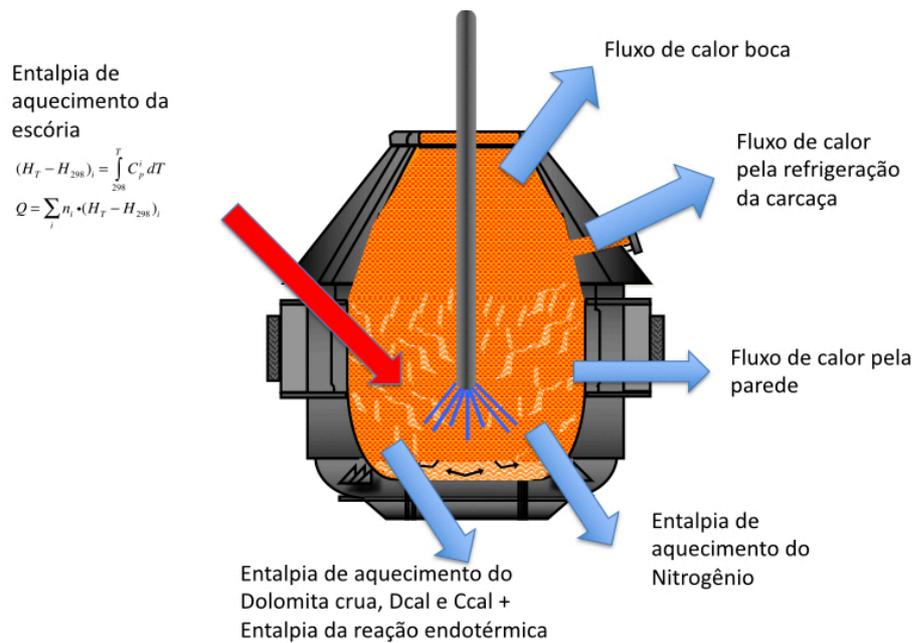


Figura 3.33: Esquema de balanço térmico para slag splashing para BOF (Fonte próprio autor).

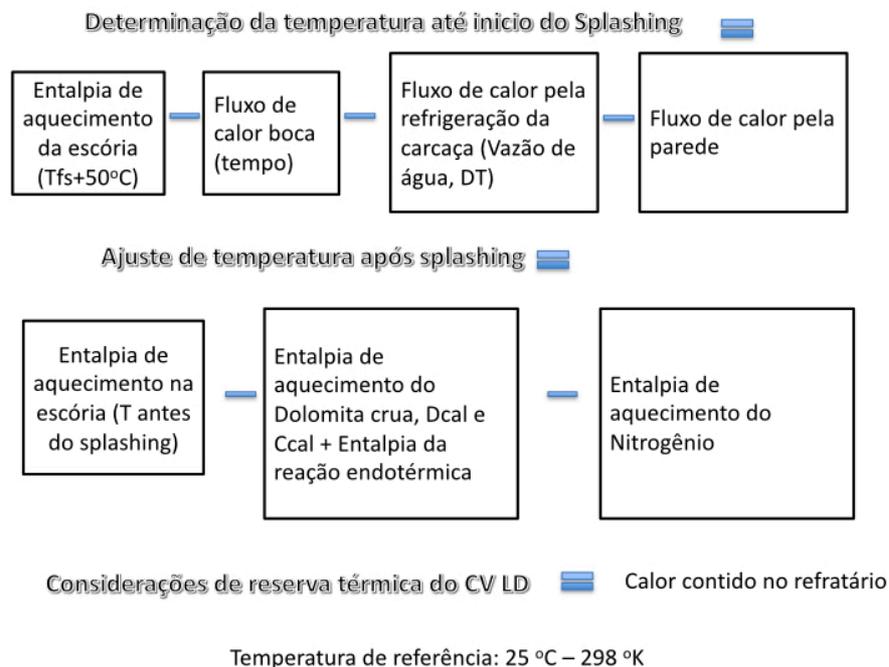


Figura 3.34: Esquema de balanço térmico para slag splashing para BOF (Fonte próprio autor).

3.4.5.6. Considerações de ordem prática sobre o processo de slag splashing

Portanto, devido a todas estas incertezas advindas da dificuldade de se obter dados confiáveis, a melhor abordagem é a de se ater aos parâmetros disponíveis que são: a temperatura final de sopro do banho metálico, oxigênio solúvel e análise da composição final do aço ao final de sopro, análise química do ferro gusa, adições de fundentes, quantidades do ferro gusa líquido, sucata de aço e gusa e tempo decorrido desde o final do sopro.

Estes parâmetros fornecem informações para um modelo que de forma incipiente já começa a aparecer nas usinas. O modelo é ajustado em função de práticas operacionais e precisa contemplar algumas questões que têm forte impacto sobre a característica da escória:

- Ressopros sem subsequente análise de temperatura, oxigênio solúvel e composição química;
- Adições de minério de ferro, sinter ou pelota após 85% do sopro, as quais alteram as condições de equilíbrio da escória e o nível de oxidação da mesma;
- Adições de cal, dolomita crua, Fe-Si, CaSi; briquetes de lama, etc;
- Problemas de built-up de cascão de sola gerando variações de nível de banho.

O modelo usou uma configuração com escória típica por família de aço, que tenham como similaridade padrões de sopro, adições, e fim de sopro visado semelhante, e usando como base a escória típica para estas “famílias”. É feita uma análise de equações de viscosidade e de fases líquidas priorizando-se a precipitação de fases de alto ponto de fusão (alto teor de MgO).

4. Metodologia

Foram coletadas 4 amostras de escórias de BOF antes e após o processo de *slag splashing* para as mesmas corridas e posteriormente foi feita a caracterização destas amostras, quanto a sua composição química, fases presentes a temperatura ambiente e no caso de soluções sólidas uma estimativa das suas composições. O número de amostras foi limitado pois atualmente nas usinas a coleta de amostras após o processo de slag splashing ou slag coating implica em problemas com segurança do pessoal envolvido na coleta.

Já para as 431 amostras de BOF coletadas para caracterização por simulação termodinâmica foram feitas sua análise química bem como a temperatura das mesmas ao final do processo de sopro de oxigênio através de sub-lança.

4.1. Avaliação das amostras de escória

A forma de coleta das amostras foi através da técnica de mergulho de um tubo de aço na escória líquida que molhavam este tubo. Após a solidificação das amostras as mesmas são trituradas e é passado um imã para remover ferro metálico que esteja contaminando as amostras. Foi usada a mesma técnica usada pelas usinas para a amostragem de escórias de final de sopro.

Os dados de processo e as amostras de escória coletados foram caracterizadas pelas seguintes técnicas descritas a seguir.

4.1.1. Análise química

A análise química das amostras por espectrometria de fluorescência de raios-x, através do equipamento Philips o qual consiste de um espectroscópio de fluorescência de raios-X. (WIKIPEDIA FREE ENCYCLOPEDIA, 2016).

4.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Para análise das fases cristalinas presentes nos sistemas, foram conduzidas análises de Difração de Raios-X (DRX) em difratômetro *Panalytical*, modelo *Empyrean*, geometria Bragg-Bretano/ θ - 2θ , utilizando-se radiação Cu-K α 1 ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), monocromador de grafita e detector pontual de Xe. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Raios-X, no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. As análises foram conduzidas utilizando-se os seguintes parâmetros:

- Tensão no tubo: 40kV;
- Corrente no tubo: 40mA;
- Espaçamento (*step size*): 100 s
- Velocidade de Varredura: 0,060°/s
- Tempo de varredura por passo: 1s
- Faixa de varredura (2θ): 3° a 90°

Foram utilizados bancos de dados (*International Centre of Diffraction Data – ICDD* e *Crystallography Open Database - COD*), assim como literatura, para a identificação das fases, baseando-se nas distâncias inter planares e nos ângulos de difração presentes nos difratos gramas obtidos.

Para o trabalho usaremos esta técnica para caracterizar as fases cristalinas presentes e confrontá-las com a literatura e as simulações termodinâmicas e estabelecer quais as fases na temperatura de operação, e se encontravam sólidas durante o processo de *slag splashing* e *slag coating*.

4.2. Elaboração de programa para adição

4.2.1. Elaboração e implementação de um programa de cálculo de adições em tempo real

Também foi elaborado um protótipo de um programa para cálculo de adições para o *slag splashing* e *slag coating*. Este programa introduzido no sistema de processo para cálculo

das adições coletando os dados de forma automática. Outros módulos foram implementados em planilhas Excel para avaliação dos operadores que deram sugestões de melhoria em função das condições operacionais das usinas e foram ajustados à medida que se recebia as informações do pessoal de operação.

4.2.1.1. Módulos do modelo

A implementação do modelo conforme descrito no item 4.2.1 deve seguir o seguinte fluxo. Sendo composta de coleta das informações prévias das características de processo, estimativa dos coeficientes para os modelos conforme cada operação ou por classe de aços, para montagem de modelos auxiliares conforme mostra a Figura 4.35 com o de evolução de temperatura da escória conforme item 5.5, sistemática de uso de matérias primas, modelos para previsão de %Fet, %MgO e %MnO, %CaO, SiO₂ e Al₂O₃.

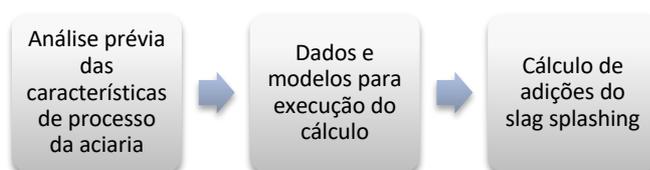


Figura 4.35 : Fluxo de etapas para preparação do modelo de previsão.

A Figura 4.36 mostra as etapas a serem seguidas para se fazer a análise prévia de característica do processo da aciaria. A caracterização da escória e a análise estatística das mesmas devem ser feitas conforme item 5.1.2 visando o conhecimento das faixas de trabalho do modelo e estabelecer os modelos de previsão, bem como caracterizar a base de dados. Já a estimativa de perdas térmicas deve ser feita com base no anexo 2. O volume de gás que é função do tempo de sopro é determinado com base no mesmo anexo 2, visando obter um processo de *slag splashing* / *slag coating* otimizado. Obviamente é muito importante também considerações sobre disponibilidade do gás, bem como aspectos econômicos. Outra importante consideração importante é sobre práticas como resopro, retorno de aço e adição de materiais contendo oxido de ferro após 85% do sopro, uma vez que estas ações irão implicar em desvios no % Fet o que irá gerar um impacto sobre as previsões do modelo.

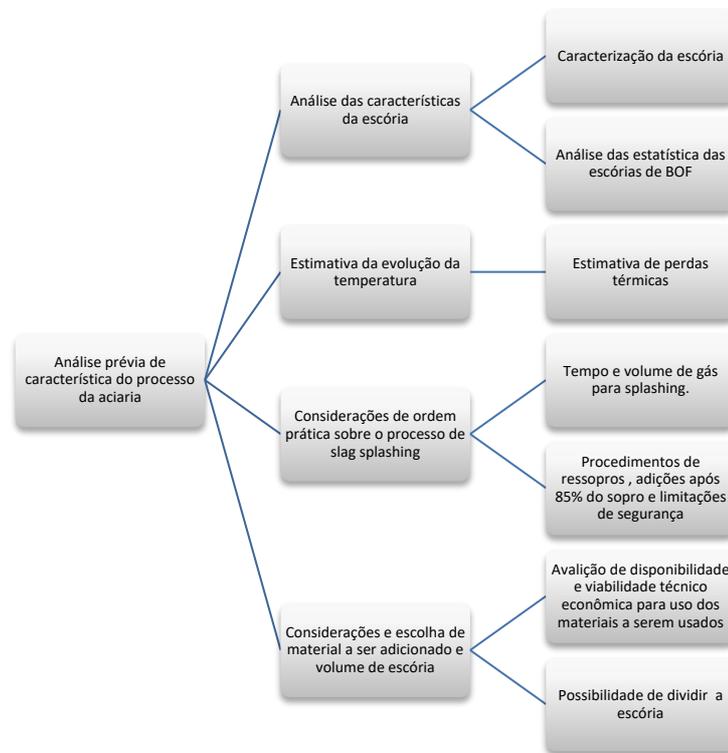


Figura 4.36: Diagramas da análise prévia de características do processo da aciaria.

É importante assinalar que alguns dos módulos do modelo só podem ser obtidos para aquela operação uma vez que advém de análise de regressão que só se adaptam a aquela base de dados em que foram construídas. Também é importante ter em mente que alterações significativas em processo obrigam a nova avaliação da base de dados e seu impacto nos modelos, ou seja, estes módulos do modelo devem ficar sobre constante manutenção.

4.2.1.1.1. Dados e modelos para a execução do cálculo

A Figura 4.37 mostra as variáveis a serem obtidas em tempo real para execução dos cálculos, bem como os modelos necessários a previsão do percentual de: Fe, MgO, MnO, CaO, SiO₂ e Al₂O₃. Os modelos de regressão linear de cálculo encontram-se no anexo 1. Todos os modelos foram obtidos por regressão linear múltipla e é importante que os dados

que vão alimentar o modelo para o cálculo, sejam coletados de forma automática liberando o operador para o monitoramento do processo. Atualmente com o nível de automação existente nas usinas este tipo de procedimento pode ser facilmente implantado pois os dados estão disponíveis para implementação no modelo.

Outra consideração importante é a avaliação de materiais para adição e correção da escória conforme descrito no item 3.3.2. É importante ressaltar o potencial ainda existente nas usinas de resíduos de materiais refratários que estão subutilizados que poderiam aumentar o desempenho do *slag splashing* / *slag coating* reduzindo o custo e dando uma destinação correta aos mesmos.

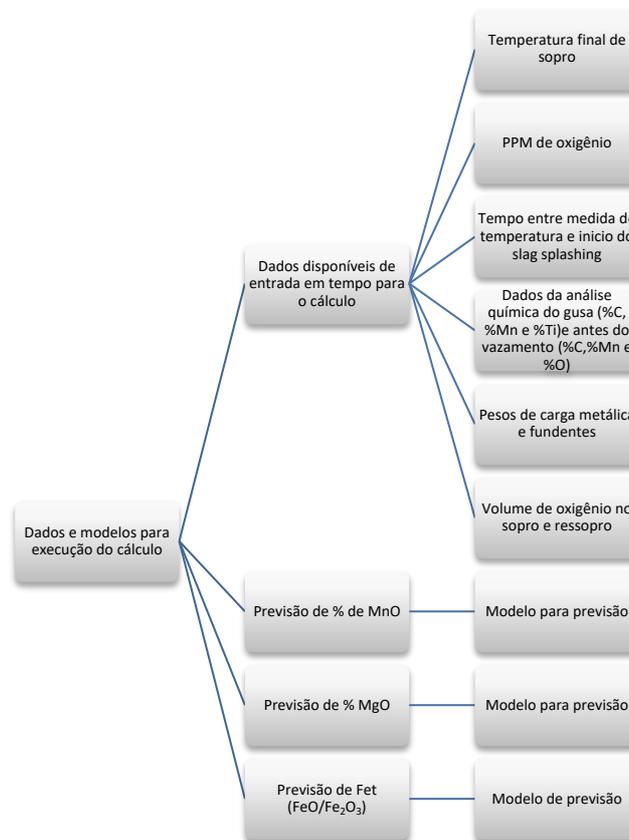


Figura 4.37: Modulo das entradas para o cálculo do modelo.

Os dados necessários para de entrada para a execução do cálculo são a temperatura ao final do sopro, composição química do aço no vazamento (carbono, manganês e oxigênio), composição química do ferro gusa (carbono, manganês, titânio), o tempo entre a coleta de temperatura e o início do processo, peso de adições de fundentes e de carga

metálica, volume de oxigênio soprado no sopro e no resopro. Estes dados irão alimentar os modelos para previsão do percentual de: MnO, MgO e Fe_t (FeO/Fe₂O₃), SiO₂, CaO e Al₂O₃. Com estas informações em mão serão executados os cálculos de adições para o *slag splashing / slag coating*.

4.2.1.1.2. Cálculo de adições para slag splashing / slag coating:

O cálculo das adições para o *slag splashing / slag coating* será feito para calcular as viscosidades, a tensão superficial da escória, bem como verificar pontos como materiais disponíveis, resopros, adições de oxido de ferro após 85% do total do sopro, retornos ou sobra de aço no convertedor. Para esta análise os dados deverão ser coletados pelo modelo. O ideal é que estes dados também sejam fornecidos de maneira automática. Este modulo está mostrado na Figura 4.38.

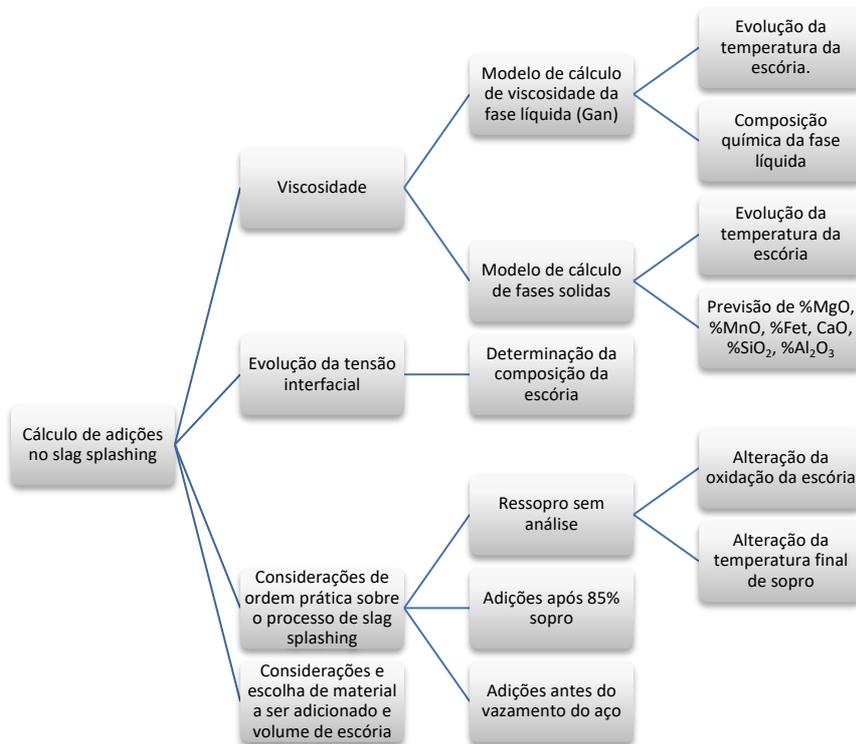


Figura 4.38: Modulo para execução do cálculo para as adições.

É muito importante neste modulo o ajuste das questões de ordem prática, como qual a quantidade de material com perda ao fogo a ser adicionado sem risco de problemas operacionais como dolomita crua, ou quais as considerações de nível de oxidação em

função de resopro seguido de vazamento direto. Todas estas considerações deverão ser feitas e inseridas no modelo ou quais as condições de contorno para dividir a escória ou abortar a operação devido a impossibilidade de se corrigir a escória sendo melhor descartar a mesma.

4.3. Análise estatística dos resultados com o uso do programa.

Após obtidos os dados foi feita uma análise dos resultados do programa em função da resposta dos resultados obtidos pelo *slag splashing* e *slag coating* e será correlacionado aos parâmetros operacionais. Para isto será usado o pacote estatístico *Wizard* (sistema operacional IOS). Serão usados o teste de hipóteses de médias para comparação de populações e análise de regressão linear múltipla, com intervalo de confiança de 95% e verificação dos dados quanto ao melhor ajuste a uma distribuição que melhor se represente os dados.

4.4. Simulação termodinâmica dos dados.

Foi feita simulação termodinâmica dos dados usando-se o FactSage versão 7.1. O software trabalha com minimização da energia de Gibbs, e é possível se fazer a simulação a temperaturas de interesse o que não seria possível com as técnicas experimentais. Depois foram feitas análises de sensibilidade com resultados de literatura e com as amostras caracterizadas simulando-se as fases a serem formadas por simulação e comparando com as análises obtidas pela difratometria de raios-X.

5. Resultados e discussão

5.1. Avaliação das escórias

5.1.1. Escórias antes e após *slag splashing*:

Os dados da composição química das 4 corridas coletadas ao final do sopro e ao final do processo de “slag splashing” visando avaliar a composição química se encontram na Tabela V.7. A variação de composição química é devido a adição de materiais visando adequação da composição química da escória.

Tabela V.7: Tabela de composição química antes e após o processo de “slag splashing”.

	Escória 1		Escória 2	
%	Valor antes SS	Valor apos SS	Valor antes SS	Valor apos SS
SiO ₂	13,45	13,19	14,08	12,64
Al ₂ O ₃	1,33	1,29	2,09	1,88
FeO	18,78	18,41	17,34	16,63
Fe ₂ O ₃	10,47	10,26	9,67	9,27
CaO	42,25	41,06	44,35	45,37
MgO	7,81	9,95	7,77	9,86
MnO	4,19	4,17	3,13	2,95
P ₂ O ₅	1,72	1,67	1,57	1,40
	Escória 3		Escória 4	
%	Valor antes SS	Valor apos SS	Valor antes SS	Valor apos SS
SiO ₂	14,42	13,20	17,40	15,91
Al ₂ O ₃	1,58	1,33	1,10	1,08
FeO	15,97	15,12	14,56	17,11
Fe ₂ O ₃	8,91	8,43	8,12	9,54
CaO	44,89	47,70	46,54	44,07
MgO	8,83	9,12	7,44	7,80
MnO	3,51	3,27	3,03	2,83
P ₂ O ₅	1,89	1,82	1,82	1,66

Com relação a análise química as mesmas ficaram próximas com o balanço de massa realizado, para CaO e MgO. É preciso salientar que em fornos básicos a oxigênio, o peso de escória não é uma variável medida devido a dificuldades inerentes. Normalmente a escória de final de sopro não é pesada e se faz uma estimativa de quantidade via conteúdo de silício no ferro gusa, na sucata, contaminações de matérias primas, etc., entretanto a variabilidade torna a estimativa deste número bastante imprecisa. Também outra

dificuldade obtida no balanço de massa se deve à quantidade de escória aderida às paredes do BOF bem como perdas por projeções durante o refino do aço.

Foi feita então a caracterização, por difração de raios X, das fases presentes nas 8 amostras (Tabela V.7). As análises da difração mostram as fases encontradas nas amostras à temperatura ambiente. Conforme mostra a Figura 5.39, as fases encontradas são similares para todas as amostras analisadas conforme mostra a Tabela V.8 .

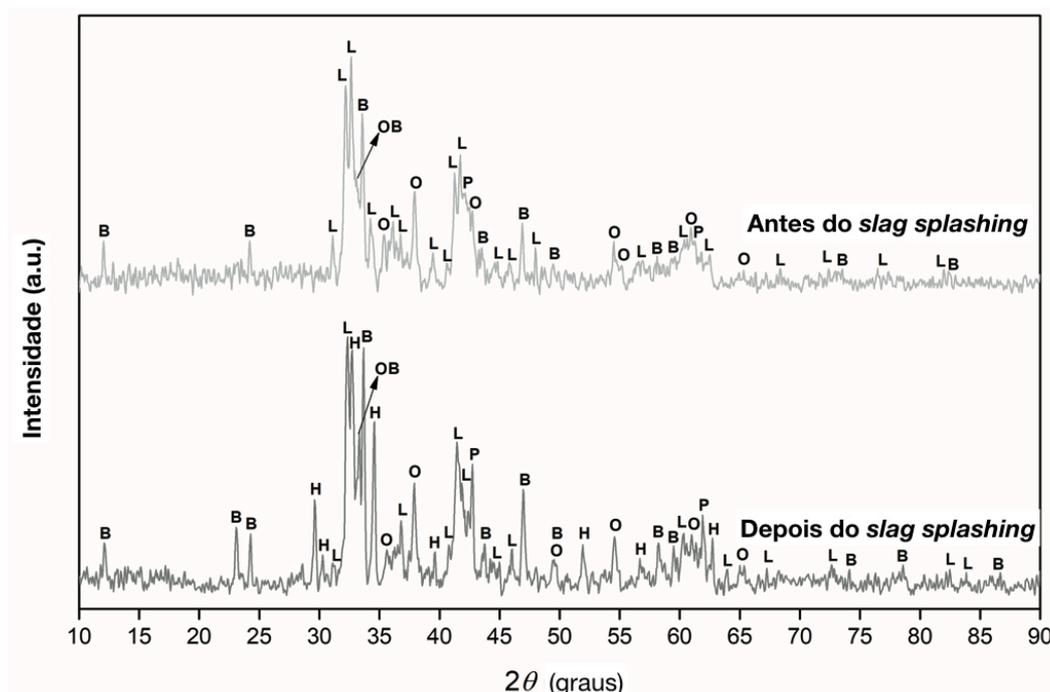


Figura 5.39: Difração de raio-X para a amostra Escória 4.

Tabela V.8: Tabela das fases obtidas por difratometria de raio-X.

Nome da fase	Formula química	Amostra	Simulação termodinâmica
Bi-cálcio silicato (L)	Ca_2SiO_4	Todas as amostras	Ca_2SiO_4 em Olivina
Tri-cálcio silicato (H)	Ca_3SiO_5	1 amostra	C_xS na Olivina
Periclásio (P)	MgO	Todas as amostras	Periclásio
Cálcio-ferritas (O)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ CaFe_2O_4	Todas as amostras	Ca_2FeO_5 (85,6%) e $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$
Tri-cálcio fosfato	-	-	$\text{Ca}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$

Os resultados obtidos pela difração de raios-X estão em conformidade com a literatura e com a simulação termodinâmica. Entretanto, é preciso entender que as amostras analisadas foram obtidas por um processo de resfriamento rápido que, inibe a formação de fases cristalinas. Outra consideração é que o $\text{Ca}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$ forma uma solução sólida com Ca_2SiO_4 (HASEGAWA, KASHIWAYA e IWASE, 2012). Foi feita então uma comparação do resultado obtido por Carvalho et al (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017) para difratometria de raios-X e o resultado obtido pela simulação termodinâmica. Carvalho et al (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017) (HASEGAWA, KASHIWAYA e IWASE, 2012) mostram que dependendo da taxa de resfriamento (mais rápida), o percentual de fases amorfas pode chegar a 71%.

Tabela V.9: Fases comparadas entre difratometria de raio-X e Carvalho et al (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017).

	Simulação	Resfriada ao ar	Resfriada a água
% Fase Amorfa	36,90	53,80	71,00
Temperatura (°C)	25	25	25
(MeO_B) %	4,42	0,00	0,00
Ca_2SiO_4 (Olivina) %	32,48	15,7	1,2
(C_2AF) Cálcio Ferrita %	50,30	27,2	23,4
$\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{O}_8$ %	1,19	0,00	0,00
$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ %	0,92	0,00	0,00
MgO %	6,05	3,3	3,9
CaO %	0,45	0,42	0,28
$\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ %	0,51	0,00	0,00
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,26	0,00	0,00

Também na simulação termodinâmica obtém-se as fases de equilíbrio, sem consideração quanto a cinética de resfriamento. Fases similares são encontradas na simulação conforme Tabela V.9 (normalizada com exclusão do TiO_2 usado para cálculo de fase amorfa) com a ressalva que fases com teores menores que 1% podem não aparecer na análise. Já a análise de CaO é feita conforme norma NBR7227, para determinação do %CaO livre. Devido ao exposto acima, fica claro que mais importante que caracterizar as escórias, seria mais conclusivo uma análise de difração das fases para as temperaturas de interesse. Infelizmente, tal técnica não está disponível. Entretanto, conforme Gautier e outros autores (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013), análises via simulação termodinâmica foram

comparadas com a difração de raios-X na temperatura simulada validando esta análise. Desta forma, neste trabalho, foram coletadas 431 amostras de diferentes corridas para caracterização de fases formadas bem como suas composições.

5.1.2. Base de dados utilizada para análise de simulação termodinâmica:

Foram coletados dados de 431 análises de escória de final de sopro bem como as temperaturas previstas das mesmas ao ser coletada análise. Com base nestes dados foram feitas simulações sobre quais as fases presentes nestas temperaturas bem como, suas composições e fração de sólido para cada amostra. Para cada variável é mostrada a média e desvio padrão dos dados. No item percentual total de íons de ferro será adotada a nomenclatura usada nas empresas de percentual de Fe_t , ou percentual de ferro total.

Tabela V.10: Média e desvio padrão para a população de escórias avaliadas.

Item	Média	Desvio Padrão
Temperatura (°C)	1669	24
Fe_2O_3	9,70	2,49
FeO	19,33	4,96
CaO	38,99	4,56
SiO_2	10,74	2,29
MnO	6,12	0,98
P_2O_5	1,52	0,24
Al_2O_3	1,65	0,51
MgO	11,94	3,36

As distribuições de frequências com médias e intervalos para 95% de confiança para as amostras são mostrados nas Figura 5.40, Figura 5.41, Figura 5.42, Figura 5.43, Figura 5.44, Figura 5.45, Figura 5.46, Figura 5.47 e Figura 5.48. Estas distribuições representam bem como são a distribuição dos compostos das escórias nas aciarias BOF no Brasil.

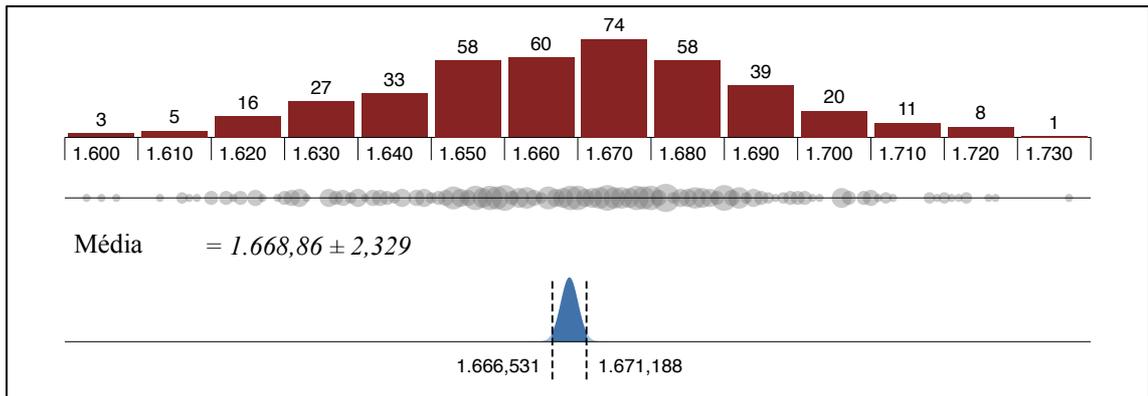


Figura 5.40: Distribuição de temperaturas (°C) na população.

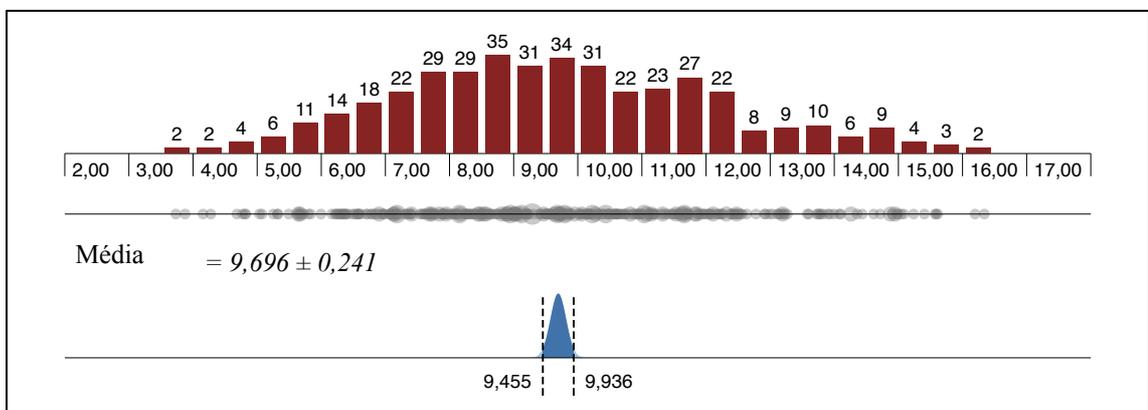


Figura 5.41: Distribuição de percentual de Fe₂O₃ na população.

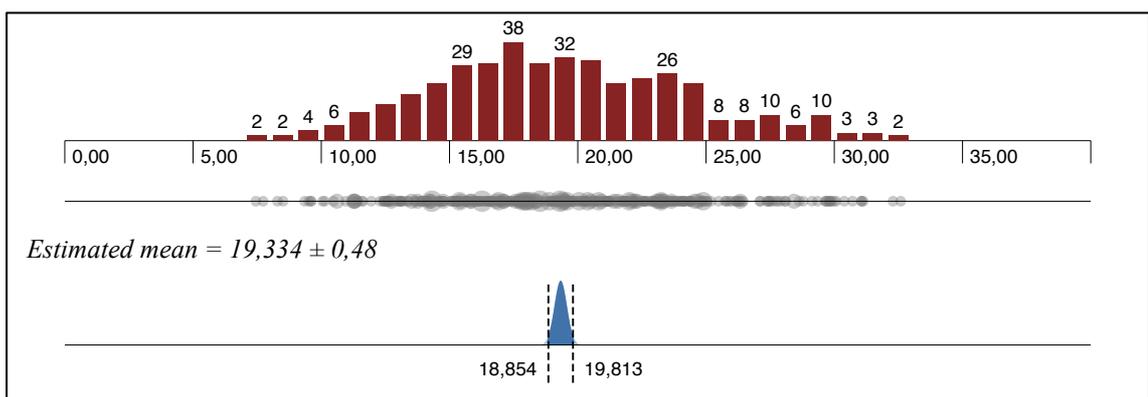


Figura 5.42: Distribuição de percentual de FeO na população.

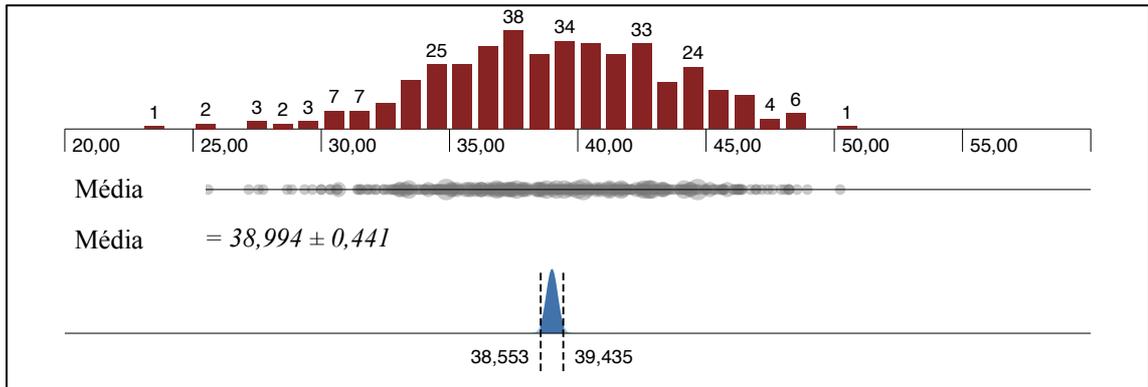


Figura 5.43: Distribuição de percentual de CaO na população.

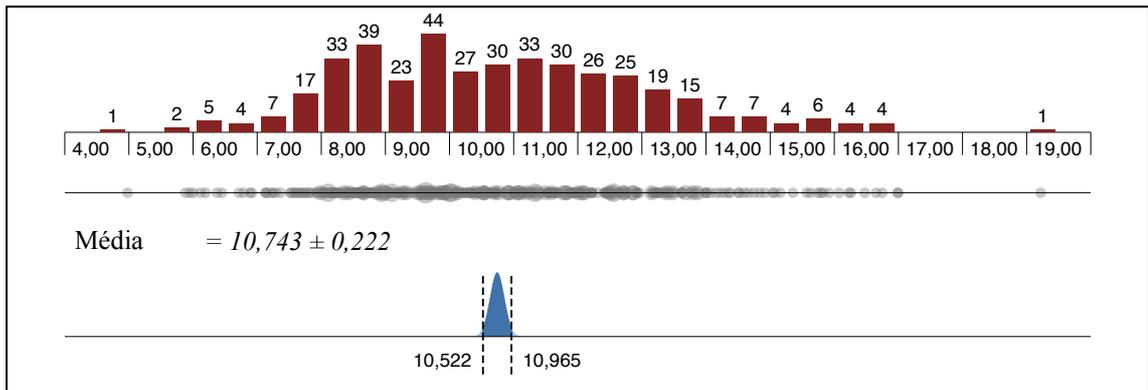


Figura 5.44: Distribuição de percentual de SiO₂ na população.

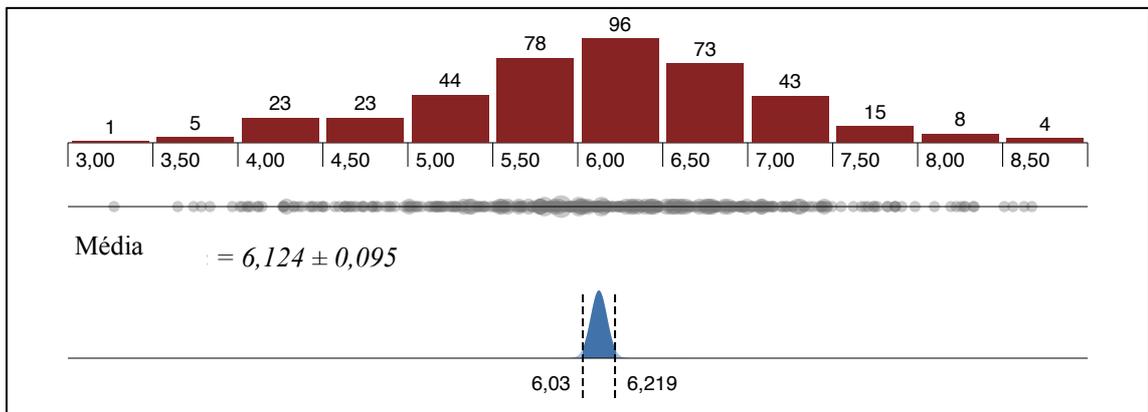


Figura 5.45: Distribuição de percentual de MnO na população.

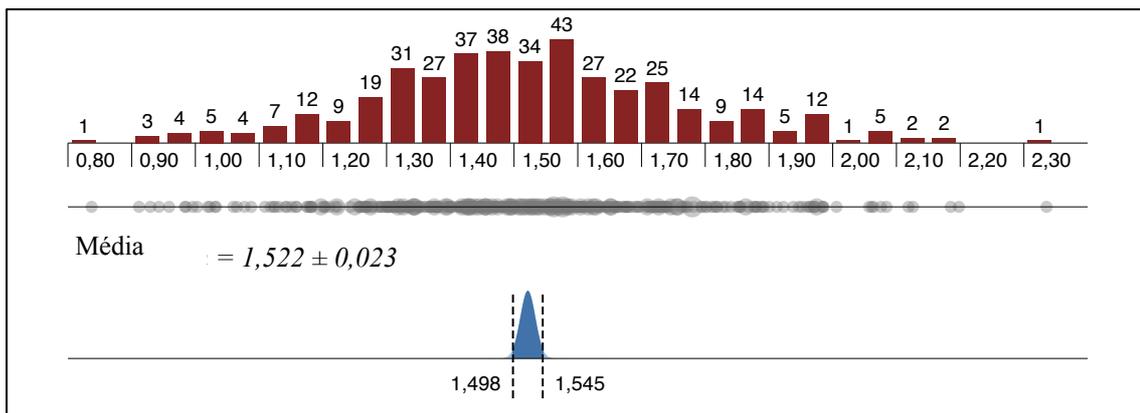


Figura 5.46: Distribuição de percentual de P_2O_5 na população.

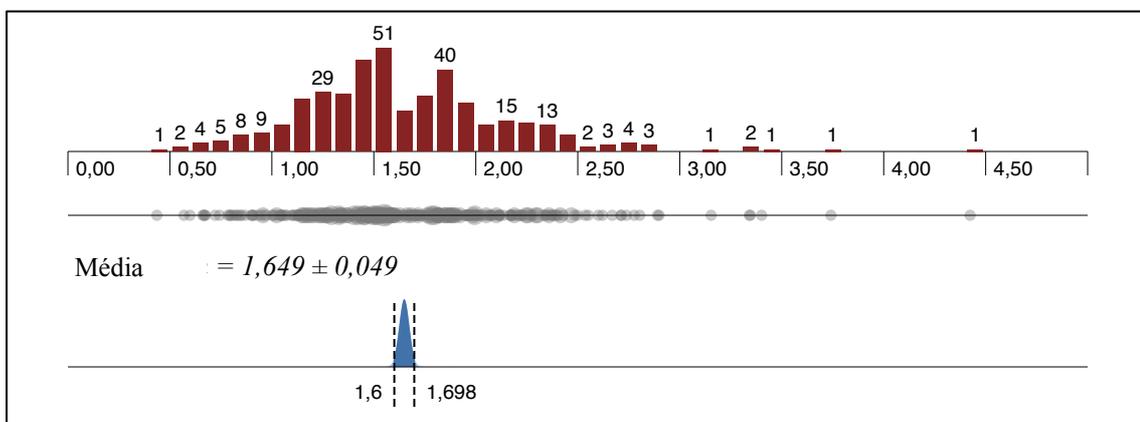


Figura 5.47: Distribuição de percentual de Al_2O_3 na população.

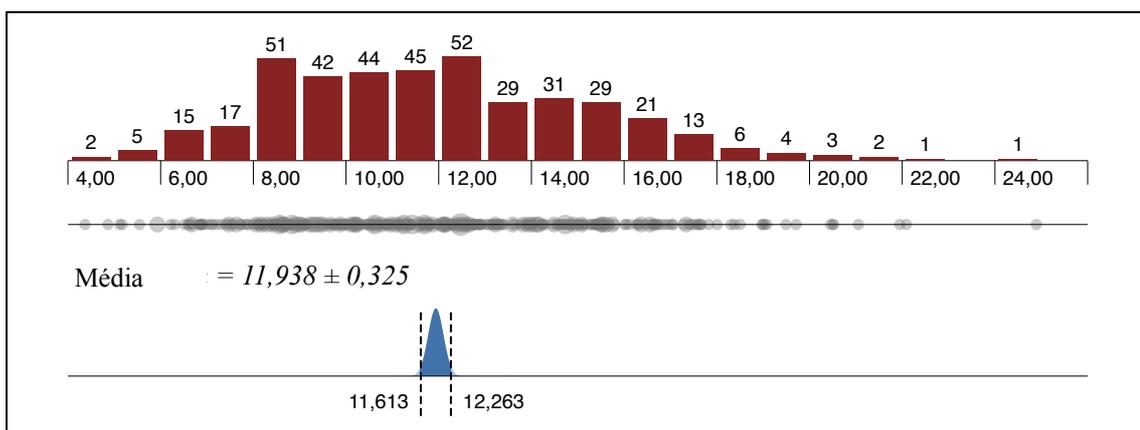


Figura 5.48: Distribuição de percentual de MgO na população.

5.2. Resultados da análise de simulação termodinâmica:

Com base nos dados mostrados no item 5.1.2 foram calculadas através da simulação termodinâmica para cada escória a temperatura, o percentual de fase líquida com sua composição bem como as fases sólidas e suas composições químicas. Na população de escórias analisadas considerando a média 89,1%, são compostas da fase líquida. A distribuição para a simulação se encontra na Figura 5.49.

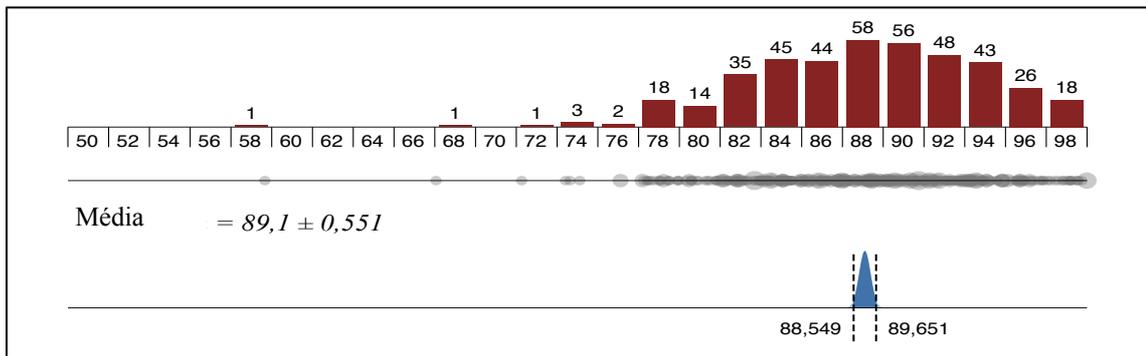


Figura 5.49: Distribuição de fase líquida conforme simulação termodinâmica.

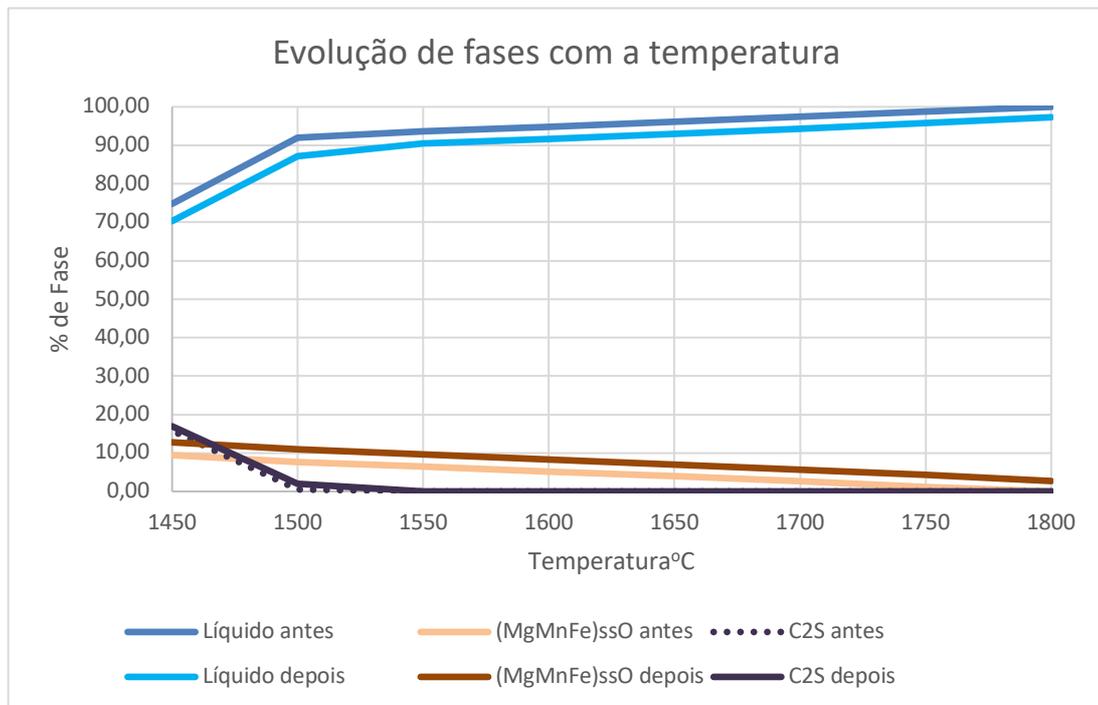


Figura 5.50: Evolução de fases da escória 4 com a queda de temperatura.

Aos ser feita a análise dos compostos da escória mais influentes sobre a fração de fase líquida, é possível verificar que os compostos com maior influência são o FeO, MnO e MgO, conforme mostram as curvas da fração de fase líquida em função das faixas de o percentual dos óxidos citados (Figura 5.51, Figura 5.52, e Figura 5.54). Conforme pode ser visto na análise das fases sólidas como cada óxido tem uma influência principalmente sobre as fases predominante e secundárias nas temperaturas de interesse.

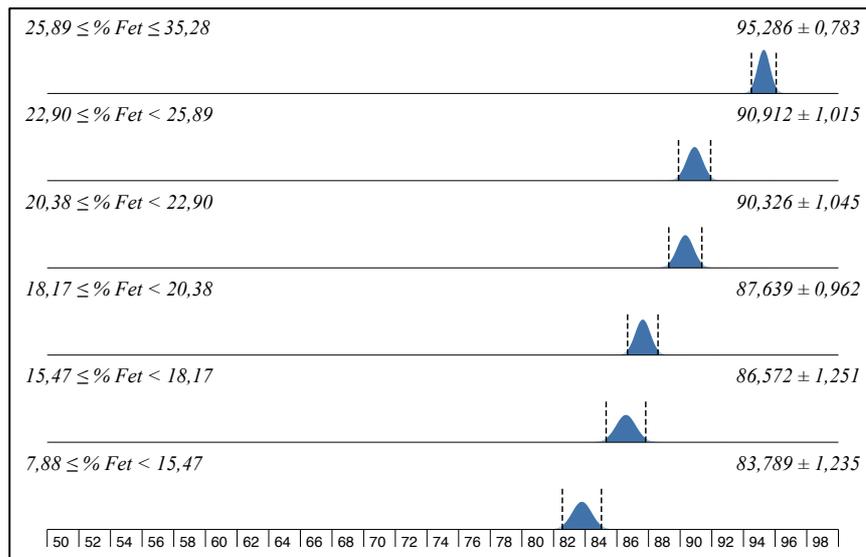


Figura 5.51: Intervalo de confiança (95%) da fração de fase líquida em função do percentual de Fet (percentual de total de íons ferro).

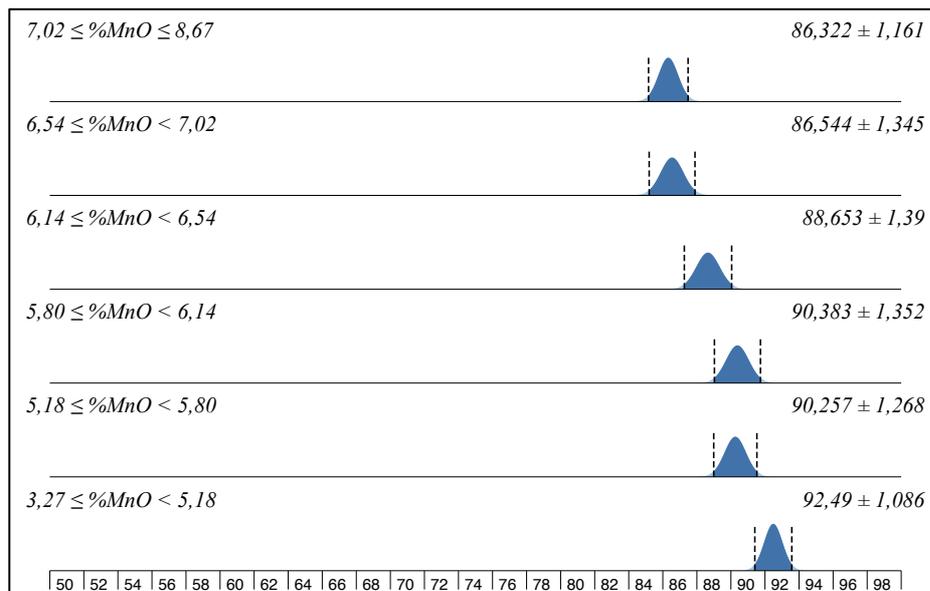


Figura 5.52: Intervalo de confiança (95%) da fração de fase líquida em função do percentual de MnO.

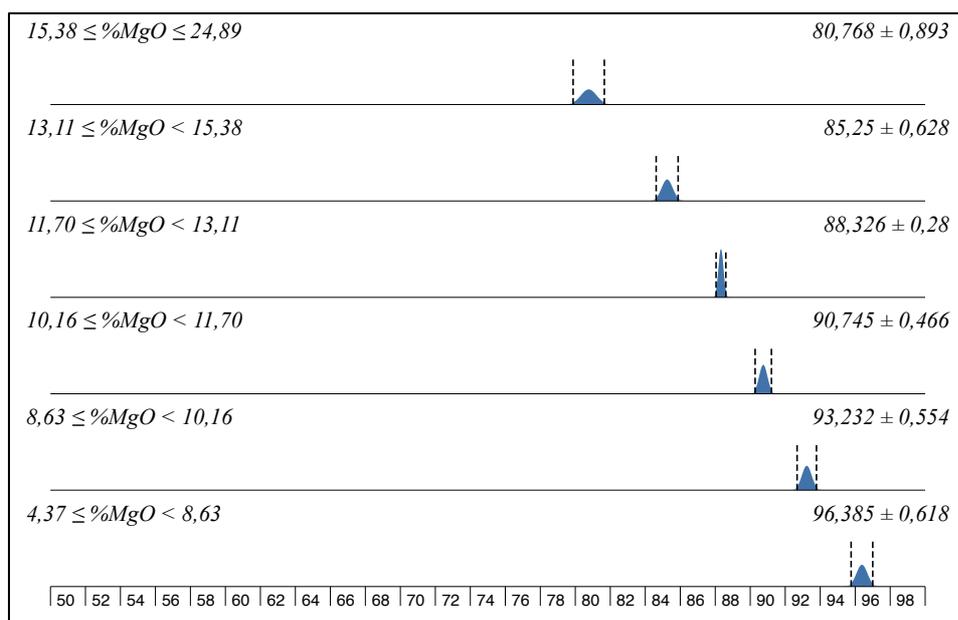


Figura 5.53: Intervalo de confiança (95%) da fração de fase líquida em função do percentual de MgO.

A Tabela V.11 mostra que quase todo MgO irá para fases sólidas, isto implica no aumento da viscosidade da escória devido ao aumento de fase sólida.

Tabela V.11: Percentual de escória líquida e composição da fase líquida.

	Média	Desvio padrão	% em 100% de escória líquida
% Líquido	89,10	5,70	
%Al ₂ O ₃	1,65	0,50	1,85
%SiO ₂	10,74	2,29	12,06
%CaO	38,60	4,42	43,32
%FeO	18,18	5,09	20,40
%Fe ₂ O ₃	9,38	2,47	10,53
%MgO	4,62	0,93	5,18
%MnO	4,20	0,88	4,71
%Mn ₂ O ₃	0,22	0,05	0,25
%P ₂ O ₅	1,52	0,24	1,71

5.2.1. Fase sólida predominante - [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O]:

Para a faixa de temperatura investigada a fase sólida obtida na simulação termodinâmica foi [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] (Tabela V.12), onde também encontra-se em solução sólida, não presente na difração de raio-X por esta tratar de uma fase amorfa (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013) (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017). Na Figura 5.51, pode se verificar a evolução da [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] antes e após a adição de dolomita crua e como a fase aumenta o percentual para uma mesma temperatura. Também pode-se verificar que a fase C₂S só irá aparecer com 1500°C.

Tabela V.12: Composição média da fase [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O].

	Média	Desvio padrão	% em 100% de fase sólida
% Solido	10,90	5,70	
%MgO	7,32	3,89	67,15
%MnO	1,73	1,00	15,83
%FeO	1,36	0,66	12,50
%CaO	0,40	1,57	3,65
%Fe ₂ O ₃	0,09	0,05	0,83
%Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03

Os diagramas binários MnO-MgO (Figura 3.26), MgO-FeO (Figura 3.27), FeO-MnO (Figura 3.28) mostram a característica de formação de solução sólida (SERRANO e PELTON, 1999). O percentual de fração sólida desta fase é função de dois principais compostos que mostraram significância estatística. O valor do percentual de MgO e MnO da escória são os fatores mais importantes na formação de fases sólidas, conforme mostram a Figura 5.54 e Figura 5.55, os outros compostos e a temperatura mostraram menor significância estatística e portanto se mostram menos influentes na formação da fase sólida [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O].

Os diagramas binários MnO-MgO, MgO-FeO mostram que a fase [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O], quanto mais rica é em MgO tem uma temperatura de fusão maior, o que implica em uma camada mais resistente a dissolução pela escória. Portanto quanto maior o teor de MgO

menor a tendência de fusão da camada de proteção (*coating*).

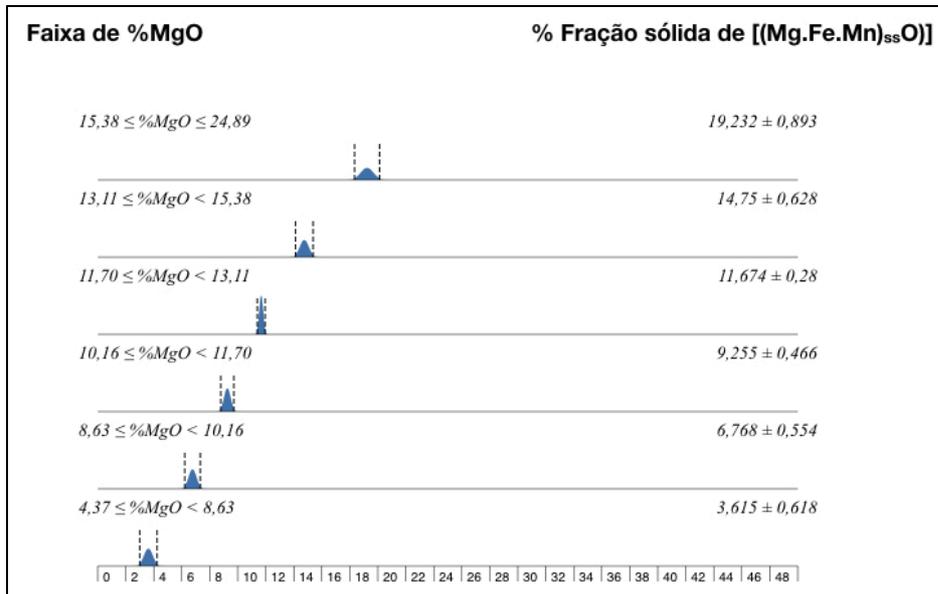


Figura 5.54: Intervalo de confiança (95%) da fração de sólidos de [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] em função do % de MgO

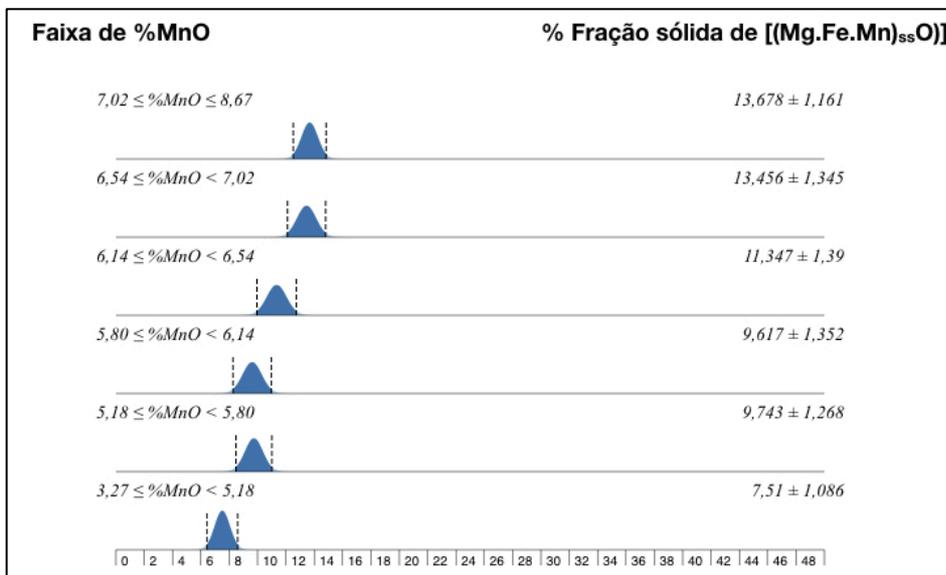


Figura 5.55: Intervalo de confiança (95%) da fração de sólidos de [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] em função do % de MnO

Tabela V.13: Distribuição dos componentes entre fase líquida e sólida.

	Análise completa	Líquido	89,10	[(Mg.Fe.Mn) _{ss} O]	10,90
Componente	%	%	% que vai para o líquido	%	% que vai para a fase sólida
%MgO	11,94	4,62	38,70	7,32	61,31
%MnO	6,12	4,40	71,84	1,73	28,18
%FeO	19,33	18,18	94,01	1,36	7,05
%CaO	38,99	38,60	98,98	0,40	1,02
%Fe ₂ O ₃	9,70	9,38	96,72	0,09	0,93
%Al ₂ O ₃	1,65	1,65	99,78	0,00	0,22
%SiO ₂	10,74	10,74	100,00	0,00	0,00
%P ₂ O ₅	1,52	1,52	99,89	0,00	0,00

A Tabela V.13 mostra que mais de 96,5% da constituição da fase sólida é baseada nos óxidos Fe_xO_x, MgO e MnO. E que grande parte desta composição é de MgO e MnO e o ponto de fusão desta fase será bem alto e na próxima corrida as partículas poderão não ser fundidas dependendo da temperatura de operação.

Para todas as escórias analisadas independente da temperatura, a simulação indicou a formação de fase sólida. O que indica ser esta a fase sólida preponderante e principal responsável pela resistência da camada de proteção, também esta é a fase preponderante no ajuste da viscosidade. Portanto, um modelo de *slag splashing* / *slag coating* necessita necessariamente focar esta fase sólida como principal controladora do processo tanto em percentual como em composição química.

5.2.2. Modelo para cálculo de percentual da fase [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] para o sistema de óxidos do BOF baseado em regressão linear múltipla da simulação termodinâmica:

Com base nos dados da simulação termodinâmica foi feita análise de regressão linear múltipla, visando obter um modelo para cálculo do percentual de [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O]. É importante notar que como este é um modelo de regressão linear múltipla sempre que

alteramos as características da escória necessariamente deverá ser feita uma investigação deste modelo para outros sistemas. Para este modelo foi adotado como variável dependente o percentual de fase líquida e como variáveis independentes: temperatura da escória, %FeO, %CaO, %SiO₂, %MnO e %MgO.

Tabela V.14: Resultados da análise de regressão múltipla do percentual de [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] para os coeficientes das variáveis independentes e constante.

Parâmetro	Estimado	Desvio padrão	Teste T	Valor de P
Constante	7,48826	4,36101	1,71709	0,0867
Temperatura	-0,032332	0,000951894	-33,966	0,0000
%FeO	0,435739	0,0623208	6,99187	0,0000
%CaO	0,509255	0,0429999	11,8432	0,0000
%SiO ₂	0,13605	0,04158	3,27201	0,0012
MnO	0,894415	0,0584557	15,3007	0,0000
MgO	1,8413	0,0428758	42,945	0,0000

Tabela V.15: Análise de variância do modelo linear de regressão múltipla.

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrado da média	Razão F	Valor de P
Modelo	11746,4	6	1957,74	9440,69	0,0000
Resíduo	83,1563	401	0,207372		
Total (Corr.)	11829,6	407			

Tabela V.16: Medidas de ajuste do modelo.

Coeficiente de correlação R ²	0,99297
R ² ajustado pelo grau de liberdade	0,992865
Desvio padrão da estimativa	0,455382
Erro médio absoluto	0,290943

O resultado mostra que o ajuste a uma regressão linear múltipla descrevem a relação entre percentual [(Mg.Fe.Mn)_{ss}O] e seis variáveis independentes. A equação de ajuste do

modelo conforme coeficientes da Tabela V.14 é:

$$\%[(\text{Mg.Fe.Mn})_{\text{ss}}\text{O}] = 7,48826 - 0,032332 \times \text{Temperatura} + 0,435739 \times \% \text{FeO} + 0,509255 \times \% \text{CaO} + 0,13605 \times \% \text{SiO}_2 + 0,894415 \times \% \text{MnO} + 1,8413 \times \text{MgO}$$

Equação 5.14

Desde que o Valor de P na tabela de análise de variância (ANOVA) (Tabela V.15) é $< 0,05$ existe uma relação estatística entre as variáveis com um nível de confiança de 95%. O R^2 indica que o ajuste do modelo explica 99,2971% da variabilidade conforme mostra a Figura 5.56 do percentual de fase sólida. O erro padrão de estimativa tem um desvio padrão de 0,455382 conforme Tabela V.16. O Valor de P para as variáveis independentes (Tabela V.14) para $\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\% \text{P}_2\text{O}_5$ e $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ maior do que 0,05 e, portanto, estas variáveis independentes não estatisticamente significantes com intervalo de 95% de confiança e foram excluídas do modelo.

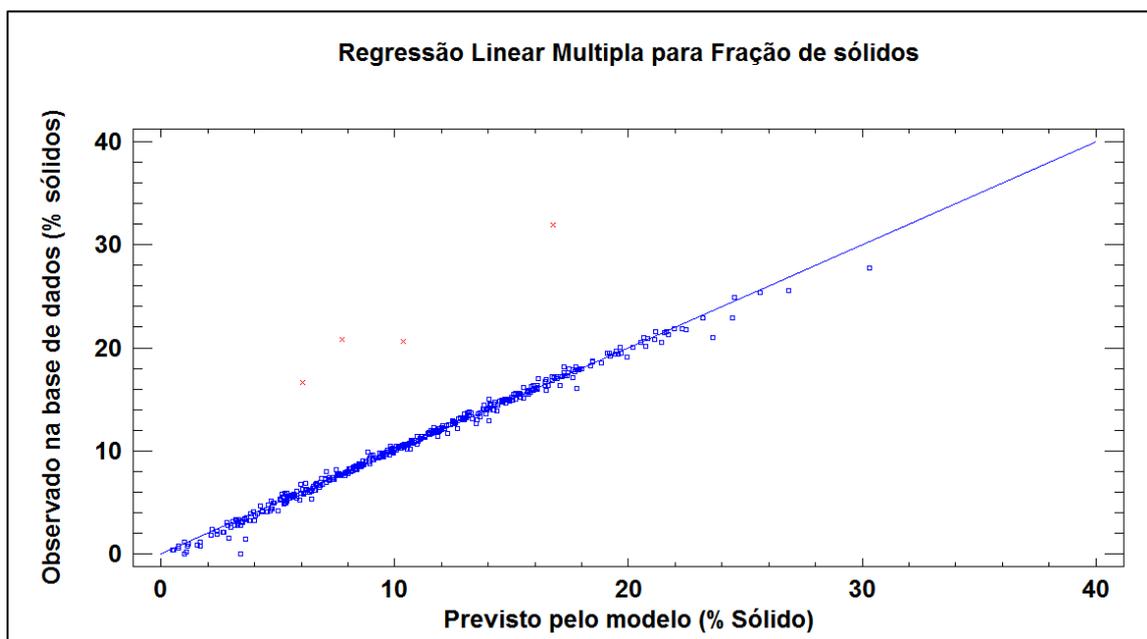


Figura 5.56: Ajuste do modelo de regressão linear múltipla para % de sólidos.

5.3. Modelo para cálculo de viscosidade de líquidos para o sistema de óxidos do BOF:

A metodologia do item 3.3.5.1 (Viscosidade de escórias líquidas com base no modelo de Gan) foi aplicado ao sistema CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃ usando-se base de dados de literatura (DUCHESNE, BRONSCH, *et al.*, 2013), com base nestes dados através de regressão não linear conforme descrito no item 3.3.5.1, e foi obtido um modelo para cálculo da viscosidade da fase líquidas das escórias estudadas. Os coeficientes da equação Myega (Equação 3.9) estão na tabela Tabela V.17. A Tabela V.18, descreve as interações entre as frações molares dos óxidos obtidos por regressão não linear para a Tabela V.17.

Tabela V.17: Coeficientes para o sistema CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃.

A	-2,536426653		
b ₁₁	114564,7622	c ₁₁	-52005,70871
b ₁₂	-59753,36164	c ₁₂	34250,4913
b ₂₂	35612,66771	c ₂₂	2507,392912
b ₁₃	-71508,57646	c ₁₃	31432,57325
b ₂₃	8679,868619	c ₂₃	-18980,90192
b ₃₃	807,3717082	c ₃₃	9110,758053
b ₁₄	-2642,272982	c ₁₄	-108088,7357
b ₂₄	71521,29254	c ₂₄	30021,48731
b ₃₄	20894,0237	c ₃₄	76783,15664
b ₄₄	-18673,68484	c ₄₄	-40018,70866
b ₁₅	49,59865015	c ₁₅	6,323702431
b ₂₅	-17,78894656	c ₂₅	-47,00074915
b ₃₅	-57,1631199	c ₃₅	-121,8747188
b ₄₅	1	c ₄₅	1
b ₅₅	-51,5568509	c ₅₅	-15,00602062
b ₁₆	24,18703701	c ₁₆	-14,1371012
b ₂₆	64,98031882	c ₂₆	77,28955264
b ₃₆	150,4787465	c ₃₆	139,2060518
b ₄₆	0,99935928	c ₄₆	1,000397206
b ₅₆	43,14951995	c ₅₆	14,747181
b ₆₆	119,2655758	c ₆₆	134,7615082

Tabela V.18: Tabela dos coeficientes de interação em função das frações molares.

	XSiO ₂	XAl ₂ O ₃	XCaO	XMgO	XFe ₂ O ₃	XFeO
XSiO ₂	b ₁₁					
XAl ₂ O ₃	b ₁₂	b ₂₂				
XCaO	b ₁₃	b ₂₃	b ₃₃			
XMgO	b ₁₄	b ₂₄	b ₃₄	b ₄₄		
XFe ₂ O ₃	b ₁₅	b ₂₅	b ₃₅	b ₄₅	b ₅₅	
XFeO	b ₁₆	b ₂₆	b ₃₆	b ₄₆	b ₅₆	b ₆₆
	XSiO ₂	XAl ₂ O ₃	XCaO	XMgO	XFe ₂ O ₃	XFeO
XSiO ₂	c ₁₁					
XAl ₂ O ₃	c ₁₂	c ₂₂				
XCaO	c ₁₃	c ₂₃	c ₃₃			
XMgO	c ₁₄	c ₂₄	c ₃₄	c ₄₄		
XFe ₂ O ₃	c ₁₅	c ₂₅	c ₃₅	c ₄₅	c ₅₅	
XFeO	c ₁₆	c ₂₆	c ₃₆	c ₄₆	c ₅₆	c ₆₆

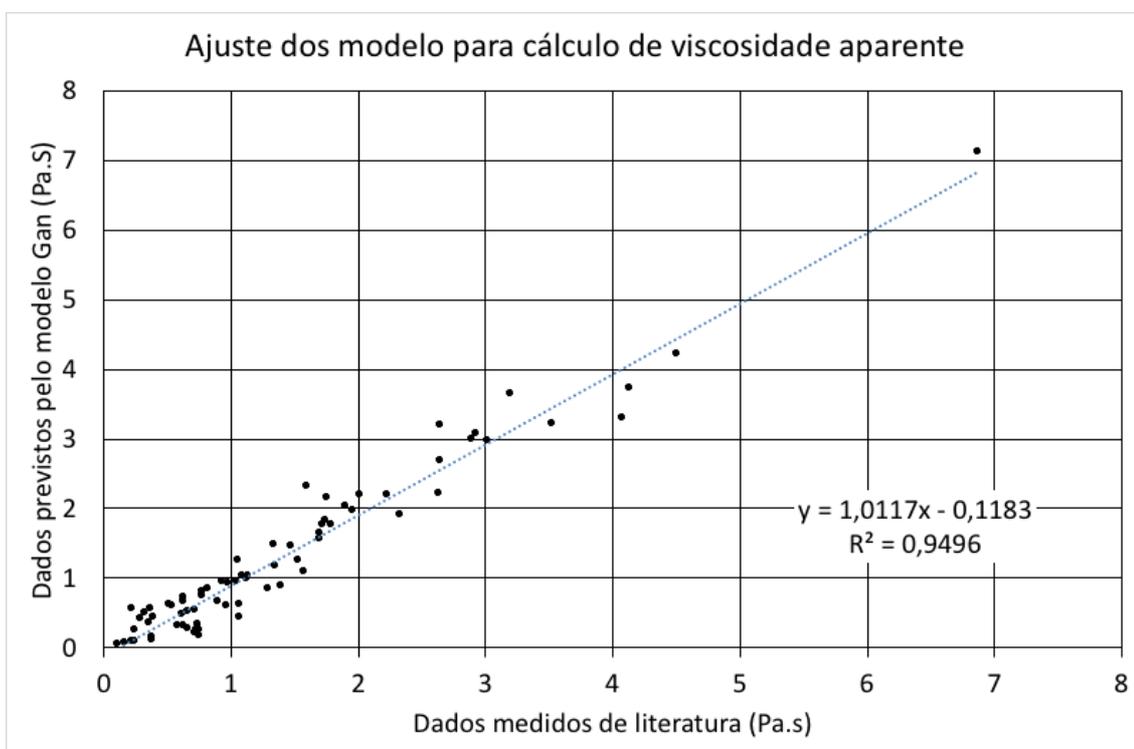


Figura 5.57: Gráfico de ajuste do modelo de Gan ao sistema CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃

5.4. Cálculo da viscosidade com fração de sólidos:

Para desenvolvimento de modelo para cálculo da viscosidade efetiva foi usada a Equação 3.13 (modelo Einstein-Roscoe), contida no item 3.4.5.2 para cálculo de uma solução líquida contendo partículas em suspensão, entretanto conforme foi discutido no item os parâmetros normalmente usados se referem, a um modelo físico de esferas rígidas. Na literatura não existem muitos valores de viscosidade para estabelecer os parâmetros do modelo. Neste trabalho foram usados os dados de (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007) que são os dados de escória de BOF mais próximos aos dados industriais usados no presente trabalho. No trabalho de (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007), foi medida a viscosidade relativa para a escória contendo basicidade binária de 2,26 com um % de FeO de 30. Foram então estimados os parâmetros: η_l , a ($1/\varphi_l$), com η_0 obtido conforme a Equação 3.13 usando os parâmetros descritos no item 5.3. A análise de regressão não linear usou como parâmetro a viscosidade relativa η/η_0 e como variável dependente φ (fração de sólidos). Na regressão buscou-se estimar os parâmetros η_l e a através do método Marquardt (GAN, XIN e ZHOU, 2017). A equação obtida foi:

$$\eta = \eta_0 \times (1 - 3,47231\varphi)^{-2,50215}$$

Equação 5.15

Tabela V.19: Parâmetros da regressão linear para Equação 5.15.

Parâmetro	Valor estimado	Erro padrão
a	3,47231	0,126909
η_l	2,50215	0,128278

Os resultados da estimativa estão na Tabela V.19 e foi obtida uma correlação de 0,996339 com um bom ajuste do modelo conforme mostra a Figura 5.59 com erro padrão de 0,208065. A Figura 5.58 mostra a relação entre a viscosidade relativa e a fração de sólidos na regressão não linear.

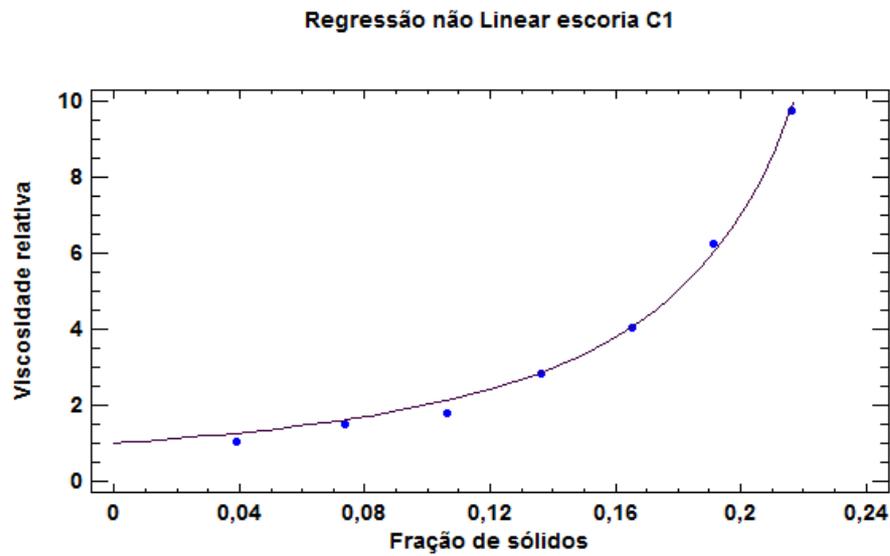


Figura 5.58: Regressão linear para os dados da escória com 2,26 de basicidade e 30% de FeO (SEOK, JUNG, *et al.*, 2007).

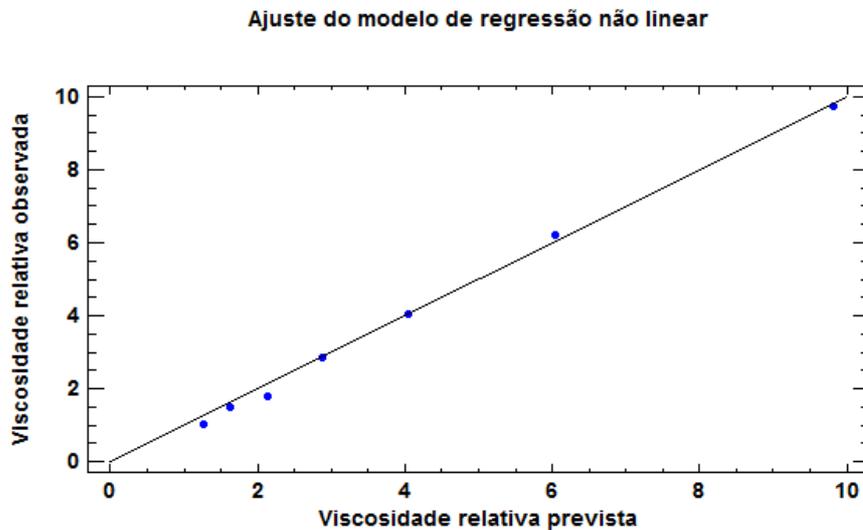


Figura 5.59: Ajuste do modelo de regressão linear múltipla para a escória com 2,26 de basicidade e 30% de FeO.

É importante salientar que os parâmetros da Equação 5.15 são muito sensíveis à variação da composição química conforme já exposto e será necessário a reavaliação dos coeficientes em trabalhos futuros com base em dados de viscosidade mais próximos das composições químicas das escórias a serem modeladas. Também é preciso analisar de forma mais profunda se o melhor modelo é o de Einstein-Roscoe conforme usado por

(SEOK, JUNG, *et al.*, 2007) e (WU, EK, *et al.*, 2011). O fator máximo de compactação é de 28,8 % de fase sólida, considerando-se o modelo (1/a). Portanto dois valores que apresentaram fração de sólidos maior que estes valores foram descartados das análises. Foi feita uma verificação da viscosidade em função dos óxidos presentes na escória e a sua influência sobre o valor da viscosidade. A Figura 5.60 mostra a distribuição de viscosidade calculada para as escórias avaliadas. O valor de 159,64 Pa.s ($\times 10^{-3}$) foi encontrado.

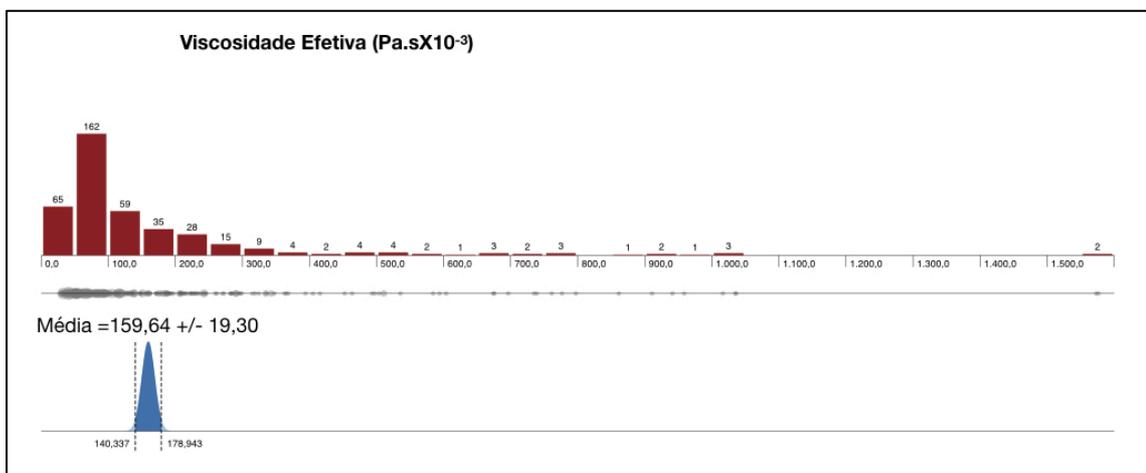


Figura 5.60: Distribuição de viscosidades para as amostras analisadas.

Fazendo uma correlação entre os principais óxidos para formação da fase sólida, fica demonstrada a importância do percentual dos mesmos para a variação da viscosidade. A Figura 5.61 mostra a variação da viscosidade em função do óxido de ferro (aqui representado pelo percentual Fe_t ou percentual total de íons ferro). Como pode ser visto o percentual Fe_t é inversamente proporcional à viscosidade da escória. Já a Figura 5.62 e Figura 5.63 mostram que o percentual MgO e o percentual MnO são diretamente proporcionais ao aumento da viscosidade da escória.

Foi calculada a tensão interfacial conforme Equação 3.6 e Equação 3.7 e aplicadas aos dados e foram obtidos os dados destes valores foram aplicados as Equação 3.8 e Equação 3.2 para verificar os efeitos da velocidade do jato incidindo em correlação ao tamanho da partícula ejetada e a tensão interfacial. Nos levantamentos feitos no campo é possível afirmar que as viscosidades ideais na prática do “*slag splashing / slag coating*” situam-se

entre 75 e 400 Pa.s ($\times 10^{-3}$) (observação em campo). Abaixo destes valores apesar de haver mais transporte de massa para a superfície do refratário a eficiência na aderência é insuficiente para ambos os processos.

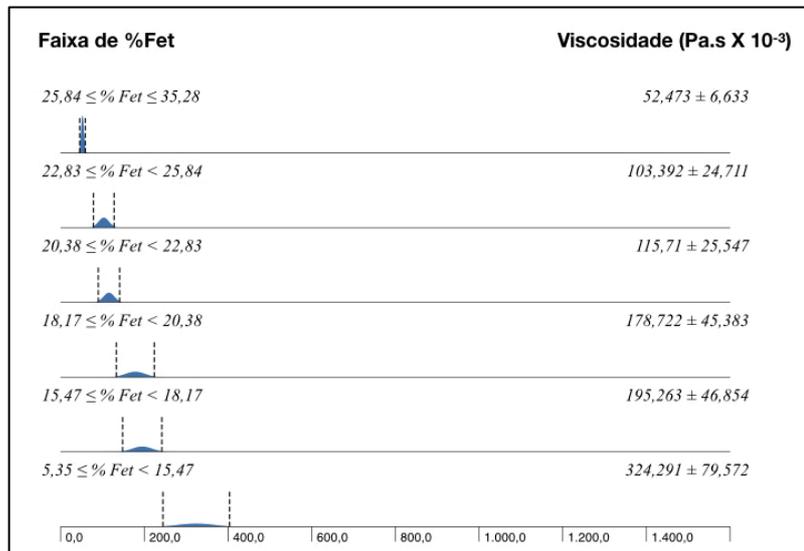


Figura 5.61: Relação entre percentual de Fet e a viscosidade da escória.

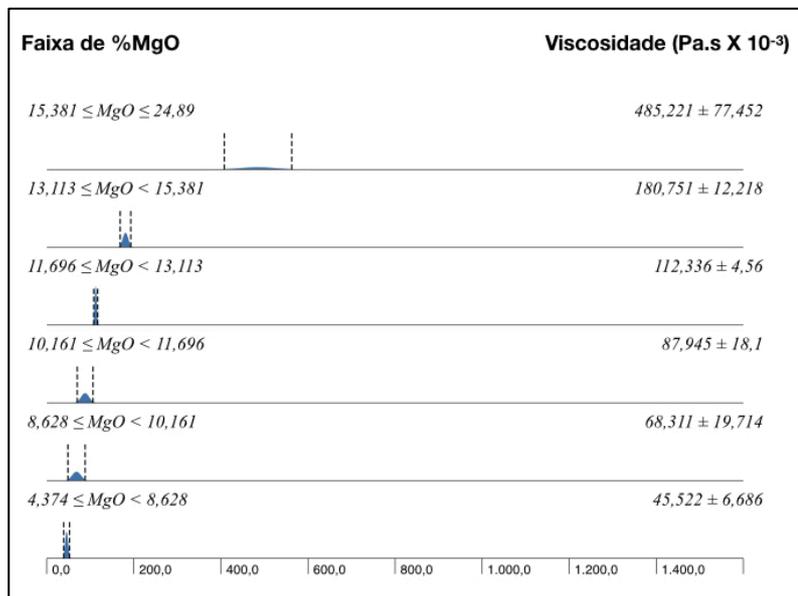


Figura 5.62: Relação entre o percentual de MgO e a viscosidade da escória.

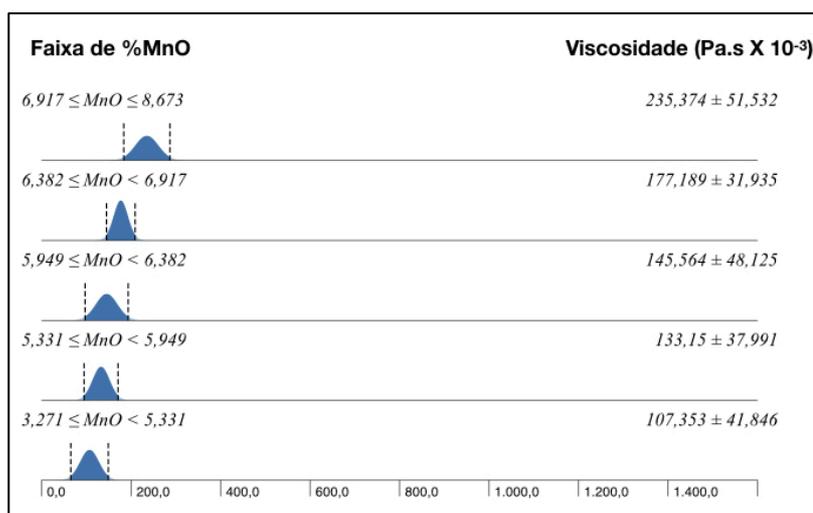


Figura 5.63: Relação entre percentual de MnO e a viscosidade da escória.

5.5. Cálculo da evolução da temperatura da escória ao longo do processo de *slag splashing / slag coating*:

Conforme anexo 2, foi feito um balanço térmico visando avaliar a evolução da temperatura ao longo do processo de *slag splashing / slag coating*. A diferença fundamental entre os dois processos é que no processo de *slag coating* não existe a possibilidade de perda de temperatura pelo nitrogênio ficando a queda de temperatura voltada ao fluxo de calor pela boca, à refrigeração da carcaça, pela parede e, o calor de aquecimento dos aditivos e reações endotérmicas dos mesmos, conforme descrito no item 3.4.5.5. Em usinas que contam com o equipamento de *slag splashing* em certas situações o sopro de nitrogênio é usado com o objetivo de reduzir as reações de perda ao fogo de aditivos e homogeneizar de forma mais rápida os mesmos na escória. Ou seja, o nitrogênio não é usado para fazer o transporte da escória à parede e para tanto são usadas vazões cerca de 50% menores dos que as vazões nominais para o *slag splashing*. A Figura 5.64 mostra a evolução da temperatura da escória do final do sopro até o início do processo de *slag splashing / slag coating* do final de sopro.

Já Figura 5.65 mostra a evolução da temperatura da escória entre o início do processo prevendo a temperatura final da escória. São consideradas duas situações uma sem adição de dolomita crua e outra com adição de 3000 Kg do material.

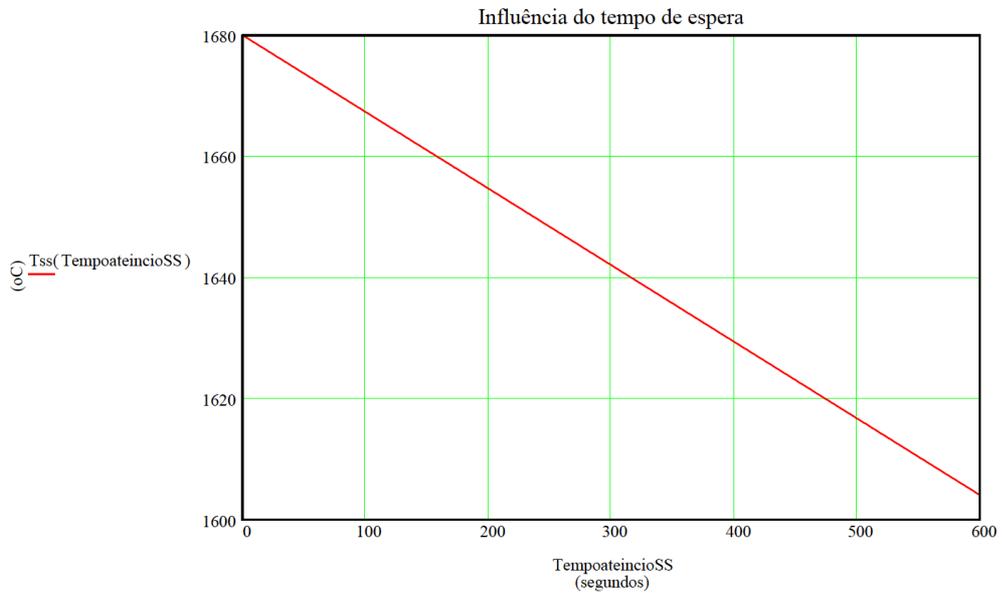


Figura 5.64: Evolução da temperatura da escória antes do início do processo de *slag splashing* / *slag coating* (tempo de espera (s)).

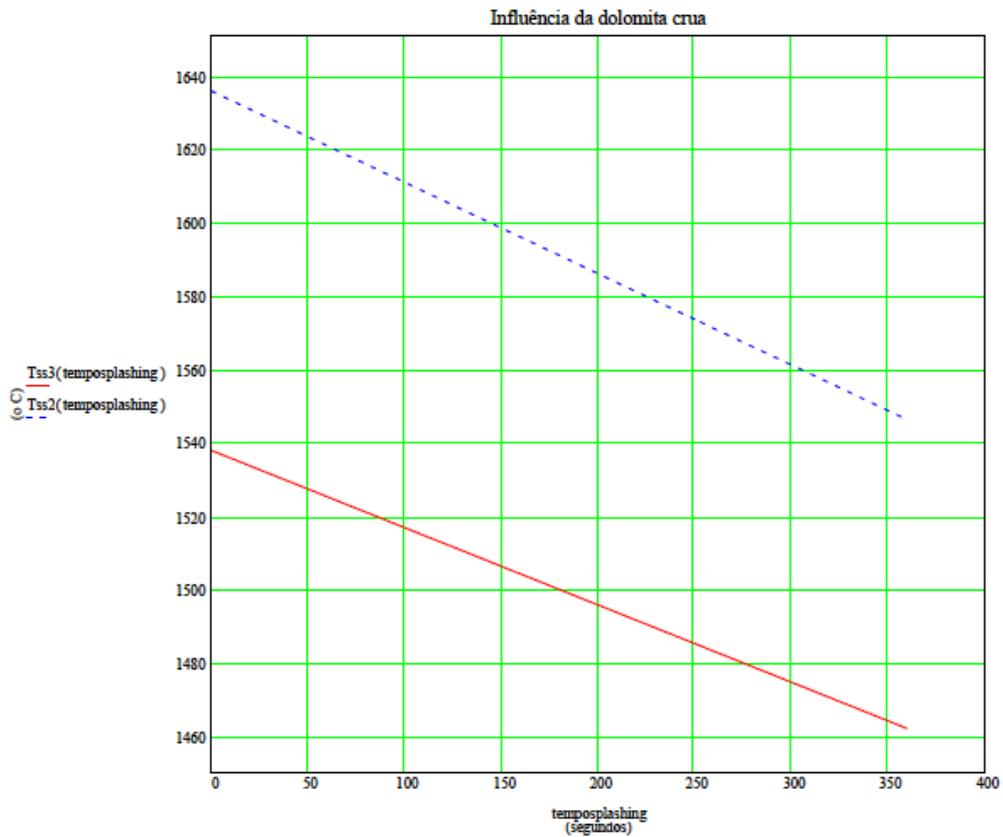


Figura 5.65: Evolução da temperatura da escória durante o processo de *slag splashing* / *slag coating* com sem adição de material com perda ao fogo.

5.6. Modelos estatísticos para previsão dos óxidos:

Os modelos para previsão dos óxidos estão listados no anexo 1 com as equações. Conforme já discutido, estas equações só servem para a aciaria em que foram analisadas e quaisquer alterações de processo e de matéria prima, requerem revisões do modelo visando adequar a nova realidade. As variáveis independentes das equações de regressão múltipla foram selecionadas da base de dados e selecionadas por seu nível de significância, só se mantendo aquelas que atenderam um valor de $P < 0,05$.

Com relação aos modelos encontrados os coeficientes de correlação ficaram acima de 0,75 para todos os óxidos exceto o percentual de Al_2O_3 , o qual mostrou um ajuste pior devido a não ser uma variável independente que representasse a passagem de escória da panela de carregamento de ferro gusa líquido para o BOF. Segue na Tabela V.20 os valores dos coeficientes de correlação.

Tabela V.20: Coeficientes de correlação dos modelos listados no anexo 1

Modelo	Coefficiente de correlação
MgO	0,82
CaO	0,89
MnO	0,76
SiO ₂	0,81
Fet	0,80
Al ₂ O ₃	0,66

5.7. Avaliação dos resultados do modelo:

O modelo descrito no item 4.2 foi aplicado de forma automatizada para a prática de *slag coating* em uma aciaria visando avaliar os resultados. Alguns módulos do modelo não foram implementados por questões de simplificação. No programa implementado para a adição dos fundentes, não foi liberada a possibilidade para intervenção dos operadores e apenas dolomita crua foi disponibilizada para aplicação até um limite considerado seguro operacionalmente, visando o controle de reações.

As curvas levantadas de residual foram obtidas por sistema de medição laser plotadas no gráfico da Figura 5.66 . As curvas verde e vermelho são as curvas estabelecidas como limite mínimo e máximo para o desgaste em referência ao número de corridas do revestimento.

O modelo foi implementado após 1100 corridas e um dos objetivos da empresa era além do controle do desgaste de sola e principalmente das ventaneiras, o controle do nível de banho que é extremamente importante em BOF, uma vez que através do nível de banho pode-se controlar a distância da lança ao banho que é fundamental para todo o processo de refino primário.

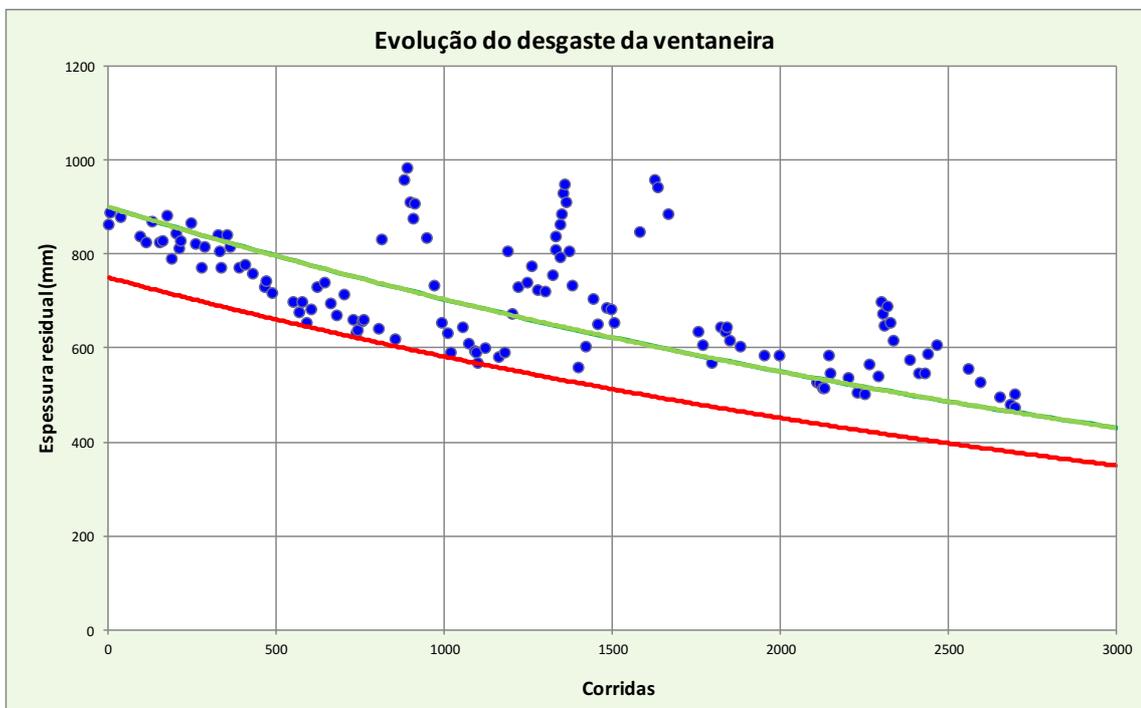


Figura 5.66: Evolução da espessura residual das ventaneira em função do número de corridas.

A Figura 5.66 mostra a evolução do desgaste da ventaneira. A partir de cerca de 500 corridas visando manter o desgaste acima da linha vermelha (linha de desgaste máximo permitido) foi necessário iniciar o procedimento de adição de massa refratária para manter a espessura residual da ventaneira acima da curva de referência. A evolução de adição de massa refratária pode ser vista na Figura 5.67. Com 1100 corridas foi implementado o modelo de ajuste das adições. Após a implementação do modelo não foi

de todo material devido a adição em excesso o que gerou a formação de camada não homogênea. Esta não solubilização está ligada ao excesso do material na escória devido a uma estimativa errada da condição da escória.

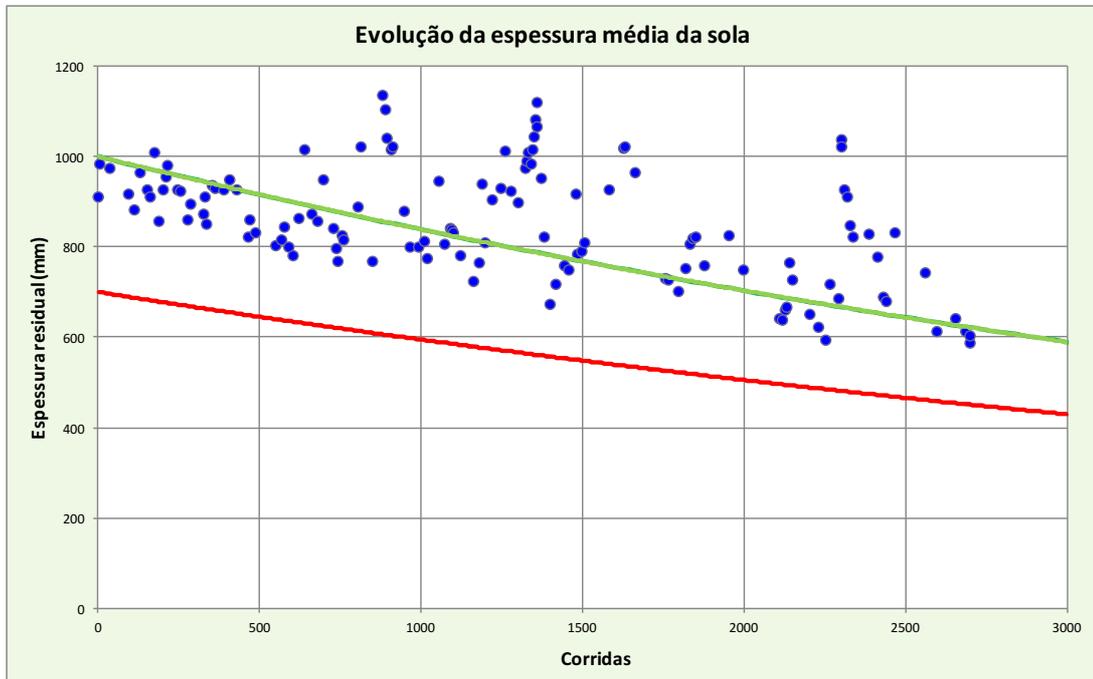


Figura 5.68: Evolução da espessura residual média da sola com o número de corridas.

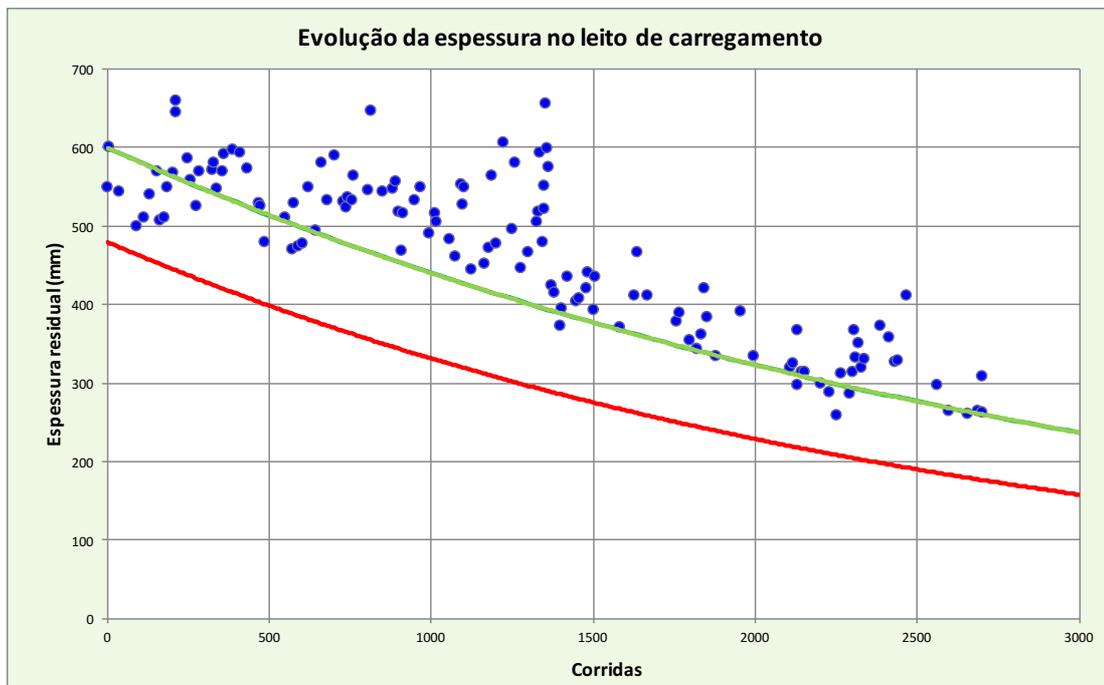


Figura 5.69: Evolução da espessura residual do leito de carregamento em função do número de corridas.

Foi feita uma avaliação das regiões da sola e do leito do carregamento pois estas regiões são impactadas pelo *slag coating*. Na Figura 5.69 e na Figura 5.70 pode ser visto o mesmo fenômeno de formação de camadas muito espessas foi minimizado após a implementação do modelo, mostrando um melhor ajuste, concluiu-se que a região onde o melhor ajuste do modelo é mais necessário, é a região da sola.

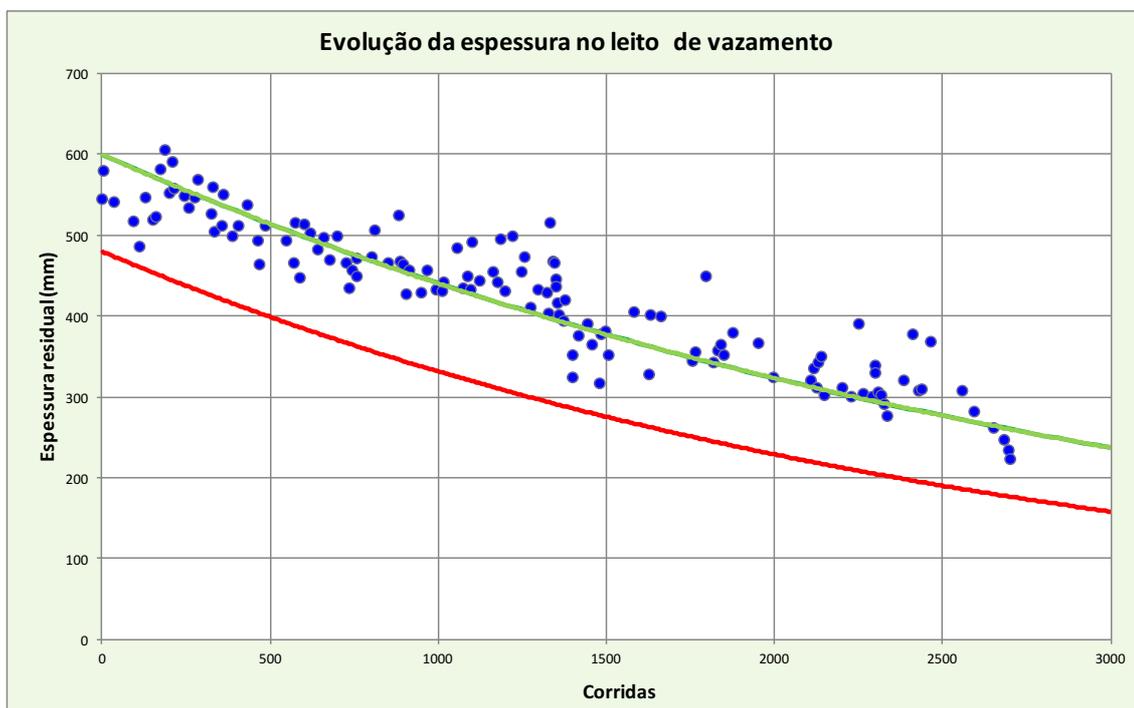


Figura 5.70: Evolução da espessura residual do leito de vazamento em função do número de corridas.

6. Conclusões

- A viscosidade e a tensão interfacial da escória nas temperaturas dos processos de *slag coating* e *slag splashing* são as características mais importantes para o sucesso ou insucesso no processo. Ambas têm uma faixa de valor ótimo que deve ser buscada pelo modelo através de ajuste da temperatura e composição da escória;
- A viscosidade e a tensão interfacial são função principalmente de três óxidos: %Fe_xO_x, % MgO e %MnO que vão determinar em maior ou menor extensão qual a viscosidade e a tensão interfacial. O processo para ajustar a escória e conhecer suas propriedades passa pelo correto controle destes óxidos;
- O maior volume de escória projetado ou em contato com o revestimento refratário por unidade de área, conforme Barron e outros autores, (BARRON, MEDINA, *et al.*, 2014), não necessariamente significa um processo otimizado uma vez que a eficiência na adesão da escória é uma variável muito importante no sucesso do processo (SERRANO e PELTON, 1999);
- Estabelecido o controle das composições destes óxidos, pode-se controlar o percentual de fases sólidas e qual a sua composição que irá determinar a extensão da cobertura do revestimento, sua adesão e durabilidade;
- Os modelos obtidos neste trabalho, baseados em análises de regressão linear múltipla e no balanço térmico para previsão de temperatura da escória, só são válidos para as condições de contorno da base de dados, e caso existam alterações os mesmos devem sofrer nova análise;
- As equações para previsão da viscosidade das escórias podem sofrer influência do tipo de fase sólida formada. Portanto, antes de qualquer abordagem, é necessário um mapeamento das fases sólidas formadas e qual a sua forma. A literatura não reporta uma base de dados robusta de medidas de viscosidade para escórias do tipo de BOF. Faz-se necessário um trabalho de medição para melhor adequação dos coeficientes do modelo de viscosidade e por consequência, de sua previsão;

- A seleção dos materiais a serem usados passa por avaliações técnico comerciais. Entretanto existe atualmente uma ampla gama de resíduos advindos de refratários que poderiam ser aproveitados como forma de se dar destinação adequada aos mesmos e reduzir o passivo ambiental e o custo global da operação do BOF;
- Atualmente tem se buscado adequar a escória de BOF a uma série de aplicações que visem reciclar a mesma. Adições de escória a *clinker* para produção de cimento (CARVALHO, VERNILLI, *et al.*, 2017), como material de base para uso em sistema de estradas ou outras obras (GAUTIER, POIRIER, *et al.*, 2013), como material para captura de CO₂ ou PO₄⁻³ em solução na água e outras aplicações. O ajuste da escória através de simulação termodinâmica, visando não somente a proteção do revestimento, mas também quais as considerações e quais as características que otimizem depois a reciclagem da mesma, deve ser objetivo do modelo. Atualmente as escórias de BOF são um passivo ambiental e ações de condicionamento para os processos de *slag coating* e *slag splashing* tais como redução do potencial de oxigênio, ajustes de composição ou que obtivessem fases necessárias, tornariam a reciclagem destas escórias viável, reduzindo o passivo ambiental e gerando retorno financeiro com sua reciclagem.

7. Relevância dos resultados

O modelo desenvolvido e aplicado na forma de protótipo se mostrou efetivo no controle do desgaste do refratário. O impacto destes resultados pode ser mensurado na redução dos reparos corretivos com massa refratária, o que impactou sobre a disponibilidade do ativo e a redução de custo.

A possibilidade de implementar um modelo mais assertivo de manutenção, implica na possibilidade de maximizar principalmente estes ganhos. A atual tendência da demanda de mercado de aços com menor teor de elementos como fósforo, aliada a uma maior entrada de fósforo no balanço de massa, vai impactar mais sobre o desgaste do revestimento refratário. Concomitantemente observa-se a necessidade de aumento de temperatura no BOF visando que os aços possam ser processados no refino secundário sem aumento do tempo de processamento dos mesmos. Por outro lado, as aciarias estão cada vez mais pressionadas a reduzir o tempo hoje usado com reparos corretivos.

Devido a questões no mercado de produção de magnésia eletrofundida na China ocorreu um aumento da ordem de 40 a 50% deste que é um insumo essencial na produção do refratário de magnésia carbono para os BOF, o que está forçando as usinas a um aumento na campanha do revestimento para manter o custo específico.

A otimização da manutenção preventiva mostra-se hoje a única alternativa possível de conciliar todas as demandas acima listadas que passa pela manutenção preventiva otimizada.

8. Sugestões de trabalhos futuros

- O modelo de cálculo de viscosidade foi baseado nos dados de literatura. Entretanto a literatura é deficiente em dados de viscosidade BOF, principalmente nas composições e temperaturas de operação no Brasil. Seria importante a obtenção de dados de viscosidade para um melhor ajuste do modelo;
- A simulação termodinâmica permite agora ter uma melhor visão do comportamento da escória em altas temperaturas. A abordagem, via diagramas ternários, traz uma visão limitada sobre este comportamento. A mesma poderia ser melhor explorada para entender e otimizar reações de refino primário como a desfosforação e a descarburização, pois fica clara que durante a trajetória do sopro, a escória irá variar e um entendimento correto poderia permitir melhoria no processo de refino primário;
- O modelo deverá ser otimizado visando adequar a escória de BOF a sua reciclagem com as propostas de utilização que vem sendo desenvolvidas. Atualmente existe uma pressão crescente para eliminar este passivo ambiental e tratar a escória ainda com um grande percentual de fase líquida no reator enquanto são possíveis se processar as reações químicas necessárias. Isto implicaria em se evitar gasto extra com energia para aquecer as mesmas, uma vez que se encontram a temperaturas acima de 1500°C. Esta parece ser a abordagem mais correta e inteligente.

9. Referências bibliográficas

AUAD, M. V. Capítulo - 10 - Refratário para convertedor LD. In: BARÃO, C. D. **Aciaria a Oxigênio - Curso da ABM**. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metais e Materiais, v. 1, 2011. p. 485-535.

BARRON, M. A. et al. Influence of the slag density on the splashing process in a steelmaking converter. **ISRN Metallurgy**, Mexico, 2014, February 2014. 1-6.

BARRON, M. A.; HILERIO, I. **Computer simulation of slag splashing in a steelmaking converter**. Proceedings of the World Congress in Computer Science. Las Vegas: Computer Engineering and Applied Computing. 2011.

BENNETT, J.; KWONG, K. -S. Thermodynamic studies of MgO saturated EAF slag. **Iron and Steelmaking**, Pittsburg, v. 37, n. 7, p. 529-535, March 2010. DOI 10.1179/03019223110x12706364542669.

CARVALHO, S. Z. et al. Reducing environmental impacts: The use of basic oxygen furnace slag in portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, n. 2018, p. 385-390, October 2017.

DÖRR, A.; SADIKI, A.; MEHDIZADEH, A. A discrete model for the apparent viscosity of polydisperse suspensions including maximum packing fraction. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 3, p. 743-765, February 2013.

DABAK, Y.; YUCEL, O. Shear viscosity behavior of highly concentrated suspensions at low and high shear-rates. **Rheologica Acta**, v. 25, p. 527-533, 1986.

DEMIDOV, K. N. et al. Using Self-Degradeble Magnesia Pellets In Slag Splashing Technology for Protection of Converter Lining. **Refractories and Industrial Ceramics**, Moscow, v. 46, n. 3, p. 15-17, January 2005.

DENG, T. F.; DU, S. C. **Dissolution mechanism of dolomite in converter slag at 1873 K**. 2012 Institute of Material, Minerals and Mining. London: Maney. 2014. p. 123-129.

DUCHESNE, M. A. et al. Slag viscosity modeling toolbox. **Fuel**, v. 114, n. 1, p. 38-43, March 2013.

EINSTEIN, A. Berichtigung zu Meiner Arbeit: "Eine neue Bestimmung der Molekul-dimensionen". **Ann. d. Phys.**, Berna, v. 19, p. 591-591, January 1911.

- FACTSAGE-CRCT. FactSage Modules: The viscosity module. www.factsage.com, 4 December 2010. Disponível em: <http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_viscosity.php>. Acesso em: 10 October 2017.
- GAN, L.; XIN, J.; ZHOU, Y. Accurate Viscosity Calculation for Melts in SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO Systems. **ISIJ International**, v. 57, n. 8, p. 1303–1312, April 2017.
- GAUTIER, M. et al. Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 123, p. 94-101, May 2013.
- HASEGAWA, M.; KASHIWAYA, Y.; IWASE, M. Thermodynamic Properties of Solid Solutions between Di Calcium Silicate and Tri-Calcium Phosphate. **High Temperature Materials and Process**, v. 31, n. 4-5, p. 421-430, jan. 2012.
- HUBBLE, D. H. et al. Steelmaking Refractories Chapter 4. In: FRUEHAN, R. J. **Book the Making Shaping and Treating of Steel 11th Edition**. Pittsburg: The AISE Steel Foundation.
- KO, K. Y.; PARK, J. H. Effect of CaF₂ Addition on the Viscosity and Structure of CaO– SiO₂–MnO Slags. **ISIJ International**, v. 56, n. 3, p. 958–965, March 2013.
- KONDRATIEV, A.; JAK, E. A Quasi-Chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al₂O₃-CaO-‘FeO’-SiO₂ System. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 36, n. B, p. 623-638, October 2005.
- LEÃO, P. G. et al. **Influence of Physical Properties of Slag and Operational Parameters On Slag Splashing Process in an Oxygen Convertor**. Advances in molten slag, fluxes and salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN 16). [S.l.]: TMS (The Mineral , Metals & Material Society. 2016. p. 1043-1051.
- LEE, J. Thermodynamics of Steelmaking. <http://www.koreauniv.pure.elsevier.com>, Seoul, p. 123-133, 13 maio 2013. Disponível em: <<http://www.koreauniv.pure.elsevier.com/en/>>. Acesso em: 14 nov. 2015.
- LEE, W. E. **Theory, Experiment and Practice of Slag Attack of Refractories**. Tehran International Conference on Refractories. Tehran: Department of Materials, University of Sheffield UK. 2004. p. 13-27.
- LUZ, A. P. et al. Recycling MgO-C refractories and dolomite fines as slag foaming conditioners: experimental and thermodynamics evaluations. **Ceramics International**, Pittsburg, v. 39, p. 8079-8085, April 2013.
- MAHAPATRA, P. et al. SEASI Quart. [S.l.]: [s.n.]. 2000. p. 54.

- MENDOZA, C. I. A simple semiempirical model for the effective viscosity of multicomponent suspensions. **Rheologica Acta**, v. 56, n. 5, p. 487–499, May 2017.
- MILLS, K. **The estimation of slag properties**. Southern African Pyrometallurgy. London: Department of materials Imperial College. 7 March 2011. p. 1-45. Short Course presented as part of.
- MILLS, K. C. et al. A Review of Slag Splashing. **Iron and Steel Institute of Japan**, Tokyo, v. 45, n. 5, p. 619-633, January 2005.
- MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA. Dolomite Mineral Data. **Mineralogy Database - Webmineral**, 09 maio 2012. Disponível em: <http://www.webmineral.com/data/Dolomite.shtml#.Wd_Apopv_ML>. Acesso em: 12 out. 2017.
- NATIONAL LIME ASSOCIATION. National Lime Association. **Fact Sheet**, 05 dez. 2013. Disponível em: <http://www.lime.org/documents/lime_basics/lime-physical-chemical.pdf>. Acesso em: 12 out. 2017.
- OLIVEIRA, S. **Curso de escórias para aciaria**. Curso Ministrado na Gerdau Açominas. Contagem: Magnesita. 2008. p. 1-102.
- PRETORIUS, E. B.; CARLISLE, R. C. **Foamy Slag Fundamentals and their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking**. 1998 Electric Arc Furnace Conference. New Orleans: Iron and Steelmaker. 1999. p. 79-88.
- RIAZ, S.; MILLS, K. C.; BAIN, K. Experimental examination of slag/refractory interface. **ISIJ International**, v. 29, n. 2, p. 107-113, June 2002.
- SEOK, S.-H. et al. Viscosity of Highly Basicity Slags. **ISIJ international Journal**, v. 47, n. 8, p. 1090-1096, 2007.
- SERRANO, A. R.; PELTON, A. D. Thermodynamic Analysis by a Structural Model. **ISIJ International**, v. 39, n. 5, p. 399-408, February 1999.
- SESHADRI, S.; MUKAI, K.; SICHEN, D. Viscosities of Slags - an Overview. **Steel Research**, v. 76, n. 4, p. 267-278, 2005.
- SONG, M.; SHU, Q.; SICHEN, D. Viscosities of the Quaternary Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ Slags. **Steel Research International**, v. 86, n. 3, 2011.
- SRIDAR, S.; SOHN, H. Y. Fundamentals of metallurgy. In: SEETHARAMAN, S. **Fundamentals of metallurgy**. Cambridge: Woodhead Publishing, v. 1, 2005. p. 1-589.
- TROIANO, M. et al. Wall effects in entrained particle-laden flows: The role of particle stickiness on solid segregation and built-up of wall deposits. **Powder Technology**, v. 266, p. 282-291, June 2014.

TURKDOGAN , E. T.; FRUEHAN, R. J. Fundamentals of Iron and Steelmaking- Chapter 2. In: FRUEHAN, R. J. **Book the Making Shaping and Treating of Steel 11th Edition**. Pittsburg: The AISE Steel Funadation, v. 1, 1999. p. 13-157.

URBAIN, G.; BOTTINGA, Y.; RICHET, P. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. **Geochimica & Cosmochimica Acta**, v. 46, p. 1061-1072, February 1982.

VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTELEUTE. **Slag Atlas**. 1st Edition. ed. Dusseldorf: Verlag Stahleisen, v. 1, 1995.

WIKIPEDIA FREE ENCYCLOPEDIA. en.wikipedia.org/wiki/X-ray_spectroscopy. **en.wikipedia.org**, 2016. Disponivel em: <https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_spectroscopy>. Acesso em: 25 November 2016.

WIKIPEDIA, THE FREE ENCYCLOPEDIA. en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy. **en.wikipedia.org/wiki**, 2016. Disponivel em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy>. Acesso em: 25 nov. 2016.

WIKIPEDIA, THE FREE ENCYCLOPEDIA. en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography. **en.wikipedia.org/wiki**, 2016. Disponivel em: <https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography>. Acesso em: 25th November 2016.

WU, L. et al. The Effect of Solid Particles on Liquid Viscosity. **Steel Research International**, v. 82, n. 4, p. 388-397, 2011.

WU, P.; ERIKSSON, G.; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the CaO-MgO, CaO-MnO, FeO-MgO, FeO-MnO and MgO-MnO System. **Journal American Ceramic Society**, v. 76, n. 8, p. 2065-2075, February 1993.

YUAN, Z. et al. Wettability between Molten Slags and MgO-C Refractories fo the Slag Splashing Process. **ISIJ International**, v. 53, n. 4, p. 598-602, January 2013.

ZHANG, L.; JAHANSHAHI, S. Review and Modeling of Viscosity of Silicate Melts: Part II. Viscosity of Melts Containing Iron Oxide in the CaO-MgO-MnO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ System. **Metallurgical and Materials Transaction B**, v. 29, n. B, p. 187-194, February 1998.

10. Anexos

10.1. Anexo 1

10.1.1. Modelo de % MgO

Multiple Regression - %MgO

Dependent variable: %MgO

Independent variables: volume_ox_ressop, %CaO, Peso_Dcrua, Peso_Dcal e %Fet

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	47,2602	2,02598	23,3271	0,0000
volume_ox_ressop	0,00084116	0,000386877	2,17423	0,0305
%CaO	-0,592292	0,0342078	-17,3145	0,0000
Peso_Dcrua	0,000350809	0,0000343065	10,2257	0,0000
Peso_Dcal	0,000627458	0,0000505938	12,4019	0,0000
%Fet	-0,765785	0,0294362	-26,0151	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	2907,12	5	581,424	251,25	0,0000
Residual	638,701	276	2,31413		
Total (Corr.)	3545,82	281			

R-squared = 81,9872 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 81,6609 percent

Standard Error of Est. = 1,52123

Mean absolute error = 1,16703

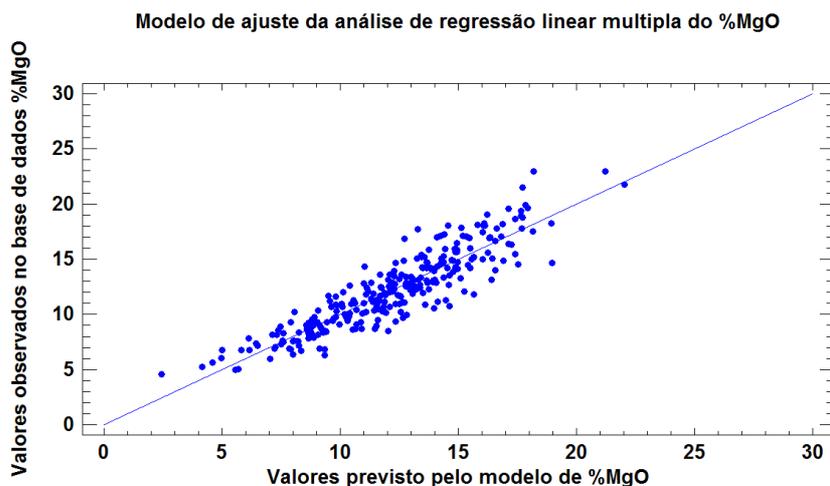
Durbin-Watson statistic = 1,87731 (P=0,1519)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0605478

Number of excluded rows: 9

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between %MgO and 5 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\%MgO = 47,2602 + 0,00084116 * \text{volume_ox_ressop} - 0,592292 * \%CaO + 0,000350809 * \text{Peso_Dcrua} + 0,000627458 * \text{Peso_Dcal} - 0,765785 * \%Fet$$



10.1.2. Modelo de % CaO

Multiple Regression - %CaO

Dependent variable: %CaO

Independent variables: Peso_Ccal, Peso_Dcrua e %Fet

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	49,0444	0,41794	117,348	0,0000
Peso_Ccal	0,000911244	0,0000346591	26,2916	0,0000
Peso_Dcrua	-0,000189017	0,0000211997	-8,91605	0,0000
%Fet	-0,643255	0,0167098	-38,4958	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	5152,15	3	1717,38	737,85	0,0000
Residual	654,041	281	2,32755		
Total (Corr.)	5806,19	284			

R-squared = 88,7354 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 88,6152 percent

Standard Error of Est. = 1,52563

Mean absolute error = 1,16688

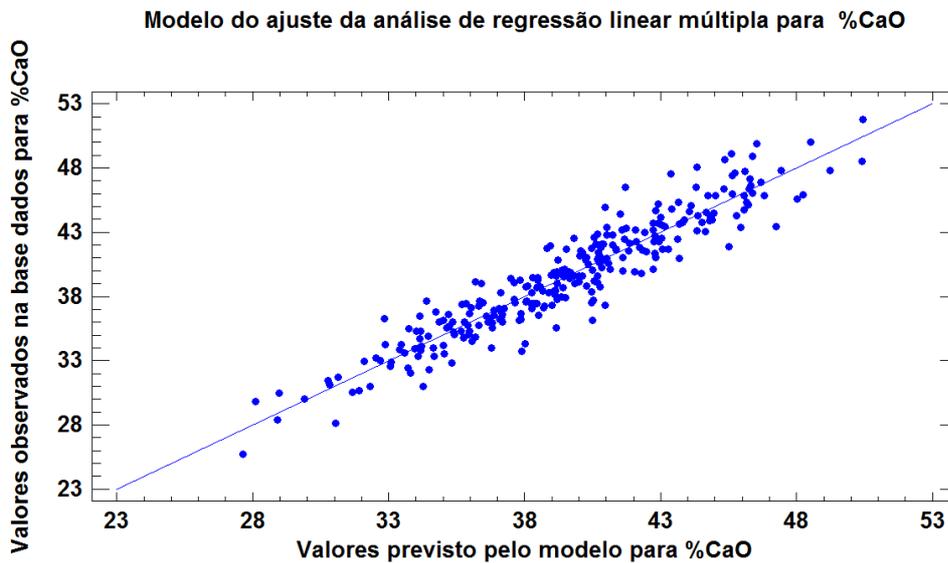
Durbin-Watson statistic = 1,93806 (P=0,3010)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,026538

Number of excluded rows: 6

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between %CaO and 3 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\%CaO = 49,0444 + 0,000911244*Peso_Ccal - 0,000189017*Peso_Dcrua - 0,643255*\%Fet$$



10.1.3. Modelo de % MnO

Multiple Regression - %MnO

Dependent variable: %MnO

Independent variables: volume_ox_ressop, %CaO, %SiO2, %Mn_gusa, %Mn_FS, %Fet, Temperatura_FS e %C_FS

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	37,4648	2,33429	16,0498	0,0000
volume_ox_ressop	-0,00117316	0,000146492	-8,00838	0,0000
%CaO	-0,186919	0,00978292	-19,1066	0,0000
%SiO2	-0,177215	0,0168477	-10,5186	0,0000
%Mn_gusa	2,9712	0,3892	7,63413	0,0000
%Mn_FS	6,95931	0,697839	9,97266	0,0000
%Fet	-0,157751	0,0119794	-13,1685	0,0000
Temperatura_FS	-0,0128753	0,00144322	-8,92124	0,0000
%C_FS	-8,14627	2,17136	-3,75169	0,0002

Analysis of Variance

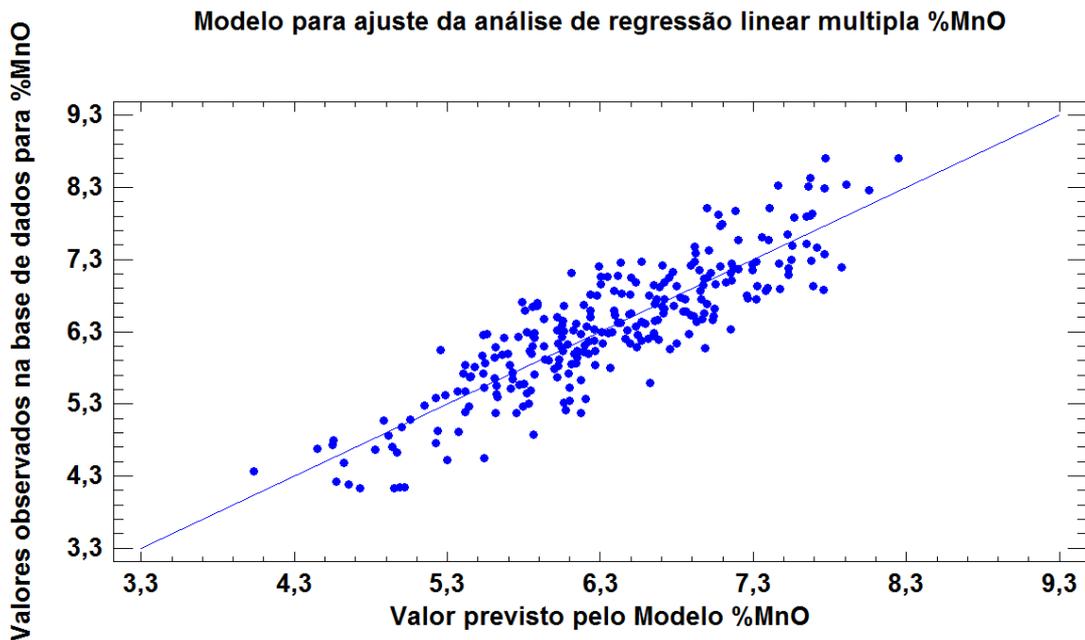
<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	165,463	8	20,6829	102,86	0,0000
Residual	51,2774	255	0,201088		
Total (Corr.)	216,741	263			

R-squared = 76,3416 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 75,5994 percent
Standard Error of Est. = 0,448428
Mean absolute error = 0,357639
Durbin-Watson statistic = 1,89244 (P=0,1916)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0527265

Number of excluded rows: 12

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between %MnO and 8 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\%MnO = 37,4648 - 0,00117316*\text{volume_ox_ressop} - 0,186919*\%CaO - 0,177215*\%SiO_2 + 2,9712*\%Mn_gusa + 6,95931*\%Mn_FS - 0,157751*\%Fet - 0,0128753*\text{Temperatura_FS} - 8,14627*\%C_FS$$



10.1.4. Modelo de % SiO₂

Multiple Regression - %SiO₂

Dependent variable: %SiO₂

Independent variables: %CaO, %Fet, PPM_OX_VAZ, %Mn_FS, %Si_gusa e Peso_escoria

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	22,0715	1,43562	15,3742	0,0000
%CaO	-0,189384	0,025907	-7,31016	0,0000
%Fet	-0,321073	0,0204172	-15,7256	0,0000
PPM_OX_VAZ	-0,00105364	0,000297392	-3,54292	0,0005
%Mn_FS	2,38759	1,16809	2,04402	0,0419
%Si_gusa	7,61624	0,369502	20,6122	0,0000
Peso_escoria	0,0000489978	0,0000432183	1,13373	0,2579

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1128,97	6	188,162	185,90	0,0000
Residual	271,256	268	1,01215		
Total (Corr.)	1400,23	274			

R-squared = 80,6278 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 80,194 percent

Standard Error of Est. = 1,00606

Mean absolute error = 0,785071

Durbin-Watson statistic = 1,5875 (P=0,0003)

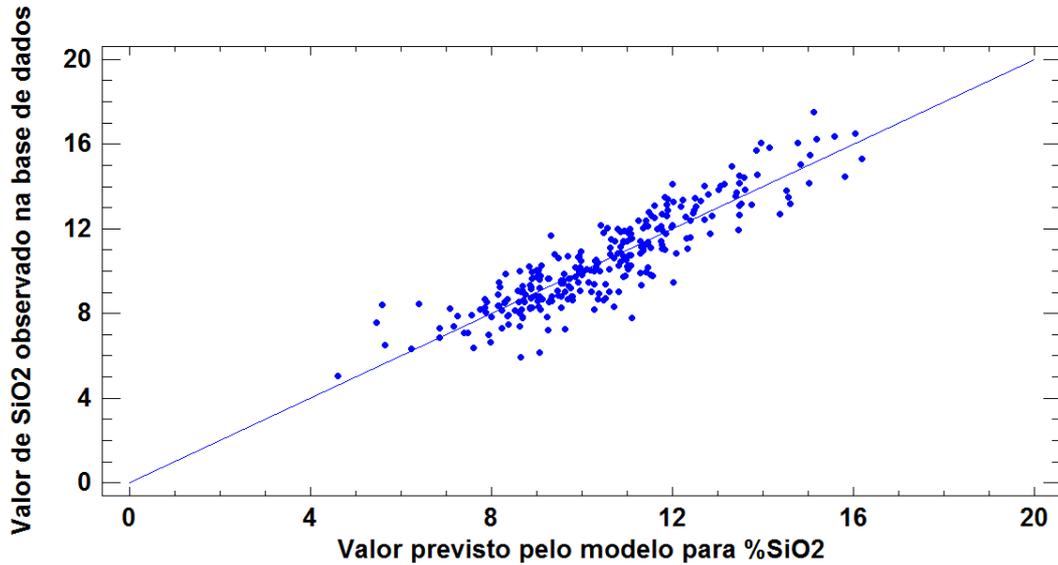
Lag 1 residual autocorrelation = 0,204862

Number of excluded rows: 6

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between %SiO₂ and 6 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\%SiO_2 = 22,0715 - 0,189384*\%CaO - 0,321073*\%Fet - 0,00105364*PPM_OX_VAZ + 2,38759*\%Mn_FS + 7,61624*\%Si_gusa + 0,0000489978*Peso_escoria$$

Modelo para ajuste de regressão linear múltipla para %SiO2



10.1.5. Modelo de % Fet

Multiple Regression - %Fet

Dependent variable: %Fet

Independent variables: %Si_gusa, %Mn_gusa, 1/%Mn_FS, volume_ox_ressop, Temperatura_FS, PPM_OX_VAZ, Peso_Dcrua, Peso_carepa, Peso_Nefelina e Peso_escoria

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-60,2324	13,7845	-4,36957	0,0000
%Si_gusa	-8,96388	1,15629	-7,75228	0,0000
%Mn_gusa	11,1195	2,30439	4,82536	0,0000
1/%Mn_FS	1,66131	0,0980535	16,9429	0,0000
volume_ox_ressop	0,010467	0,000713303	14,674	0,0000
Temperatura_FS	0,0392555	0,00823715	4,76567	0,0000
PPM_OX_VAZ	0,00355824	0,000822207	4,32767	0,0000
Peso_Dcrua	-0,000242226	0,0000399566	-6,06222	0,0000
Peso_carepa	0,000329637	0,0000805208	4,09381	0,0001
Peso_Nefelina	-0,00296689	0,000846871	-3,50335	0,0005
Peso_escoria	-0,000416479	0,000106818	-3,89895	0,0001

Analysis of Variance

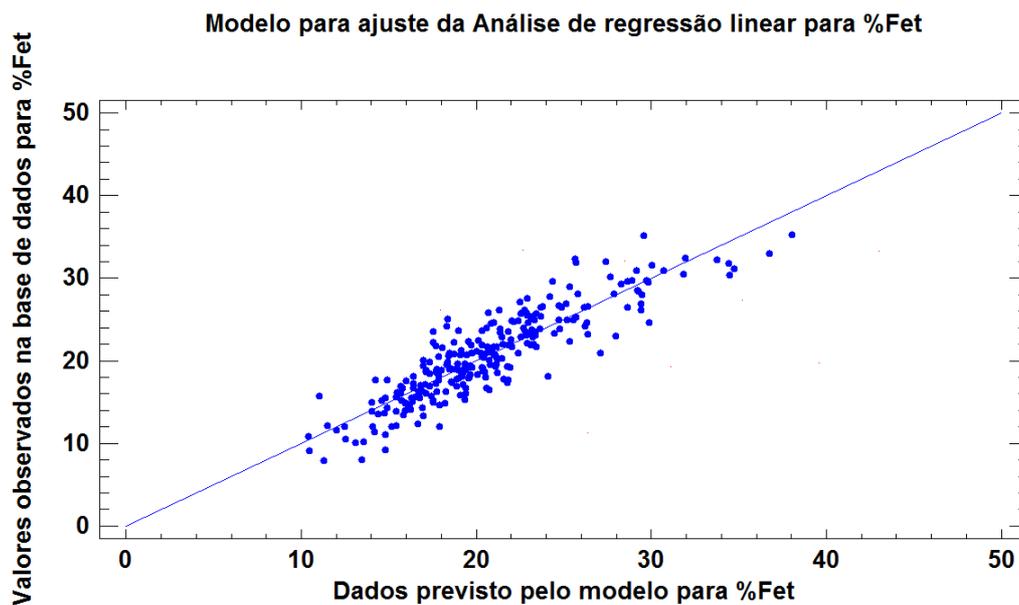
<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	6155,91	10	615,591	99,36	0,0000
Residual	1586,13	256	6,19582		
Total (Corr.)	7742,04	266			

R-squared = 79,5128 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 78,7125 percent
 Standard Error of Est. = 2,48914
 Mean absolute error = 1,90374
 Durbin-Watson statistic = 1,80116 (P=0,0522)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,0915213

Number of excluded rows: 9

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between %Fet and 10 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\begin{aligned} \%Fet = & -60,2324 - 8,96388*\%Si_gusa + 11,1195*\%Mn_gusa + 1,66131*1/\%Mn_FS + \\ & 0,010467*volume_ox_ressop + 0,0392555*Temperatura_FS + \\ & 0,00355824*PPM_OX_VAZ - 0,000242226*\%Peso_Dcrua + 0,000329637*\%Peso_carepa \\ & - 0,00296689*\%Peso_Nefelina - 0,000416479*\%Peso_escoria \end{aligned}$$



10.1.6. Modelo de % Al₂O₃

Multiple Regression - %Al₂O₃

Dependent variable: %Al₂O₃

Independent variables: %SiO₂, %MnO, %MgO, %Fet, Volume_oxig, Peso_sucata, Peso_sucata_gusa, Peso_Ccal, Peso_Dcrua, Peso_Dcal, %CaO, %Mn_gusa e %Ti_gusa

<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	13,3257	2,86463	4,6518	0,0000
%SiO2	-0,112162	0,0336456	-3,33364	0,0011
%MnO	-0,252389	0,0574125	-4,39606	0,0000
%MgO	-0,100689	0,0227843	-4,41924	0,0000
%Fet	-0,189339	0,0370167	-5,11497	0,0000
Volume oxig	0,0000941745	0,0000452554	2,08095	0,0391
Peso_sucata	0,0000225079	0,00000365094	6,16497	0,0000
Peso_sucata_gusa	0,0000181365	0,00000414808	4,37227	0,0000
Peso_Ccal	-0,0000516822	0,0000166321	-3,10738	0,0023
Peso_Dcrua	-0,0000371587	0,0000124634	-2,98143	0,0033
Peso_Dcal	-0,0000426721	0,0000170336	-2,50518	0,0133
%CaO	-0,129677	0,0297549	-4,35817	0,0000
%Mn_gusa	1,14625	0,376683	3,04301	0,0028
%Ti_gusa	-20,8685	4,42341	-4,71774	0,0000

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	20,0345	13	1,54111	22,84	0,0000
Residual	10,1895	151	0,0674802		
Total (Corr.)	30,224	164			

R-squared = 66,2867 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 63,3842 percent

Standard Error of Est. = 0,259769

Mean absolute error = 0,197461

Durbin-Watson statistic = 1,4541 (P=0,0002)

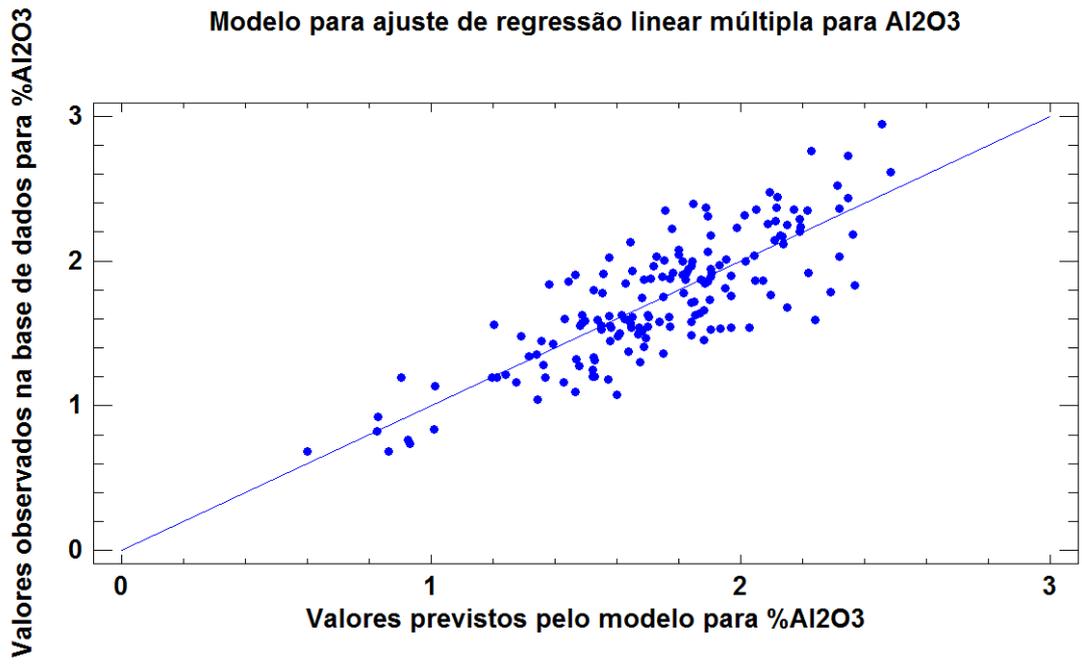
Lag 1 residual autocorrelation = 0,238191

Number of excluded rows: 7

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between %Al₂O₃ and 13 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\begin{aligned} \%Al_2O_3 = & 13,3257 - 0,112162*\%SiO_2 - 0,252389*\%MnO - 0,100689*\%MgO - \\ & 0,189339*\%Fet + 0,0000941745*Volume_oxig + 0,0000225079*Peso_sucata + \\ & 0,0000181365*Peso_sucata_gusa - 0,0000516822*Peso_Ccal - \\ & 0,0000371587*Peso_Dcrua - 0,0000426721*Peso_Dcal - 0,129677*\%CaO + \\ & 1,14625*\%Mn_gusa - 20,8685*\%Ti_gusa \end{aligned}$$

Modelo para ajuste de regressão linear múltipla para Al₂O₃



Anexo 2

Balço de energia para slag splashing em BOF

1.0 Dados de entrada:

Composiço da escória:

CaOesc := 47 % MnOesc := 3.5 % Al₂O₃esc := 0.8 %
 SiO₂esc := 15 % MgOesc := 9.5 %
 FeOesc := 32 % P₂O₅esc := 1.7 %
 Totalesc := CaOesc + SiO₂esc + FeOesc + MnOesc + P₂O₅esc + Al₂O₃esc
 Totalesc = 100

Pesos Moleculares(q/mol):

PMFe := 55.85 PMP := 30.97376
 PMO := 16 PMP₂O₅ := PMP·2 + PMO·5
 PMFeO := PMFe + PMO PMS := 32.066
 PMFe₂O₂ := 2·PMFe + 3·PMO
 PMCa := 40.08 PMC := 12.011
 PMCaO := PMCa + PMO PMCO := PMC + PMO
 PMSi := 28.0855 PMCO₂ := PMC + 2·PMO
 PMSiO₂ := PMSi + 2·PMO PMMg := 24.305
 PMMn := 54.93805 PMMgO := PMMg + PMO
 PMMnO := PMMn + PMO PMCaCO₃ := PMCa + PMC + 3·PMO
 PMAI := 26.97 PMMgCO₃ := PMMg + PMC + 3·PMO
 PMAI₂O₃ := 2·PMAI + 3·PMO
 PMH₂O := PMO + 2·1

Dados de processo:

kgtonesc := 110 Kg/ton pesodeaco := 210 ton TFS := 1680 + 273.15 K Tamb := 25 + 273.15 K
 Tdif := TFS - Tamb pesoescoria := kgtonesc·pesodeaco Kg

1.1 Calor de aquecimento da escória:

$$n_{CaO} := \frac{\frac{CaO_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{CaO}} \cdot 10^3 \quad n_{MgO} := \frac{\frac{MgO_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{MgO}} \cdot 10^3$$

$$n_{SiO_2} := \frac{\frac{SiO_2_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{SiO_2}} \cdot 10^3 \quad n_{MnO} := \frac{\frac{MnO_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{MnO}} \cdot 10^3$$

$$n_{MgO} := \frac{\frac{MgO_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{MgO}} \cdot 10^3 \quad n_{P_2O_5} := \frac{\frac{P_2O_5_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{P_2O_5}} \cdot 10^3$$

$$n_{Al_2O_3} := \frac{\frac{Al_2O_3_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{Al_2O_3}} \cdot 10^3 \quad n_{FeO} := \frac{\frac{FeO_{esc}}{100} \cdot pesoescoria}{PM_{FeO}} \cdot 10^3$$

$$HT_{CaO} := \left(11.67 \cdot TFS + 0.54 \cdot 10^{-3} \cdot TFS^2 + \frac{1.56 \cdot 10^5}{TFS} - 4051 \right) + 19000$$

$$HT_{SiO_2} := \left[(14.40 \cdot TFS + 1.02 \cdot 10^{-3} \cdot TFS^2) - 4696 \right] + 3600$$

$$HT_{FeO} := (16.30 \cdot TFS - 1200)$$

$$HT_{MnO} := \left(11.11 \cdot TFS + 0.97 \cdot 10^{-3} \cdot TFS^2 + \frac{0.88 \cdot 10^5}{TFS} - 3694 \right) + 13000$$

$$HT_{P_2O_5} := 8.91 \cdot TFS - 2657$$

$$\text{HTMgO} := \left(10.18 \cdot \text{TFS} + 0.87 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TFS}^2 + \frac{1.48 \cdot 10^5}{\text{TFS}} - 3609 \right) + 18500$$

$$\text{HTAl}_2\text{O}_3 := \left(27.49 \cdot \text{TFS} + 1.41 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TFS}^2 + \frac{8.38 \cdot 10^5}{\text{TFS}} - 11132 \right) + 28300$$

$$\text{HTC} := 4.03 \cdot \text{TFS} + 0.57 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TFS}^2 + \frac{2.04 \cdot 10^5}{\text{TFS}} - 1936$$

$$\text{HTCO}_2 := 10.57 \cdot \text{TFS} + 1.05 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TFS}^2 + \frac{2.06 \cdot 10^5}{\text{TFS}} - 3936$$

$$\text{HTH}_2\text{Oliq} := 18.04 \cdot \text{TFS} - 5379$$

$$\text{caloraquecescoria1} := n\text{CaO} \cdot \text{HTCaO} + n\text{MgO} \cdot \text{HTMgO} + n\text{SiO}_2 \cdot \text{HTSiO}_2$$

$$\text{caloraquecescoria2} := n\text{FeO} \cdot \text{HTFeO} + n\text{MnO} \cdot \text{HTMnO} + n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{HTP}_2\text{O}_5 + n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HTAl}_2\text{O}_3$$

$$\text{caloraquecescoria} := (\text{caloraquecescoria1} + \text{caloraquecescoria2}) \cdot 4.1855$$

$$\text{caloraquecescoria} = 6.408 \cdot 10^{10} \quad \text{Joules}$$

1.2 Calor de reação:

Reação do carbonato de Mg: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ (350 a 900 C)

$$\Delta G_{\text{MgCO}_3} := 27273 + 39.72 \cdot \text{TFS}$$

Reação do carbonato de CaO: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (848 C)

$$\Delta G_{\text{CaCO}_3} := 41796 - 36.19 \cdot \text{TFS}$$

1.3 Calor de formação:(aguardando quantificação fases)

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{CaOP}_2\text{O}_5 := -161.95$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{CaOP}_2\text{O}_5 := 172.36$$

$$\Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{MgOFeO} := -4600 - 0.5 \cdot \text{TFS}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{CS} := -21.25$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{C}_2\text{S} := -30.19$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{C}_3\text{S} := -29.98$$

1.4 Calor do Revestimento refratario (trabalho):

$$\text{pesoinicial} := 400000 \quad \text{Kg} \quad \% \text{MgOtrab} := 85$$

$$\text{pesorevtrab} := \text{pesoinicial} \cdot 0.75 \quad \text{MgOtrab} := \frac{\% \text{MgOtrab}}{100} \quad \% \text{Ctrab} := 15$$

$$\text{Ttrab} := 1239 + 273.15 \quad \text{Ctrab} := \frac{\% \text{Ctrab}}{100}$$

$$\text{nrevtMgO} := \frac{\text{MgOtrab} \cdot \text{pesorevtrab}}{\text{PMMgO} \cdot 100} \cdot 1 \cdot 10^3 \quad \text{HTrevtMgO} := 10.18 \cdot \text{Ttrab} + 0.87 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Ttrab}^2 + \frac{1.48 \cdot 10^5}{\text{Ttrab}} - 3609$$

$$\text{nrevtC} := \frac{\text{Ctrab} \cdot \text{pesorevtrab}}{\text{PMC} \cdot 100} \cdot 1 \cdot 10^3 \quad \text{HTrevtC} := 4.03 \cdot \text{Ttrab} + 0.57 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Ttrab}^2 + \frac{2.04 \cdot 10^5}{\text{Ttrab}} - 1936$$

$$\text{calorrevtrab} := (\text{nrevtMgO} \cdot \text{HTrevtMgO} + \text{nrevtC} \cdot \text{HTrevtC}) \cdot 4.1855$$

$$\text{calorrevtrab} = 4.551 \cdot 10^9 \quad \text{Joules}$$

1.5 Calor do Revestimento refratario (segurança):

$$\text{pesorevperm} := 80000 \quad \text{Kg} \quad \% \text{MgOseg} := 97 \quad \% \text{Al}_2\text{O}_3\text{seg} := 3$$

$$\text{MgOseg} := \frac{\% \text{MgOseg}}{100} \quad \text{Al}_2\text{O}_3\text{seg} := \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{seg}}{100}$$

$$T_{\text{seg}} := 695.8 + 273.15$$

$$\begin{aligned} n_{\text{revsMgO}} &:= \frac{\text{MgO}_{\text{seg}} \cdot \text{pesorevperm}}{\text{PMMgO} \cdot 100} \cdot 1 \cdot 10^3 & \text{HTrevsMgO} &:= 10.18 \cdot T_{\text{seg}} + 0.87 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{seg}}^2 + \frac{1.48 \cdot 10^5}{T_{\text{seg}}} - 3609 \\ n_{\text{revsAl2O3}} &:= \frac{\text{Al2O3}_{\text{seg}} \cdot \text{pesorevtrab}}{\text{PMAI2O3} \cdot 100} \cdot 1 \cdot 10^3 & \text{HTrevsAl2O3} &:= 27.49 \cdot T_{\text{seg}} + 1.41 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{seg}}^2 + \frac{8.38 \cdot 10^5}{T_{\text{seg}}} - 11132 \end{aligned}$$

$$\text{calorrevseg} := (n_{\text{revsMgO}} \cdot \text{HTrevsMgO} + n_{\text{revsAl2O3}} \cdot \text{HTrevsAl2O3}) \cdot 4.1855$$

$$\text{calorrevseg} = 6.476 \cdot 10^8 \quad \text{Joules}$$

1.6 Calor da Carcaça:

$$\text{raioconemaior} := \frac{7.416}{2} \quad \text{raioconemenor} := \frac{4.973}{2} \quad \text{m} \quad \text{alturacone} := 2.494$$

$$\text{volshellcone} := \pi \cdot (\text{raioconemenor} + \text{raioconemaior}) \cdot \sqrt{\text{alturacone}^2 + (\text{raioconemaior} - \text{raioconemenor})^2} \cdot 0.1 \quad \text{m}$$

$$\text{Diametrocilindro} := 7.616 \quad \text{m} \quad \text{alturacilindro} := 4.327 \quad \text{m}$$

$$\text{volumeshellcilindro} := \left(\frac{\text{Diametrocilindro}^2}{4} \cdot \pi \right) \cdot \text{alturacilindro} \cdot 0.1 \quad \text{m}^3$$

$$\text{raioesfera} := 7.376 \quad \text{m} \quad \text{alturacalota} := 2.489 \quad \text{m}$$

$$\text{volumeshellcalota} := 2 \cdot \pi \cdot \text{raioesfera} \cdot \text{alturacalota} \cdot 0.07 \quad \text{m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{volshell} &:= \text{volshellcone} + \text{volumeshellcilindro} + \text{volumeshellcalota} \\ \text{densaco} &:= 7800 \quad \text{kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{pesoshell} := \text{volshell} \cdot \text{densaco} \quad T_{\text{shell}} := 395 + 273.15$$

$$n_{\text{Feshell}} := \frac{\text{pesoshell}}{\text{PMFe} \cdot 100} \cdot 1 \cdot 10^3 \quad \text{HTshellFe} := 3.04 \cdot T_{\text{shell}} + 3.79 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{shell}}^2 + \frac{-0.6 \cdot 10^5}{T_{\text{shell}}} - 1042$$

$$\text{calorshell} := n_{\text{Feshell}} \cdot \text{HTshellFe} \cdot 4.1855 \quad \text{calorshell} = 5.028 \cdot 10^8 \quad \text{Joules}$$

Considerando simplificação do aço composto por 100% Ferro

2.0 Perda Térmica:

2.1 Refrigeração da carcaça:

$$\begin{aligned} T_{\text{entra}} &:= 28 + 273.15 & T_{\text{sai}} &:= 49 + 273.15 & \text{VazaoH2O} &:= \frac{36}{60^2} & \text{m}^3/\text{seg} \\ \text{tempo} &:= 1 \quad \text{seg} \end{aligned}$$

$$\text{VolumeH2O} := \text{VazaoH2O} \cdot \text{tempo} \quad \rho_{\text{H2O}} := 1000 \quad \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{HTH2Oentra} := 18.04 \cdot T_{\text{entra}} - 5379 \quad \text{HTH2Oentra} = 53.746$$

$$\text{HTH2Osai} := 18.04 \cdot T_{\text{sai}} - 5379 \quad \text{HTH2Osai} = 432.586$$

$$Q_{\text{refcarcaça}} := \frac{(\text{HTH2Osai} - \text{HTH2Oentra}) \cdot \text{VolumeH2O} \cdot \rho_{\text{H2O}} \cdot 10^3}{\text{PMH2O}} \cdot 4.1855$$

$$Q_{\text{refcarcaça}} = 8.809 \cdot 10^5 \quad \text{Joules/s}$$

$$\text{raioconemaior} := \frac{7.416}{2} \quad \text{raioconemenor} := \frac{4.973}{2} \quad \text{m} \quad \text{alturacone} := 2.494 \quad \text{m}$$

$$\text{Areacone} := \pi \cdot (\text{raioconemenor} + \text{raioconemaior}) \cdot \sqrt{\text{alturacone}^2 + (\text{raioconemaior} - \text{raioconemenor})^2}$$

$$\text{heatflowconesuperior} := \frac{Q_{\text{reacarça}}}{\text{Areacone} \cdot T_{\text{dif}}}$$

$$\text{heatflowconesuperior} = 9.849 \quad \text{Wm}^2/\text{K}$$

2.2 Radiação da escória:

$$\varepsilon := 0.82 \quad \sigma := 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \quad \text{Areaboca} := \frac{\pi \cdot 3.65^2}{4} \quad \text{Tambiente} := 25 + 273.15$$

$$\text{Diametroeq} := 3.383 \cdot 85 \quad \text{Areavaz} := \pi \cdot \frac{\text{Diametroeq}^2}{4}$$

$$Q_{\text{rad}} := \varepsilon \cdot \sigma \cdot \text{Areavaz} \cdot (T_{\text{FS}}^4 - \text{Tambiente}^4) \quad \text{heatflowboca} := \frac{Q_{\text{rad}}}{\text{Areaboca} \cdot T_{\text{dif}}}$$

$$Q_{\text{rad}} = 1.527 \cdot 10^6 \quad \text{joules/s} \quad \text{heatflowboca} = 88.194 \quad \text{Wm}^2/\text{K}$$

2.3 Condução Parede:

$$Q_{\text{rad}} = \{[K \cdot A \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{amb}})]/L\} / t$$

$$\text{Fluxoparede} := 10660 \quad \text{W/m}^2$$

$$\text{Diametrocilindro} := 7.616 \quad \text{m} \quad \text{alturacilindro} := 4.327 \quad \text{m}$$

$$\text{Areacilindro} := \left(\frac{\text{Diametrocilindro}^2}{4} \right) \cdot \pi \cdot \text{alturacilindro} \quad \text{m}^2$$

$$\text{fluxosola} := 6472 \quad \text{W/m}^2$$

$$\text{raioesfera} := 7.376 \quad \text{m} \quad \text{alturacalota} := 2.489 \quad \text{m}$$

$$\text{Areacalota} := 2 \cdot \pi \cdot \text{raioesfera} \cdot \text{alturacalota} \quad \text{m}^2$$

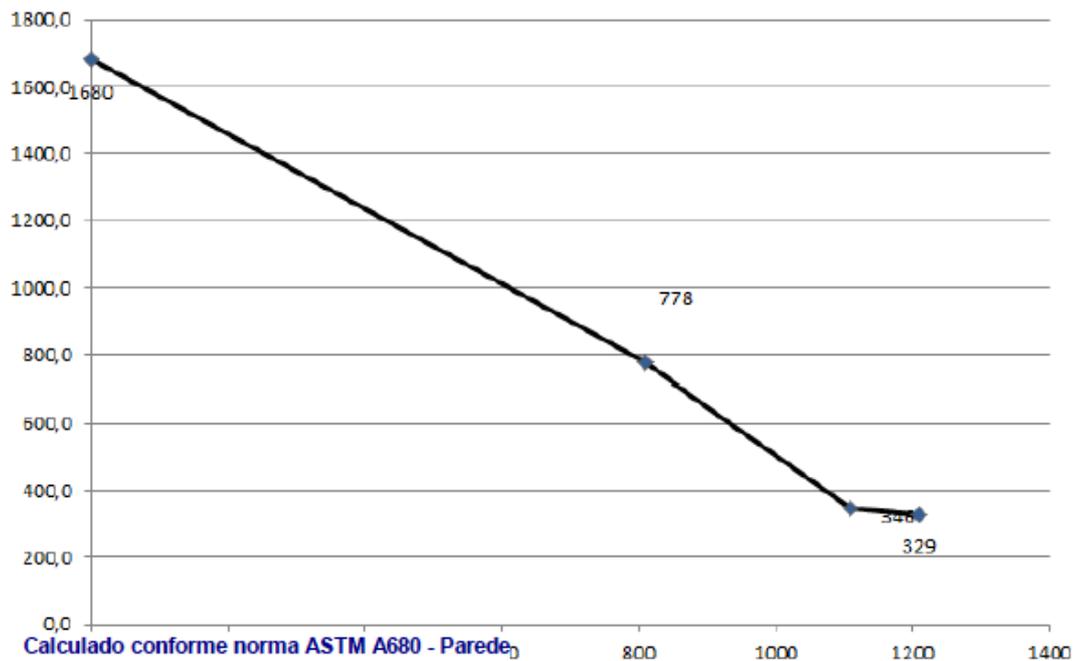
$$Q_{\text{parede}} := (\text{Fluxoparede} \cdot \text{Areacilindro} + \text{fluxosola} \cdot \text{Areacalota})$$

$$Q_{\text{parede}} = 2.848 \cdot 10^6 \quad \text{Joules/s}$$

Calculado conforme norma ASTM A680 - Fundo

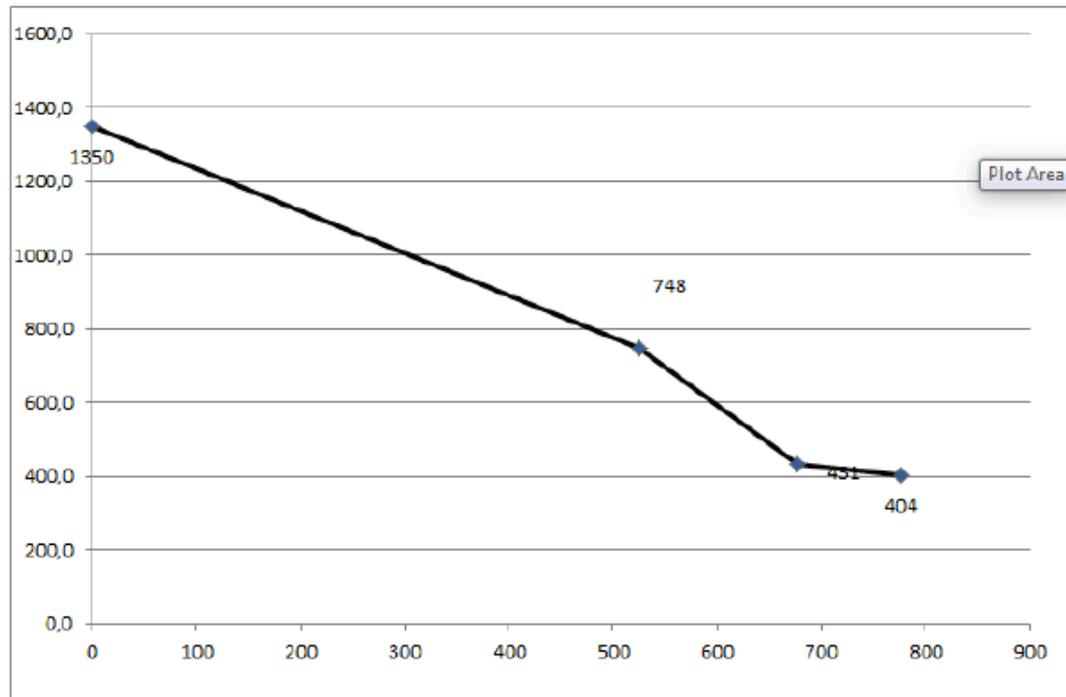
Proposta / N° de Ordem	Mestrado_UFMG		
Cliente / Projeto	SS_BT		
Descrição			
Realizado por			
	Interno	Externo	Unidade
Temperatura do Fluido	1680	25	°C (Entrada)
Temperatura da Superfície	1680	328,9	°C (Calculada)
Coefficiente Convectivo		22,19	W/m²K
Fórmula de Cálculo		ASTM680	
Velocidade do Vento		3	m/s
Emissividade		0,82	--
Diâmetro	7376	9796	mm
Fluxo de Calor	11892	6742	W/m²
Taxa			W/m tubo

Camadas da Parede	Espessuras	Term.	Temperaturas das Camadas	
			Borda	Média
Material	mm	W/mK		
ANCARBON BC93	810	8,76	1680,0	1229,1
ANKER N6C	300	5,21	778,1	562,1
Shell	100	40,00	346,1	337,5
			328,9	



Proposta / N° de Ordem	Mestrado_UFMG		
Cliente / Projeto	SS_BT		
Descrição			
Realizado por			
	Interno	Externo	Unidade
Temperatura do Fluido	1350	25	°C (Entrada)
Temperatura da Superfície	1350	404,3	°C (Calculada)
Coefficiente Convectivo		28,11	W/m²K
Fórmula de Cálculo		ASTM680	
Velocidade do Vento		1	m/s
Emissividade		0,82	--
Diâmetro			mm
Fluxo de Calor	10660	10660	W/m²
Taxa			W/m tubo

Camadas da Parede	Espessuras	Term.	Temperaturas das Camadas	
			Borda	Média
Material	mm	W/mK		
ANCARBON BC93	525	9,30	1350,0	1049,1
ANKER N6C	152	5,11	748,2	589,6
Shell	100	40,00	430,9	417,6
			404,3	



3.0 Evolução temperatura

3.1 Temperatura prevista até início do slag splashing

Validação tempo de resfriamento

$$\text{calortotal} := \text{caloraqueescoria} + (\text{calorrevtrab} + \text{calorrevseg} + \text{calorshell})$$

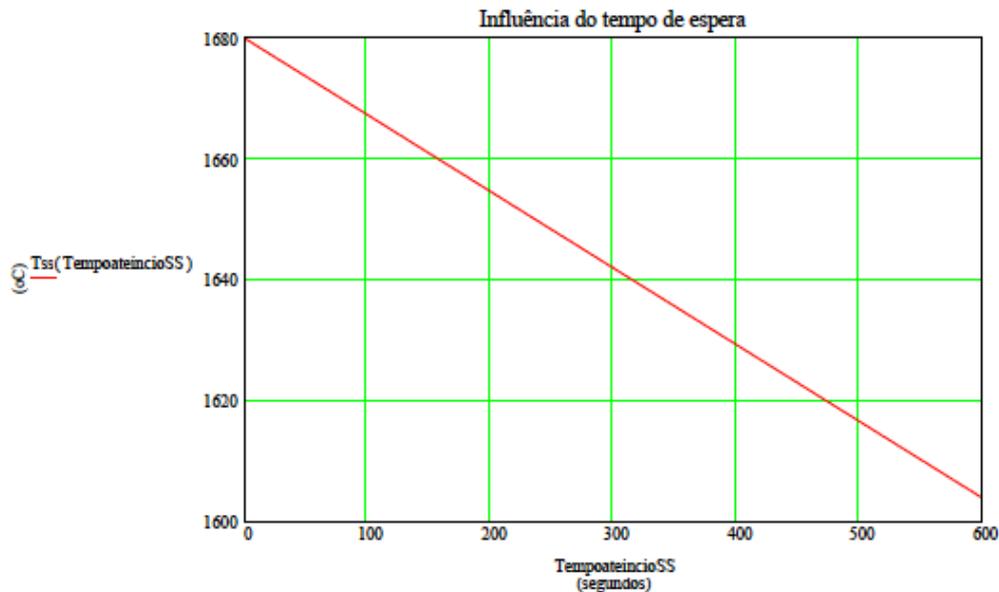
$$\text{fluxototal} := Q_{\text{refcarca}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{parede}}$$

$$\frac{\text{caloraqueescoria}}{\frac{\text{fluxototal}}{3600}} = 3.387 \quad \text{Horas para resfriamento da escória (considerando steady state)}$$

$$\text{TempoateincioSS} := 0, 1 \dots 600$$

$$\text{calorperda}(\text{TempoateincioSS}) := \text{fluxototal} \cdot \text{TempoateincioSS}$$

$$T_{\text{ss}}(\text{TempoateincioSS}) := \left[\frac{(\text{calortotal} - \text{calorperda}(\text{TempoateincioSS}))}{\text{calortotal}} \right] \cdot (\text{TFS} - 273.15)$$



Evolução da temperatura do "Slag Splashing" em função tempo em segundos

3.2 : Evolução Temperatura com sopro de N2

$$\text{VazaoN2} := \frac{20000}{3660} \quad \text{Nm3/seg} \quad \text{Pressao} := \frac{784532}{2} \quad \text{Pa}$$

$$\text{temposplashing} := 0, 1 \dots 360 \quad \text{Rgas} := 8.314462 \quad \text{m3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{nN2}(\text{temposplashing}) := \frac{\text{Pressao} \cdot \text{VazaoN2} \cdot \text{temposplashing}}{\text{Rgas} \cdot (273.15 + 25)}$$

$$\text{TempoateincioSS} := 300$$

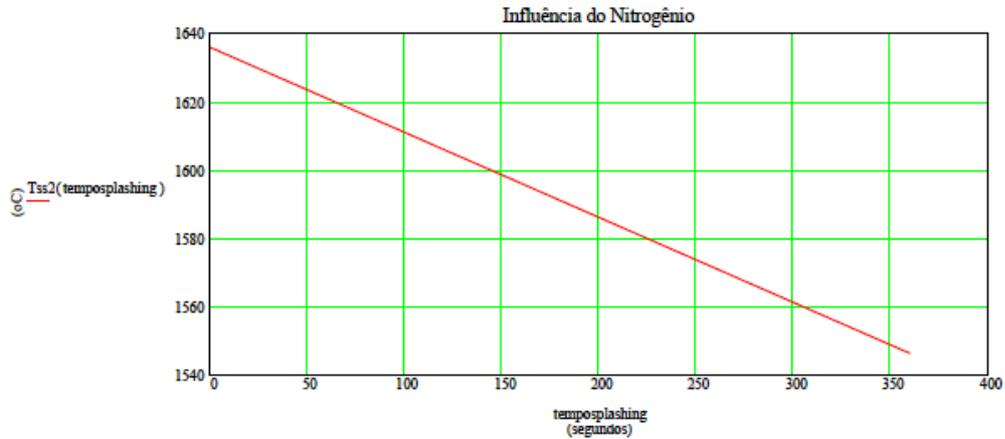
$$\text{calorperda} := \text{fluxototal} \cdot \text{TempoateincioSS}$$

$$T_{ss} := \left[\frac{(\text{calortotal} - \text{calorperda})}{\text{calortotal}} \right] \cdot \text{TFS} - 273.15$$

$$\text{HTN2} := 6.83 \cdot T_{ss} + 0.45 \cdot 10^{-3} \cdot T_{ss}^2 + \frac{0.12 \cdot 10^5}{T_{ss}} - 2117$$

$$\text{calorperdaN2}(\text{temposplashing}) := \text{nN2}(\text{temposplashing}) \cdot \text{HTN2}$$

$$T_{ss2}(\text{temposplashing}) := \left[\frac{(\text{calortotal} - \text{calorperda} - \text{calorperdaN2}(\text{temposplashing}))}{\text{calortotal}} \right] \cdot \text{TFS} - 273.15$$



Evolução da temperatura da escória no SS em função do tempo de sopro de N2
Min

3.3 Evolução de temperatura com a dolomita crua:

$$\begin{aligned} \text{dcrua} &:= 1000 \text{ Kg} & \text{TCA} &:= 848 + 273.15 & \text{TMG} &:= 750 + 273.15 \\ \text{CaCO3dcrua} &:= 0.66 & \text{MgCO3dcrua} &:= 0.32 & \text{TGAS} &:= 848 + 273.15 \end{aligned}$$

Reação do carbonato de Mg: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ (350 a 900 C)

$$\Delta \text{GMgCO}_3 := 27273 + 39.72 \cdot \text{TMG}$$

Reação do carbonato de CaO: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (848 C)

$$\Delta \text{GCaCO}_3 := 41796 - 36.19 \cdot \text{TCA}$$

$$\text{nCaCO}_3 := \frac{\text{CaCO3dcrua} \cdot \text{dcrua}}{\text{PMCaCO}_3} \cdot 1 \cdot 10^3 \quad \text{nMgCO}_3 := \frac{\text{MgCO3dcrua} \cdot \text{dcrua}}{\text{PMMgCO}_3} \cdot 1 \cdot 10^3$$

$$\text{HTCaCO}_3 := 24.98 \cdot \text{TCA} + 2.62 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TCA}^2 + \frac{6.2 \cdot 10^5}{\text{TCA}} - 9760$$

$$\text{HTMgCO}_3 := 18.62 \cdot \text{TMG} + 6.90 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TMG}^2 + \frac{4.16 \cdot 10^5}{\text{TMG}} - 7560$$

$$\text{HTCaOdcrua} := \left(11.67 \cdot \text{TCA} + 0.54 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TCA}^2 + \frac{1.56 \cdot 10^5}{\text{TCA}} \right) - 4051$$

$$\text{HTMgOdcrua} := \left(10.18 \cdot \text{TCA} + 0.87 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TCA}^2 + \frac{1.48 \cdot 10^5}{\text{TMG}} \right) - 3609$$

$$\text{HTCaOdcruaes(temposplashing)} := \left(11.67 \cdot \text{Tss2(temposplashing)} + 0.54 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Tss2(temposplashing)}^2 + \frac{1.56 \cdot 10^5}{\text{Tss2(temposplashing)}} \right) - 4051 + 190$$

$$\text{HTMgOdcruaes(temposplashing)} := \left(10.18 \cdot \text{Tss2(temposplashing)} + 0.87 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Tss2(temposplashing)}^2 + \frac{1.48 \cdot 10^5}{\text{Tss2(temposplashing)}} \right) - 3609 + 18$$

$$\text{nCaOdcruaes} := \text{CaCO3dcrua} \cdot \left(\frac{\text{PMCaO}}{\text{PMCaCO}_3} \right) \cdot \frac{\text{dcrua} \cdot 1 \cdot 10^3}{\text{PMCaO}}$$

$$\text{nMgOdcruaes} := \left(\text{MgCO3dcrua} \cdot \frac{\text{PMMgO}}{\text{PMMgCO}_3} \right) \cdot \frac{\text{dcrua} \cdot 1 \cdot 10^3}{\text{PMMgO}}$$

Calor aquecimento compostos

$$\begin{aligned} Q_{dcruaes1}(\text{temposplashing}) &:= (\text{HTCaOdcruaes}(\text{temposplashing}) - \text{HTCaOdcrua}) \cdot n_{\text{CaOdcruaes}} \\ Q_{dcruaes2}(\text{temposplashing}) &:= (\text{HTMgOdcruaes}(\text{temposplashing}) - \text{HTMgOdcrua}) \cdot n_{\text{MgOdcruaes}} \\ Q_{dcruaes}(\text{temposplashing}) &:= Q_{dcruaes1}(\text{temposplashing}) + Q_{dcruaes2}(\text{temposplashing}) \\ Q_{dcruacarb} &:= n_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{HTCaCO}_3 + \text{HTMgCO}_3 \cdot n_{\text{MgCO}_3} \end{aligned}$$

Calor reação endotérmica

$$Q_{REN} := (n_{\text{CaCO}_3}) \cdot \Delta G_{\text{MgCO}_3} + (n_{\text{MgCO}_3}) \cdot \Delta G_{\text{CaCO}_3}$$

Calor aquecimento gas

$$n_{\text{CO}_2} := n_{\text{CaOdcruaes}} + n_{\text{MgOdcruaes}}$$

$$\text{HTCO}_2 := 10.57 \cdot \text{TGAS} + 1.05 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TGAS}^2 + \frac{2.06 \cdot 10^5}{\text{TGAS}} - 3936$$

$$Q_{\text{GAS}} := n_{\text{CO}_2} \cdot \text{HTCO}_2$$

$$Q_{dcrua}(\text{temposplashing}) := (Q_{dcruaes}(\text{temposplashing}) + Q_{dcruacarb} + Q_{REN} + Q_{\text{GAS}})$$

$$T_{ss3}(\text{temposplashing}) := \left(\frac{\text{calortotal} - \text{calorperda} - \text{calorperdaN}_2(\text{temposplashing}) - Q_{dcrua}(\text{temposplashing}) \cdot 4.1855}{\text{calortotal}} \right) \cdot (\text{TFS} - 273.15)$$

