

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO
DE PREVISÃO DE FÓSFORO PARA O
CONVERTEDOR LD DA V&M DO BRASIL**

Autor: Leandro Peixoto Almeida
Orientador: Roberto Parreiras Tavares

Março – 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Leandro Peixoto Almeida

DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO
DE PREVISÃO DE FÓSFORO PARA O
CONVERTEDOR LD DA V&M DO BRASIL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2005

Aos meus pais: Martinho e Albertina. Aos meus irmãos: Júnior e Márcia, Vladimir e Cristina, Vanessa e Priscila. Aos meus sobrinhos: Thiago, Bruna, Rodrigo e Gustavo. E em especial à minha namorada: Marília.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Roberto Parreiras Tavares pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Professor Osmário Dellareti Filho pelas sugestões e colaboração na elaboração deste trabalho.

Ao Professor Luiz Fernando de Andrade de Castro pelos comentários e sugestões na apresentação da proposta de dissertação.

Aos Engenheiros Hélio de Rezende Manetta e Simão Pedro Oliveira que, através das sugestões e críticas, colaboraram para realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais pela infra-estrutura disponibilizada.

Aos colegas da V&M do Brasil que incentivaram e colaboraram para a realização deste trabalho.

À empresa Heraeus Electro-Nite pelo fornecimento e apoio na realização dos experimentos.

Ao aluno de Engenharia Metalúrgica da UFMG Rafael Porto de Oliveira pela grande colaboração na elaboração do trabalho.

Em especial à V&M do Brasil pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e pelo recurso financeiro que viabilizaram a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

	PÁGINA
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – Histórico e Evolução dos Processos de Fabricação de Aço	4
3.2 – Fundamentos do Processo LD	7
3.2.1 – Processo LD com sopro combinado	8
3.3 – Aspectos Termodinâmicos da Desfosforação	13
3.3.1 – Equilíbrio do fósforo entre metal e escória	13
3.3.2 – Distribuição do fósforo entre metal e escória	15
3.4 – Aspectos Cinéticos da Desfosforação	22
3.4.1 – Modelo cinético de metal/escória	22
4 – METODOLOGIA	29
4.1 – Convertedor LD da V&M do Brasil	29
4.2 – Escolha da Variável Resposta	31
4.3 – Desenvolvimento do Modelo de Distribuição de Fósforo entre Metal e Escória	31
4.3.1 – Coleta e preparo dos dados	32
4.3.2 – Redução do número de variáveis explicativas	33
4.3.3 – Refinamento e seleção do modelo	33
4.3.4 – Validação do modelo	34
4.4 – Desenvolvimento do Modelo de Previsão de Fósforo	35
4.5 – Análise dos Resultados	35
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 – Modelos de Regressão Linear Múltipla para a Distribuição do Fósforo entre Metal e Escória	36
5.1.1 – Coleta e preparo dos dados	36
5.1.2 – Redução do número de variáveis explicativas	43
5.1.3 – Refinamento e seleção do modelo	44
5.1.4 – Validação do modelo	50

5.2 – Análise de Sensibilidade das Variáveis Explicativas no Modelo de Partição	51
5.3 – Resultados dos Modelos Termodinâmicos para Previsão das Variáveis Explicativas	51
5.4 – Resultados do Modelo de Previsão do Teor de Fósforo de Fim de Sopro	69
6 – CONCLUSÃO	83
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
BIBLIOGRAFIA	88
ANEXO 1 Conceito termodinâmico do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória	90
ANEXO 2 Desenvolvimento do modelo termodinâmico para cálculo das variáveis explicativas do modelo de partição	95
ANEXO 3 Desenvolvimento do modelo de previsão do teor de fósforo de fim de sopro	102

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 3.1	Primeiro Convertedor Bessemer (Pehlke, 1980) 6
Figura 3.2	Tipo e forma do primeiro Convertedor LD (Pehlke, 1980) 6
Figura 3.3	Comportamento da composição química do aço e da escória durante o sopro no Convertedor LD (Deo, 1993) 9
Figura 3.4	Diagrama esquemático de Convertedores LD-KG e LD-AB (Deo, 1993) 10
Figura 3.5	Representação esquemática de Convertedores LD-OTB e LD-STB (Deo, 1993) 10
Figura 3.6	Representação esquemática do processo K-BOP (Deo, 1993) 11
Figura 3.7	Representação esquemática da técnica de sopro combinado OBM (Deo, 1993) 11
Figura 3.8	Representação esquemática de Convertedor KMS (Deo, 1993) 12
Figura 3.9	Representação esquemática do Convertedor da V&M do Brasil (Fruehan, 1998) 12
Figura 3.10	Estimativa da atividade de P_2O_5 para metal/escória em equilíbrio para uma faixa de temperatura de 1550 a 1650°C (Turkdogan, 2000) 16
Figura 3.11	Relação entre K_{eq} e $\%CaO + 0,15(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5)$ para uma faixa de temperatura de 1585 a 1600°C (Ide, 2000) 19
Figura 3.12	Gráfico da distribuição do fósforo, L_P , em função do teor de MnO da escória para diversas basicidades CaO/SiO ₂ para uma faixa de temperatura de 1873 a 1923K (Suito, 1995) 20
Figura 3.13	Variação do $\log \gamma_{P_2O_5}$ em função da composição química da escória a 1600°C (Morales, 1997) 21
Figura 3.14	Variação do teor de fósforo no metal (a) e da composição química da escória (b) em função do tempo de desfosforação (Nasu, 1999) 23
Figura 3.15	Variação do teor de fósforo no metal em função do tempo para diversos teores iniciais de Fe ₂ O ₃ na composição química da escória (Nasu, 1999) 24

Figura 3.16	Variação do teor de fósforo no metal ao longo do tempo para temperaturas de 1823 e 1873 K (Nasu, 1999)	25
Figura 3.17	Variação do teor de fósforo no metal ao longo do tempo para diversos teores de enxofre (Nasu, 1999)	26
Figura 4.1	Esquema para determinação das variáveis explicativas do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória	35
Figura 5.1	Distribuição da composição química do ferro-gusa: teor de fósforo (a) e teor de silício (b)	37
Figura 5.2	Distribuição da composição química no aço: teor de fósforo (a) e teor de carbono (b)	38
Figura 5.3	Distribuição da temperatura de fim de sopro em °C (a) e do teor de ferro total na escória do LD (b)	39
Figura 5.4	Distribuição do teor de CaO na escória (a) e do teor de SiO ₂ na escória (b)	40
Figura 5.5	Distribuição do teor de MgO na escória (a) e do teor de MnO na escória (b)	41
Figura 5.6	Distribuição do teor de P ₂ O ₅ na escória (a) e do teor de Al ₂ O ₃ na escória (b)	42
Figura 5.7	Gráfico contendo as análises de resíduos: normalidade (a), histograma dos resíduos (b)	48
Figura 5.8	Gráfico dos resíduos versus valores ajustados (a) e resíduos contra ordem de coleta (b)	49
Figura 5.9	Gráfico de comparação de partição de fósforo entre valores preditos e valores observados	50
Figura 5.10	Gráfico da influência da variação das variáveis explicativas, teor de CaO (a), temperatura do aço (b) e teor de MgO (c), no modelo de partição	52
Figura 5.11	Gráfico dos resultados das variáveis explicativas calculadas e medidas, %CaO (a), %FeO (b) e %MgO (c)	54
Figura 5.12	Teste de normalidade para teores de CaO calculado (a) e medido (b)	55
Figura 5.13	Análise de variância para teores de CaO calculado e medido	56

Figura 5.14	Teste de normalidade para teores de MgO calculado (a) e medido (b)	59
Figura 5.15	Análise de variância para teores de MgO calculado e medido	60
Figura 5.16	Teste de normalidade para teores de FeO calculado (a) e medido (b)	61
Figura 5.17	Análise de variância para teores de FeO calculado e medido	62
Figura 5.18	Gráfico do teor de FeO na escória utilizando o sensor “slac” e a análise química via úmida	65
Figura 5.19	Teste de normalidade para teores de FeO medido por intermédio do sensor “slac”(a) e medido por análise química via úmida(b)	67
Figura 5.20	Análise de variância para teores de FeO medido por intermédio do sensor “slac” e medido por análise química via úmida	68
Figura 5.21	Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço utilizando o modelo termodinâmico para cálculo das variáveis explicativas	70
Figura 5.22	Figura 5.20 – Teste de normalidade para os teores de fósforo observado (a) e predito (b)	71
Figura 5.23	Análise de variância para os teores de fósforo no aço observado e predito	72
Figura 5.24	Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura, %MgO, %MnO e %P ₂ O ₅	74
Figura 5.25	Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura, %MgO e %MnO	74
Figura 5.26	Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura e %MgO	75
Figura 5.27	Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura e %MgO, limitando o percentual da diferença do valor de entrada e de saída de massa de fósforo em 10%	75
Figura 5.28	Teste de normalidade para os teores de fósforo observado (a) e predito (b)	77
Figura 5.29	Análise de variância para os teores de fósforo no aço	78

Figura 5.30	Distribuição do erro percentual do teor de fósforo no fim de sopro, calculando as variáveis explicativas do modelo de partição	81
Figura 5.31	Distribuição dos erros percentuais na previsão dos teores de fósforo no fim de sopro, limitando o fechamento do balanço de massa para o fósforo em 10% (a) e 5% (b)	82

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela III.1	Análise química das escórias CaO-FeO-SiO ₂ -P ₂ O ₅ utilizadas nos experimentos (Turkdogan, 2000) 15
Tabela IV.1	Principais características do processo LD da V&M do Brasil 30
Tabela V.1	Análise de Multicolinearidade entre as Variáveis Explicativas Propostas para o Modelo de Partição contendo os coeficientes de correlação (r) e nível de significância (p) 45
Tabela V.2	Método estatístico “stepwise” para redução do número de variáveis explicativas no modelo de regressão 45
Tabela V.3	Análise de regressão linear múltipla para o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória 46
Tabela V.4	Análise estatística para igualdade ou diferença para teores CaO calculado e medido 56
Tabela V.5	Análise estatística para igualdade ou diferença para teores MgO calculado e medido 60
Tabela V.6	Análise estatística para igualdade ou diferença para teores FeO calculado e medido 62
Tabela V.7	Análise estatística para igualdade ou diferença para teores FeO medido por intermédio do sensor “slac” e medido por análise química via úmida 68
Tabela V.8	Análise estatística para igualdade ou diferença para teores de fósforo no aço observado e predito 72
Tabela V.9	Análise estatística para igualdade ou diferença para teores de fósforo 78

NOTAÇÃO

n_P^G = número de mols de fósforo no ferro-gusa, mol

m_G = massa de ferro-gusa, g

n_P^{SucA} = número de mols de fósforo na sucata sólida tipo A, mol

m_{SucA} = massa de sucata sólida tipo A, g

n_P^{SucB} = número de mols de fósforo na sucata sólida tipo B, mol

m_{SucB} = massa de sucata sólida tipo B, g

n_P^{Cal} = número de mols de fósforo na cal calcítica, mol

m_{Cal} = massa de cal calcítica, g

n_P^{Dolo} = número de mols de fósforo na cal dolomítica, mol

m_{Dolo} = massa de cal dolomítica, g

n_P^{Crua} = número de mols de fósforo na dolomita crua, mol

m_{Crua} = massa de dolomita crua, g

$n_P^{Fe_2O_3}$ = número de mols de fósforo no minério de ferro, mol

$m_{Fe_2O_3}$ = massa de minério de ferro, g

$n_P^{Aço}$ = número de mols de fósforo no aço, mol

$m_{Aço}$ = massa de aço medida, g

n_P^{Esc} = número de mols de fósforo na escória, mol

$n_{P_2O_5}^{Esc}$ = número de mols de pentóxido de fósforo na escória, mol

m_{Esc} = massa estimada de escória, g

K_{eq} = constante de equilíbrio químico

$a_{P_2O_5}$ = atividade raoultiana do pentóxido de fósforo

h_P = atividade henriana do fósforo dissolvido a 1% no metal

h_O = atividade henriana do oxigênio dissolvido a 1% no metal

f_O = coeficiente de atividade Henriano do oxigênio

f_P = coeficiente de atividade Henriano do fósforo

$\gamma_{P_2O_5}$ = coeficiente de atividade do pentóxido de fósforo

$N_{P_2O_5}$ = fração molar do pentóxido de fósforo

N_{CaO} = fração molar do óxido de cálcio

N_{MgO} = fração molar do óxido de magnésio

N_{MnO} = fração molar do óxido de manganês

N_{FeO} = fração molar do monóxido de ferro

T = temperatura do banho metálico ao fim de sopro, °C

PM_{Fe} = peso molecular do ferro, g/mol

PM_{FeO} = peso molecular do monóxido de ferro, g/mol

PM_{CO} = peso molecular do monóxido de carbono, g/mol

PM_{CO_2} = peso molecular do dióxido de carbono, g/mol

PM_C = peso molecular do carbono, g/mol

m_{Fumos} = massa estimada de fumos durante o sopro, g

m_{Lama} = massa estimada de lama gerada durante o sopro, g

m_{O_2} = massa de oxigênio soprado, g

$PM_{P_2O_5}$ = peso molecular do pentóxido de fósforo, g/mol

PM_P = peso molecular do fósforo, g/mol

$\%P_G$ = teor de fósforo no ferro-gusa, %

$\%P_{SucA}$ = teor de fósforo na sucata A, %

$\%P_{SucB}$ = teor de fósforo na sucata B, %

$\%P_{Cal}$ = teor de fósforo na cal calcítica, %

$\%P_{Dolo}$ = teor de fósforo na cal dolomítica, %

$\%P_{Crua}$ = teor de fósforo na dolomita crua, %

$\%P_{Fe_2O_3}$ = teor de fósforo no minério de ferro, %

$\%P_{Aço}$ = teor de fósforo no aço, %

$\%P_2O_5$ = teor de pentóxido de fósforo na escória, %

$\%P_{Lama}$ = teor de fósforo na lama, %

RESUMO

Para atender a crescente demanda de aços de baixo teor de fósforo a preços competitivos, a empresa V&M do Brasil investiu na otimização do processo de fabricação de aço em Convertedor LD.

Na V&M do Brasil, o convertedor LD é o responsável pela redução do teor de fósforo proveniente das matérias-primas. Neste equipamento, o ambiente oxidante e a agitação intensa favorecem a ocorrência da reação de desfosforação entre o metal e a escória.

No presente trabalho, foi desenvolvido um modelo de previsão do teor de fósforo no aço utilizando o conceito de distribuição de fósforo entre metal e escória. Para determinação das variáveis explicativas do modelo de partição foi empregada uma abordagem termodinâmica.

O modelo de partição obtido evidencia a existência de uma significativa correlação entre os teores de fósforo no metal e na escória com a composição química da escória e a temperatura do metal líquido.

O modelo de partição desenvolvido foi utilizado na previsão do teor de fósforo do aço no final de sopro. O modelo apresentou-se representativo para o processo e mostrou-se capaz de prever o teor de fósforo no aço, desde que haja boa precisão nas informações relativas à entrada de massa de fósforo no processo e à composição da escória de fim de sopro, especialmente os seus teores de CaO, MgO e Fe total. Em relação a estes itens, constatou-se a necessidade de melhorias para que o modelo de previsão de fósforo possa fornecer informações suficientemente confiáveis, de modo a eliminar a necessidade de análise de fósforo do aço no fim de sopro.

ABSTRACT

To meet the increasing demand for low phosphorus steels at competitive costs, V&M Brazil invested on the optimization of its BOF steelmaking process.

At V&M Brazil, dephosphorisation is mainly developed at the BOF shop. Phosphorus removal is a metal-slag reaction. To achieve high levels of dephosphorisation, an oxidant atmosphere with intense agitation is required. Slag composition also had a significant effect on phosphorus partition between slag and metal.

In the present work, a model to evaluate the phosphorus partition has been developed based on industrial data obtained from the V&M BOF. The model indicated that the variables that have a more significant effect on the phosphorus partition are CaO, MgO and Fe contents of the slag and steel temperature at the end of the blow.

The partition model was used in the prediction of the phosphorus content of the steel at the end of the blow. The predictions of the model were in reasonable agreement with the experimental data, when provided precise information on the total phosphorus input and on slag composition, especially Fe, CaO and MgO contents, can be obtained. The results also pointed out that to attain higher levels of reliability of the predictions, further improvements in the quality of the data used in the model are required.

1 – INTRODUÇÃO

Para atender a crescente necessidade de aços de baixos teores de fósforo a preços competitivos, a indústria siderúrgica tem feito progressos tecnológicos e científicos constantes nas diversas etapas que compõem a fabricação do aço. Em particular, o processo de fabricação do aço tem enfrentado esses desafios, buscando o atendimento da qualidade no produto final e garantindo a produtividade do equipamento.

Atualmente, a indústria siderúrgica tem sofrido a exigência de redução dos teores residuais no aço, implicando na evolução e na adequação dos processos de fabricação. Para o caso do fósforo, as indústrias consumidoras destes materiais necessitam de aços com baixos teores de fósforo, visando elevação da resistência ao impacto do material, garantindo o desempenho do material na sua aplicação final.

Pode-se obter baixo teor de fósforo no aço líquido utilizando matérias-primas, especialmente ferro-gusa, com baixos teores de fósforo. Isto implica na utilização de minério de ferro e de carvão-vegetal com baixos teores de fósforo ou por meio do pré-tratamento das matérias-primas, com o uso de estações de desfosforação de ferro-gusa. Estes métodos demandam grandes disponibilidades de minério de ferro com baixos teores de fósforo ou alterações significativas no fluxo produtivo, ambos resultando em altos custos.

Atualmente, no caso da V&M do Brasil, que não possui nem a disponibilidade de minério de ferro e de carvão-vegetal com baixos teores de fósforos nem a estação de desfosforação de ferro-gusa, o processo mais conveniente para remoção do fósforo do aço é o Convertedor LD. A redução no fósforo do aço resulta em aumento do tempo de processamento, redução do rendimento metálico do processo e, conseqüentemente, na elevação no custo do material produzido.

Vislumbrando o aumento da produtividade e o atendimento da qualidade do produto final optou-se pelo estudo da desfosforação de aços em Convertedor LD, visando

otimizar o processo de remoção do fósforo na fabricação de aço. Utilizando uma composição química adequada da escória no Convertedor LD é possível atingir teores de fósforo exigidos para as atuais propriedades mecânicas do material.

Um dos métodos convencionais de determinação do teor de fósforo no aço é o da avaliação do comportamento da distribuição do fósforo entre o metal e a escória, facilitando a previsão do teor deste elemento químico no aço.

Neste trabalho, foi proposto, então, o desenvolvimento de um modelo de regressão múltipla para previsão da distribuição do fósforo entre o metal e a escória, identificando e quantificando os efeitos de diversas variáveis explicativas sobre o fósforo do aço. A meta é utilizar o modelo para prever o teor de fósforo no aço ao término do processamento da corrida, aumentando a produtividade do equipamento e o rendimento metálico do processo.

2 – OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- estabelecer um modelo de regressão múltipla de previsão do teor de fósforo no aço utilizando o comportamento da distribuição do fósforo no metal e na escória, a partir de dados coletados no Convertedor LD da V&M do Brasil;
- quantificar os efeitos de diferentes variáveis explicativas sobre esta distribuição;
- utilizar o modelo para prever o teor de fósforo no fim de sopro;
- comparar as previsões do modelo com dados experimentais.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo LD consiste basicamente na transformação do ferro-gusa em aço líquido, por intermédio da injeção de oxigênio no banho metálico, reduzindo os teores de carbono, silício, manganês e fósforo a níveis residuais. Neste item será apresentado um breve histórico do desenvolvimento do processo de transformação do ferro-gusa em aço e a importância do elemento químico fósforo nessa evolução. A seguir, serão apresentados e discutidos os fundamentos, incluindo os aspectos termodinâmicos e cinéticos, relevantes na desfosforação do aço. Finalmente, será feita uma análise das melhorias propostas para aumento da eficiência da desfosforação no Convertedor LD.

3.1 – Histórico e Evolução dos Processos de Fabricação de Aço

A primeira redução do minério de ferro para produzir ferro metálico foi realizada em meados do século XIV a.C. A fabricação direta do aço pode ser feita pela redução do minério de ferro na presença de carbono. Se a presença de carbono for excessiva, o produto fabricado é o ferro-esponja. Realizando o reaquecimento do ferro-esponja e com a presença de alguma oxidação, o material torna-se homogêneo e maleável semelhante ao aço. Estas evidências foram descobertas há 1000 anos a.C. (Pehlke, 1980).

Em meados da década de 1850, um dos métodos utilizados para a fabricação do aço era a fusão do metal em cadinho, que consistia na fusão do ferro forjado em cadinho de argila, atingindo uma temperatura de 1600°C, e com adições proporcionais de carbono aumentando o teor de carbono no metal. Com a evolução da civilização e, conseqüentemente, os aumentos da demanda por aço, ocorreram diversas evoluções no processo de fabricação do aço. (Pehlke, 1980).

Em 1856, na Inglaterra, a partir da patente de Henry Bessemer (U.S. Patente 16082), apresentada na Figura 3.1, foram realizados os primeiros desenvolvimentos sistemáticos dos processos de transformação do ferro-gusa em aço.

A principal limitação no processo Bessemer era o teor de nitrogênio contido no aço produzido por intermédio da injeção de ar no banho metálico durante o refino. O processo Bessemer empregava refratários ácidos. Isso impedia a remoção do fósforo, o que limitava o uso dos minérios europeus com altos teores de fósforo.

De acordo com alguns estudos, em 1860, na Alemanha, Turner recomendou a utilização de refratários constituídos de magnésia queimada. Sidney e Gilchrist Thomas utilizaram refratários dolomíticos e uma escória básica no processamento visando a remoção do fósforo no aço (Pehlke, 1980).

Com a evolução da fabricação de oxigênio puro, o processo Bessemer substituiu parcialmente a injeção de ar pela injeção de oxigênio, obtendo ligeiras melhorias na remoção do fósforo e aumento da produtividade, levando vários pesquisadores a testarem diversas formas e tipos de injeção de oxigênio na fabricação do aço.

A partir dos testes feitos em um Convertedor LD de duas toneladas de capacidade, os funcionários da VOEST, em novembro de 1952, na Áustria, prepararam a primeira corrida comercial de larga escala em Convertedor LD, apresentado na Figura 3.2. Os resultados em termos de remoção de fósforo e desgaste de refratário foram inicialmente satisfatórios quando alterada a pressão do impacto do jato de oxigênio sobre o banho metálico e com aumento da altura da lança de oxigênio em relação ao banho metálico (Pehlke, 1980).

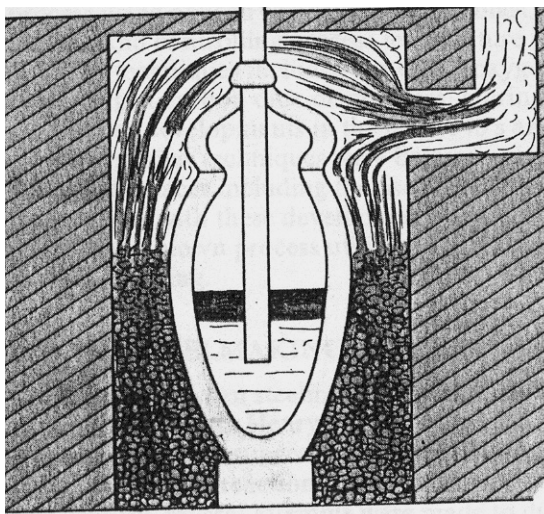


Figura 3.1 – Primeiro Convertedor Bessemer (Pehlke, 1980).

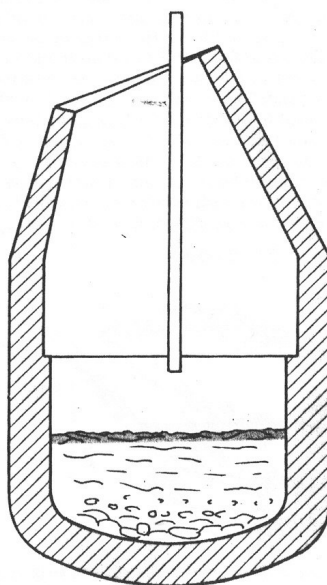


Figura 3.2 – Tipo e forma do primeiro Convertedor LD (Pehlke, 1980).

Várias empresas siderúrgicas têm apresentado trabalhos nos últimos anos sobre os resultados obtidos na remoção do fósforo utilizando o Convertedor LD. Como exemplo, pode-se citar a Tata Steel (Kumar, 2004), Tata Steel (Pathak, 2003), Voest-Alpine Stahl Linz GmbH (Antlinger, 2000), Cockerill (Buydens, 1993), Cockerill (Marique, 1992), Krupp (Friedl, 1989), Nippon Steel (Ide, 2000), Nippon Steel (Ono, 1980), entre outros. Isto demonstra a relevância e a atualidade do tema a ser tratado no presente trabalho.

3.2 – Fundamentos do Processo LD

O processo LD envolve a realização de uma seqüência de etapas. Estas etapas são descritas a seguir, tomando com base a prática operacional da V&M do Brasil.

Inicialmente, o vaso é basculado a um ângulo de 30-40° com a vertical. A sucata sólida é, em seguida, carregada no vaso com ajuda de uma canaleta. O ferro-gusa é carregado no vaso sobre a sucata. O vaso é, então, basculado para a posição vertical para que ocorra o sopro de oxigênio por intermédio de uma lança de oxigênio. A lança de oxigênio, que é refrigerada a água, mantém-se a uma distância específica em relação ao banho metálico. De três a seis minutos após o início do sopro adicionam-se todos os fundentes (cal calcítica, cal dolomítica e dolomita não-calcinada), por intermédio de silos. O minério de ferro e a fluorita podem também ser adicionados durante o sopro. Alguns Convertedores LD possuem um sistema dinâmico de medição e de amostragem, onde a temperatura e a composição química do aço são determinadas durante o sopro e, antes mesmo do término, ocorrem as correções necessárias para acerto de temperatura e de composição química do aço. A escória formada contém CaO, SiO₂, FeO, MnO, P₂O₅, entre outros. O carbono é oxidado em CO/CO₂. Geralmente, a análise do gás contém aproximadamente 80 a 85%CO e 15 a 20%CO₂. No caso da V&M do Brasil, o tempo total de sopro pode variar de 17 a 22 minutos e a composição típica do aço líquido de final de sopro é 0,04 a 0,06% de carbono, 0,17% de manganês, 0,013% de fósforo, 0,010% de enxofre. Os teores de manganês, fósforo e enxofre no aço são função das porcentagens destes elementos no ferro-gusa líquido e na sucata sólida. O comportamento da composição química do aço e da escória durante o processo de sopro

de oxigênio pode ser observado na Figura 3.3. Após a realização das amostragens de aço e de escória, ocorre a medição de temperatura do banho. O Convertedor LD é basculado para o vazamento do aço líquido em uma panela de aço. Durante o vazamento ocorrem adições de materiais desoxidantes e ligas, de acordo com a qualidade do aço a ser produzida.

3.2.1 – Processo LD com sopro combinado

O termo “sopro combinado” implica na injeção de gases pelo topo e pelo fundo do Convertedor LD. Existem inúmeras patentes com relação ao tipo e a forma da injeção de gases no Convertedor LD. Entre elas pode-se citar:

- Sopro de oxigênio pelo topo mais injeção de gás inerte pelo fundo: LD-KG, LD-AB, LD-BC, LBE, Hoogovens-BAP, etc. Este sistema pode ser observado na Figura 3.4;
- Sopro de oxigênio pelo topo mais injeção de gás inerte e gás oxidante (oxigênio, dióxido de carbono) pelo fundo: LD-CB, LD-OTB, LD-STB, BSC-BAP, etc. Este sistema pode ser observado na Figura 3.5;
- Sopro de oxigênio combinado tanto pelo topo quanto pelo fundo: LD-OB, LD-HC, K-BOP, OBM, etc. Este sistema pode ser observado nas Figuras 3.6 e 3.7;
- Processos no qual a sucata é previamente fundida por intermédio de injeção pelo topo de um combustível, podendo chegar a 100% de sucata: KMS, KS, Krupp-COIN, BSC-injeção de carbono, etc. Este sistema pode ser observado na Figura 3.8.

No caso da V&M do Brasil, a tecnologia adotada para o processo LD com sopro combinado foi o sistema de sopro de oxigênio pelo topo mais injeção de gás inerte pelo fundo (semelhante ao processo LBE), podendo injetar gás argônio ou nitrogênio por intermédio de refratários porosos, conforme visto na Figura 3.9.

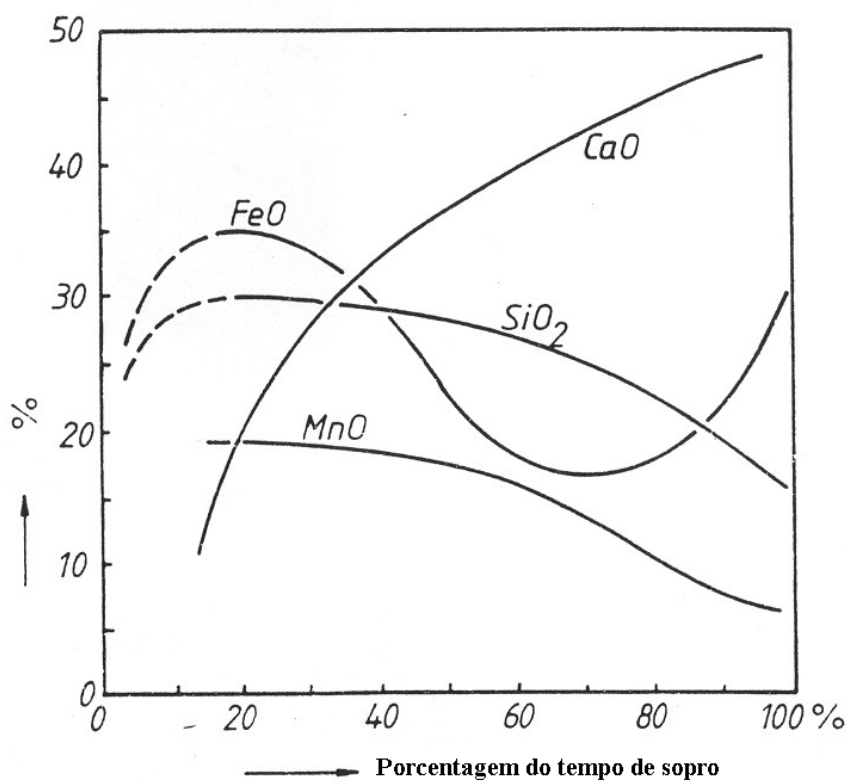
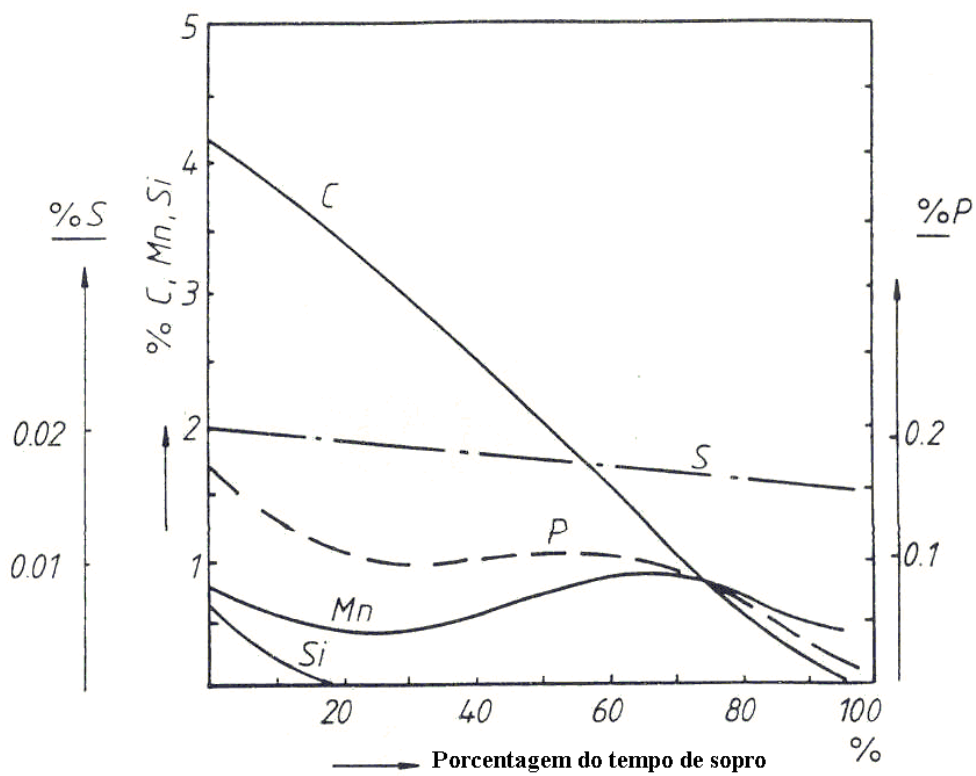


Figura 3.3 – Comportamento da composição química do aço e da escória durante o sopro no Convertedor LD (Deo, 1993).

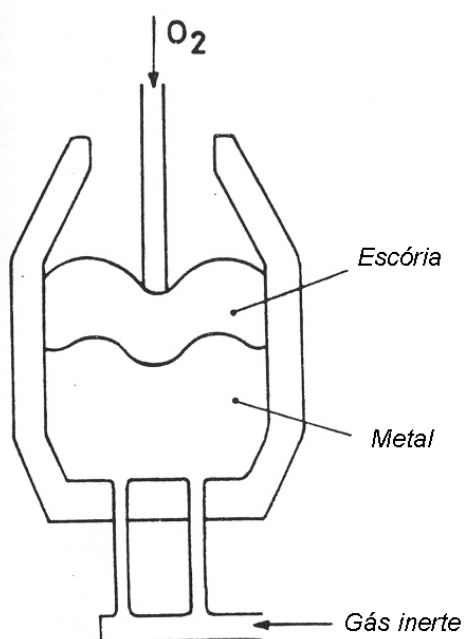


Figura 3.4 – Diagrama esquemático de Convertedores LD-KG e LD-AB (Deo, 1993).

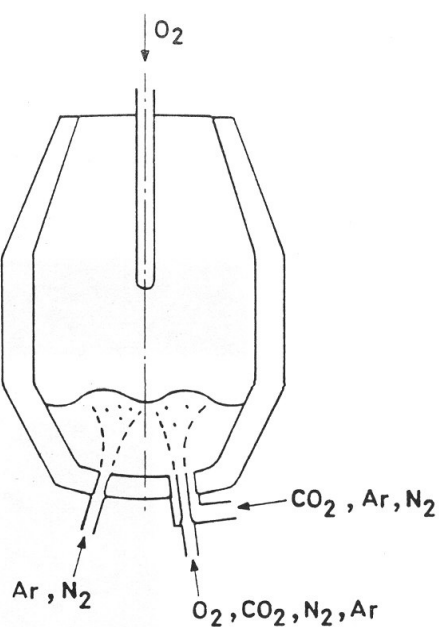


Figura 3.5 – Representação esquemática de Convertedores LD-OTB e LD-STB (Deo, 1993).

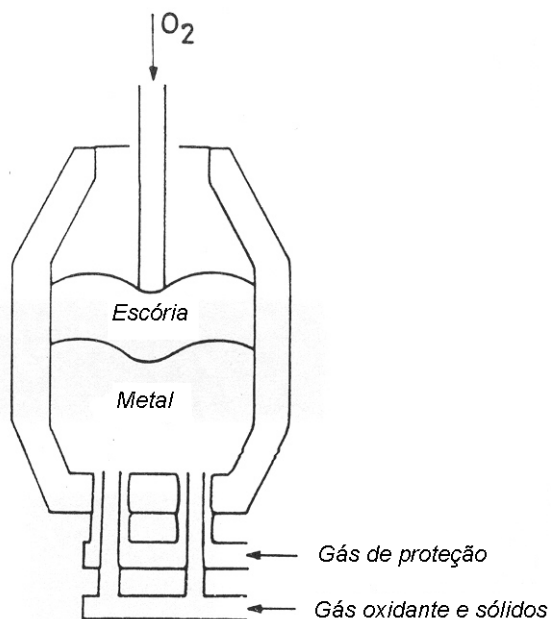


Figura 3.6 – Representação esquemática do processo K-BOP (Deo, 1993).

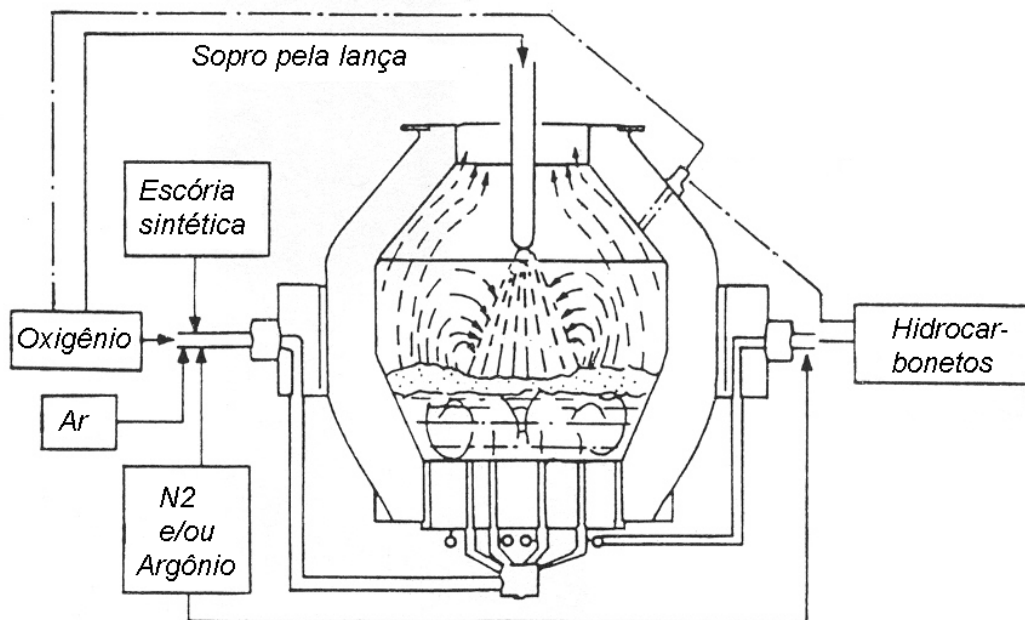


Figura 3.7 – Representação esquemática da técnica de sopro combinado OBM (Deo, 1993).

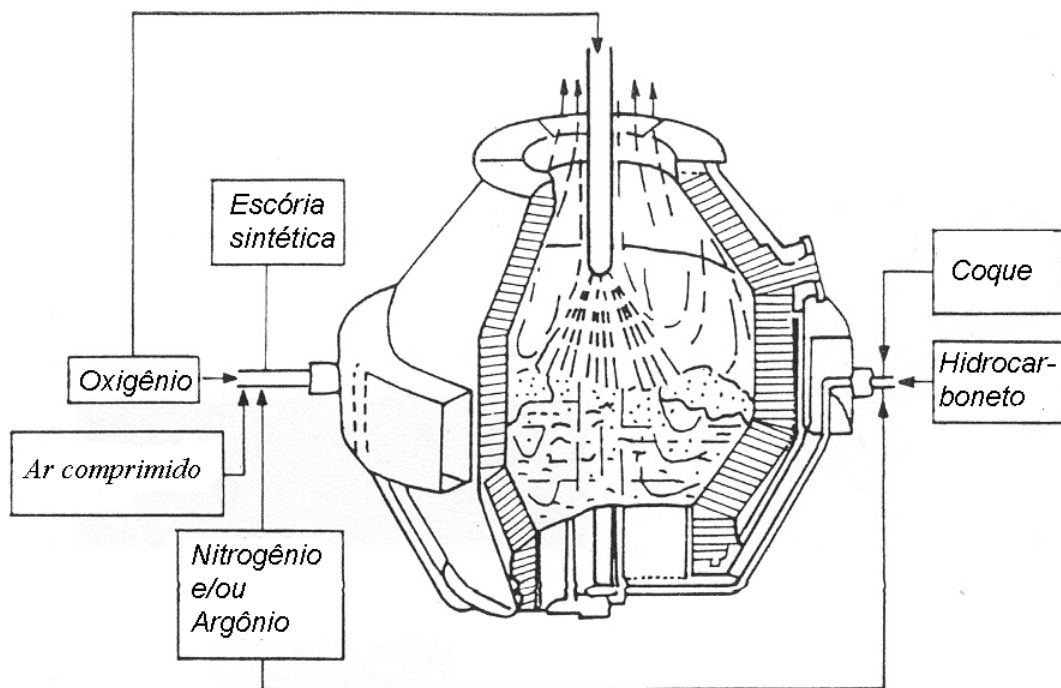


Figura 3.8 – Representação esquemática de Convertedor KMS (Deo, 1993).

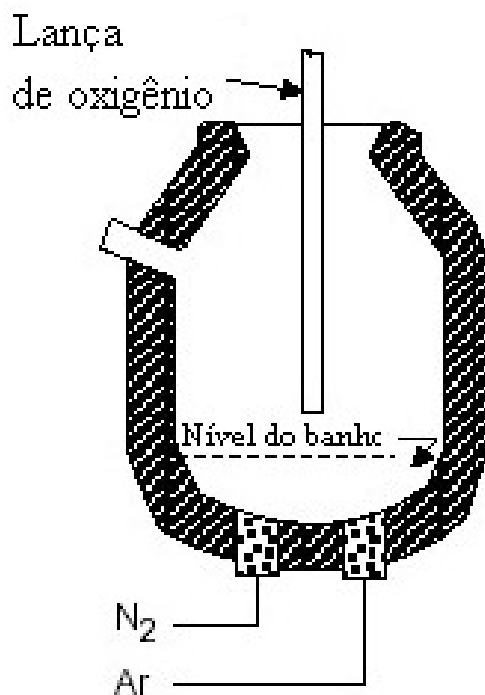


Figura 3.9 – Representação esquemática do Convertedor LD da V&M do Brasil (Fruehan, 1998).

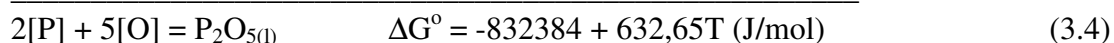
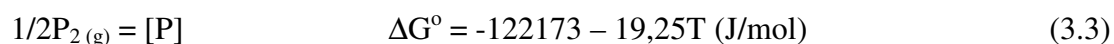
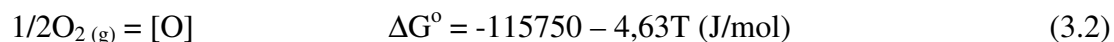
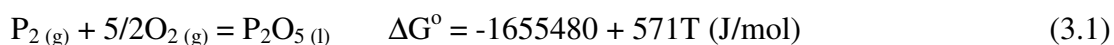
3.3 – Aspectos Termodinâmicos da Desfosforação

Algumas das reações químicas envolvidas nos processos de fabricação dos aços se aproximam bastante das condições de equilíbrio termodinâmico. A desfosforação é uma reação que ocorre na interface metal-escória. Apesar das limitações relativas aos dados termodinâmicos relacionados a esta reação, tem sido demonstrado que a desfosforação não alcança o equilíbrio. Desta forma, a distribuição do fósforo entre metal e escória tem sido normalmente quantificada a partir de dados experimentais, obtidos em escala de laboratório ou em plantas industriais.

A seguir será apresentado um estudo sobre a termodinâmica da reação de desfosforação na interface metal-escória, seguido pela análise de algumas correlações propostas para avaliação da distribuição do fósforo.

3.3.1 – Equilíbrio do fósforo entre metal e escória

Conforme mencionado acima, a desfosforação ocorre na interface metal-escória. Desta forma, as atividades do fósforo no aço e do óxido P_2O_5 na escória têm importante papel no desenvolvimento da reação. Turkdogan estimou o coeficiente de atividade do P_2O_5 baseando na energia livre padrão de formação hipotética do P_2O_5 líquido, conforme pode ser observado nas equações abaixo (Turkdogan, 2000):



O símbolo [] representa o estado padrão correspondente ao elemento dissolvido de 1% em peso no ferro.

A partição do fósforo entre o metal e a escória depende dos coeficientes henrianos de atividades do fósforo e do oxigênio no metal, e da atividade raoultiana do pentóxido de fósforo na escória, de acordo com a constante de equilíbrio:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{P_2O_5}}{[h_P]^2 [h_O]^5} \quad (3.5)$$

sendo que h_P e h_O são avaliadas através das seguintes relações:

$$h_P = f_P \cdot \%P \quad (3.6)$$

$$h_O = f_O \cdot \%O \quad (3.7)$$

Para baixos teores de solutos no aço, alguns autores consideram f_P e f_O igual a 1, segundo a lei de Henry (Turkdogan, 2000), transformando a equação (3.5) em:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{P_2O_5}}{[\%P]^2 [\%O]^5} \quad (3.8)$$

Inserindo o valor da energia livre padrão da equação (3.4) na equação (3.8), obtém-se:

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{37160}{T} - 29,67 \quad (3.9)$$

A atividade raoultiana do P_2O_5 é dada por:

$$a_{P_2O_5} = \gamma_{P_2O_5} \cdot N_{P_2O_5} \quad (3.10)$$

De acordo com Wrampelmeyer, citado por Turkdogan (2000), utilizando as escórias listadas na Tabela III.1, teores de fósforo no metal entre 5 e 20ppm e calculando a atividade raoultiana por intermédio das equações (3.8) e (3.9), observa-se que para escórias com baixos teores de P_2O_5 (inferior a 1%), o $\log(\gamma_{P_2O_5})$ é função linear do teor de CaO para a faixa de 0 a 60%, e independente da temperatura, conforme mostra a Figura 3.10 (Turkdogan, 2000).

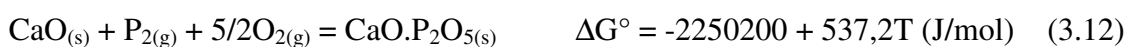
Tabela III.1 – Análise química das escórias CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅ utilizadas nos experimentos (Turkdogan, 2000).

Autores	CaO	P ₂ O ₅
Suito	0,2 a 40%	0,2 a 1,0%
Selin	35 a 45%	0,2 a 0,5%
Wrampelmeyer	35 a 50%	0,2 a 3,0%
Oeters	37 a 60%	0,2 a 40%

A partir da Figura 3.10, foi obtida a seguinte equação (Turkdogan, 2000):

$$\log (\gamma_{P_2O_5}) = -9,84 - 0,142(\%CaO + 0.3\%MgO) \quad (3.11)$$

Estudos recentes propõem a estimativa da energia livre padrão de formação das seguintes escórias complexas (Turkdogan, 2000):



3.3.2 – Distribuição do fósforo entre metal e escória

Muitos pesquisadores caracterizam o comportamento do fósforo em termos de parâmetros definidos como distribuição, partição ou capacidade de fósforo. A utilização destes parâmetros facilita a quantificação da distribuição do fósforo entre metal e escória, em termos de variáveis facilmente determinadas na prática. A termodinâmica serve de base para o estudo da desfosforação, mas as equações obtidas a partir de consideração do equilíbrio são expressas em função de atividades, que são parâmetros mais difíceis de serem avaliados.

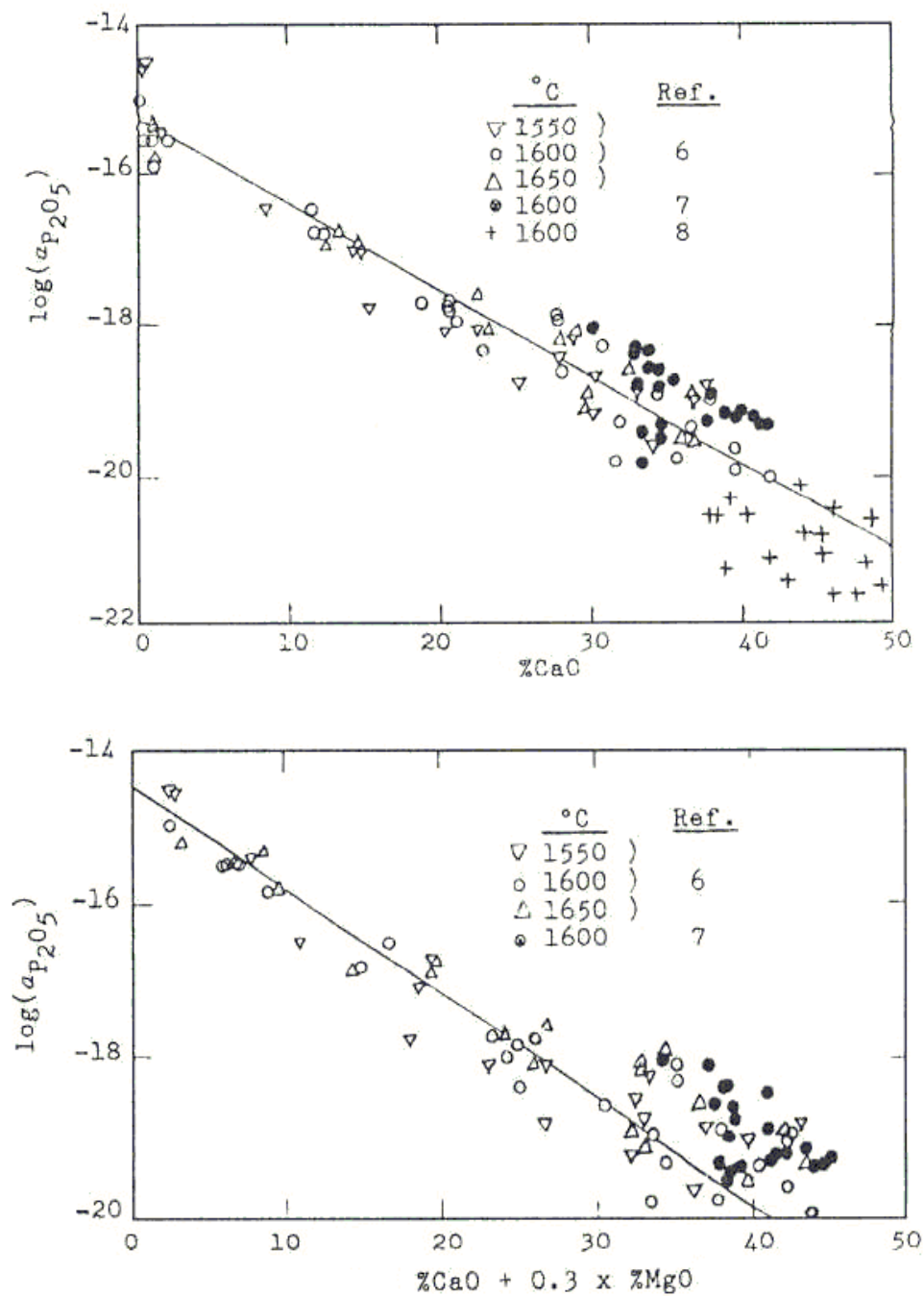


Figura 3.10 – Estimativa da atividade de P_2O_5 para metal/escória em equilíbrio para uma faixa de temperatura de 1550 a 1650°C (Turkdogan, 2000).

Diversas correlações para avaliação da distribuição do fósforo entre metal e escória têm sido propostas na literatura. As previsões obtidas a partir destas diferentes correlações nem sempre apresentam boa concordância, mesmo quando comparadas em condições similares (Ide, 2000). As diferenças são provavelmente decorrentes das condições para as quais as correlações foram levantadas (faixas de basicidade e teores de FeO da escória).

Algumas correlações empíricas para a distribuição do fósforo entre metal e escória são apresentadas nas equações abaixo:

$$\text{Healy (Healy, 1970): } \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} + 0,08\%CaO + 2,5\log(\%FeO) - 16 \quad (3.15)$$

$$\text{Suito apud Ide (Ide, 2000): } \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P].(\%Fe_i)^{5/2}} = 0,0720[(\%CaO) + 0,3(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5) + 0,6(\%MnO)] + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (3.16)$$

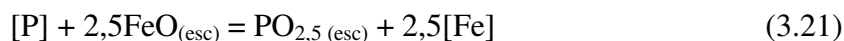
$$\text{Sommerville apud Ide (Ide, 2000): } \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = \frac{11000}{T} + 2,5\log(\%FeO) + \frac{1}{T} [162(\%CaO) + 127,5(\%MgO) + 28,5(\%MnO)] - 6,28 \times 10^{-4} (\%SiO_2) - 10,4 \quad (3.17)$$

$$\text{Turkdogan apud Ide (Ide, 2000): } \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P][\%O]^{2,5}} = \frac{21740}{T} - 9,87 + 0,071[(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0,3(\%MgO)] \quad (3.18)$$

$$\text{Fruehan (Ide, 2000): } \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P].(\%Fe_i)^{5/2}} = 0,0720[(\%CaO) + 0,15(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5) + 0,6(\%MnO)] + \frac{11570}{T} - 10,50 \quad (3.19)$$

$$\text{Balajiva apud Pathak (Pathak, 2003): } \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2.(\%Fe_i)^5} = \frac{30680}{T} - 36,91 + 10,78\log(\%CaO) \quad (3.20)$$

Ide considerou a seguinte reação de desfosforação (Ide, 2000):



$$K_{eq} = \frac{(\%PO_{2,5})}{[\%P]. (\%FeO)^{2,5}} \quad (3.22)$$

A Figura 3.11 apresenta comparações entre previsões de algumas correlações empíricas propostas por diversos autores (Ide, 2000).

Alguns autores avaliaram a distribuição do fósforo numa escória contendo CaO-SiO₂-FeO com teores de MnO entre 8 e 16%, num banho metálico de 1873K em cadinho de MgO (Suito, 1995). Com a adição de MnO houve redução na distribuição de fósforo entre escória e metal para uma mesma basicidade e mesmo teor de FeO na escória, como pode ser observado na Figura 3.12.

Outros estudos investigaram a influência do teor de MnO na distribuição do fósforo entre o metal/escória numa escória contendo CaO-SiO₂-MnO-FeO-P₂O₅-MgO_{sat} (Morales, 1997). Eles verificaram que a atividade do MnO apresentou desvio positivo da idealidade e houve aumento da atividade do MnO com o aumento da basicidade, enquanto a atividade do FeO diminuiu com o aumento da basicidade. Eles não verificaram nenhum efeito adverso na desfosforação para altos teores de MnO na escória, até 25%. Na Figura 3.13 pode-se observar a variação do logaritmo do coeficiente de atividade ($\gamma_{P_2O_5}$) em função da composição química da escória (em termos de fração molar), verificando que a presença do MnO na escória pode reduzir o coeficiente de atividade do P₂O₅, facilitando a desfosforação.

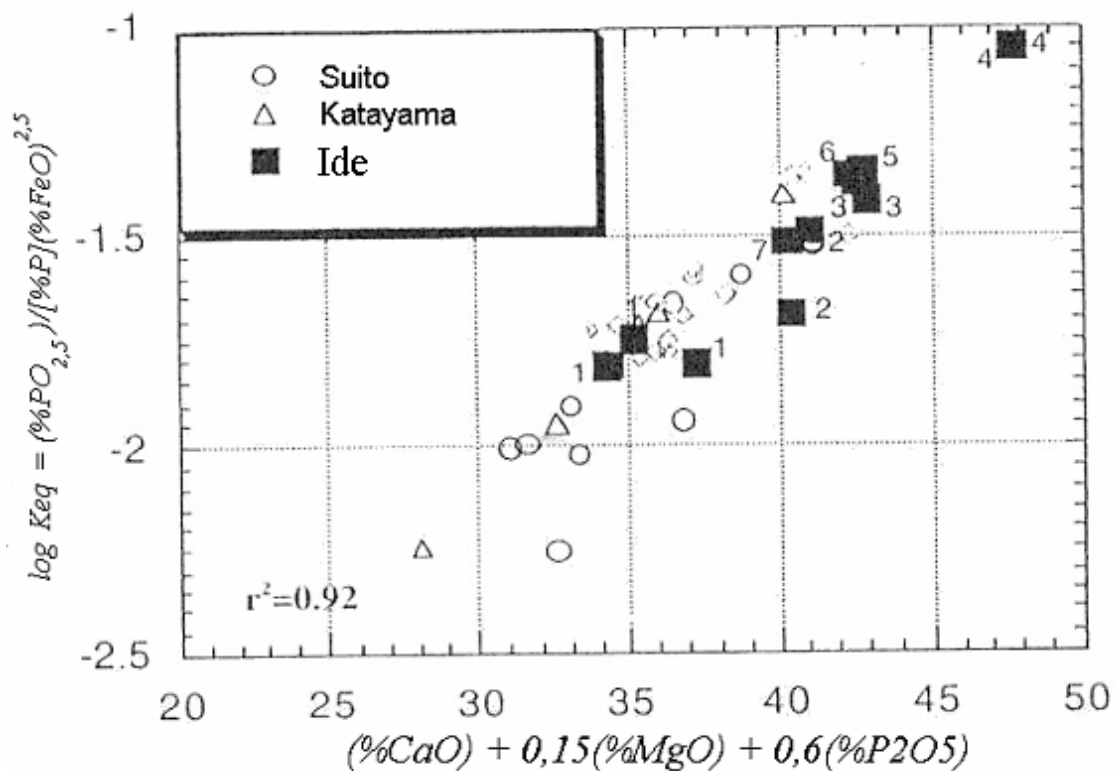


Figura 3.11 – Relação entre K_{eq} e $\%CaO + 0,15(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5)$ para uma faixa de temperatura de 1585 a 1600° (Ide, 2000).

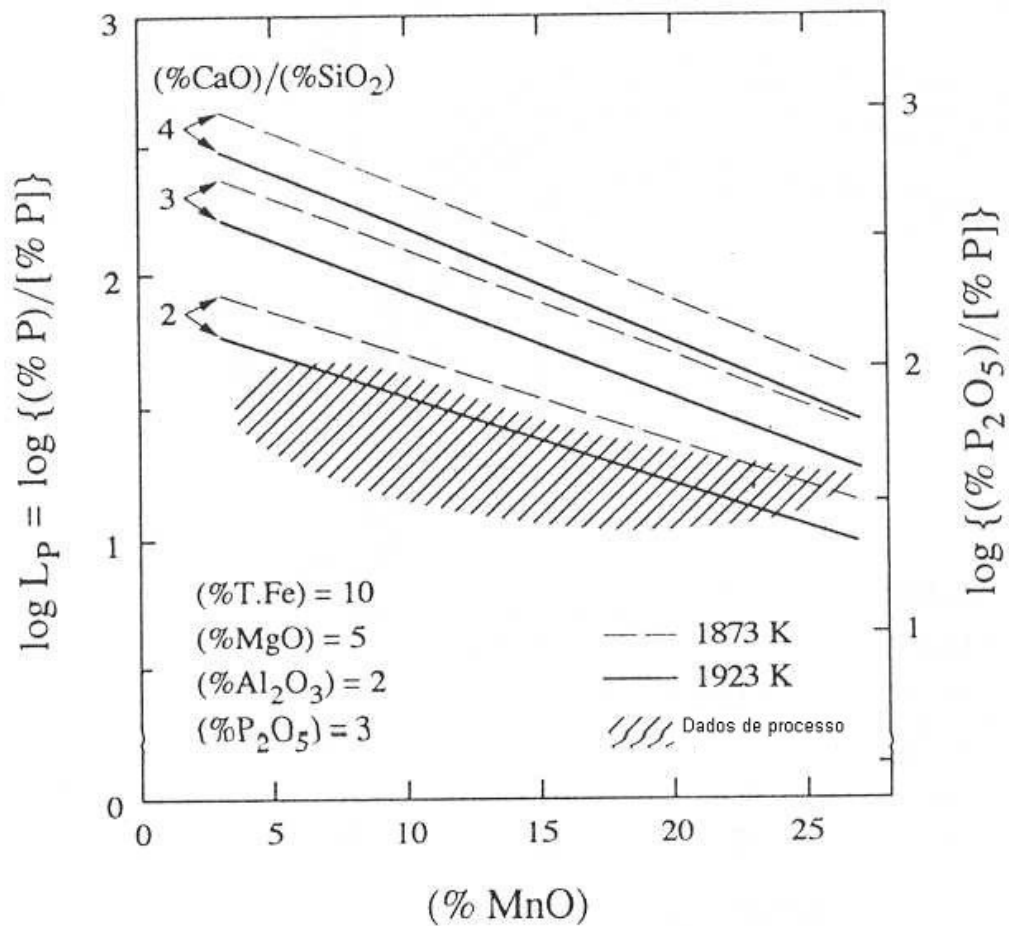


Figura 3.12 – Gráfico da distribuição do fósforo, L_P , em função do teor de MnO da escória para diversas basicidades CaO/SiO_2 para uma faixa de temperatura de 1873 a 1923K (Suito, 1995).

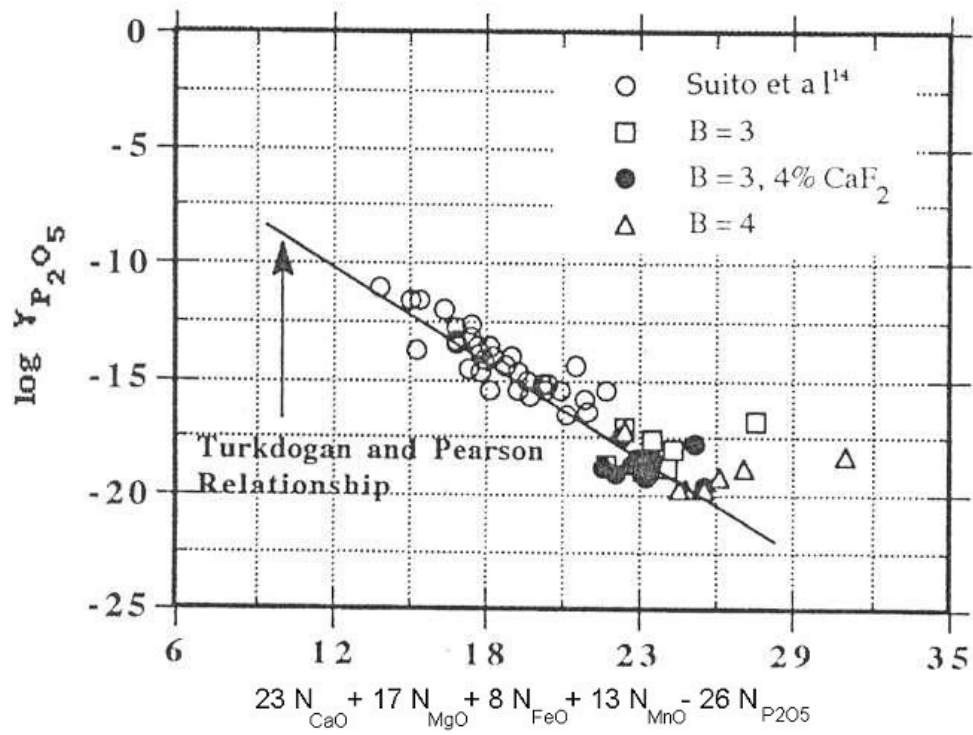


Figura 3.13 – Variação do $\log \gamma_{P_2O_5}$ em função da composição química da escória a 1600°C (Morales, 1997). N = fração molar do óxido na escória.

3.4 – Aspectos Cinéticos da Desfosforação

Além dos aspectos termodinâmicos, é interessante analisar também a cinética da desfosforação.

3.4.1 – Modelo cinético de metal/escória

Nasu et al (1999) demonstraram que a desfosforação é uma reação de primeira ordem. Desta forma, pode-se escrever que:

$$\frac{d[\%P]}{dt} = K_X \cdot A \cdot ([\%P]_b - [\%P]_e) \quad (3.23)$$

onde:

t = tempo;

K_X = constante;

A = área de contato entre metal/escória;

$[\%P]_b$ = teor de fósforo no banho;

$[\%P]_e$ = teor de fósforo no equilíbrio.

Integrando a equação (3.23), obtém-se:

$$\frac{[\%P]_b - [\%P]_e}{[\%P]_0 - [\%P]_e} = \exp(-k't) \quad (3.24)$$

onde:

k' = constante;

$[\%P]_0$ = concentração de fósforo inicial.

Este estudo (Nasu, 1999) mostra que as curvas das Figuras 3.14(a), 3.15, 3.16, 3.17 aproximam da equação exponencial (3.24), levando a confirmar que a reação da desfosforação é de primeira ordem. A Figura 3.14(b) mostra o comportamento típico da composição química da escória durante a reação de desfosforação.

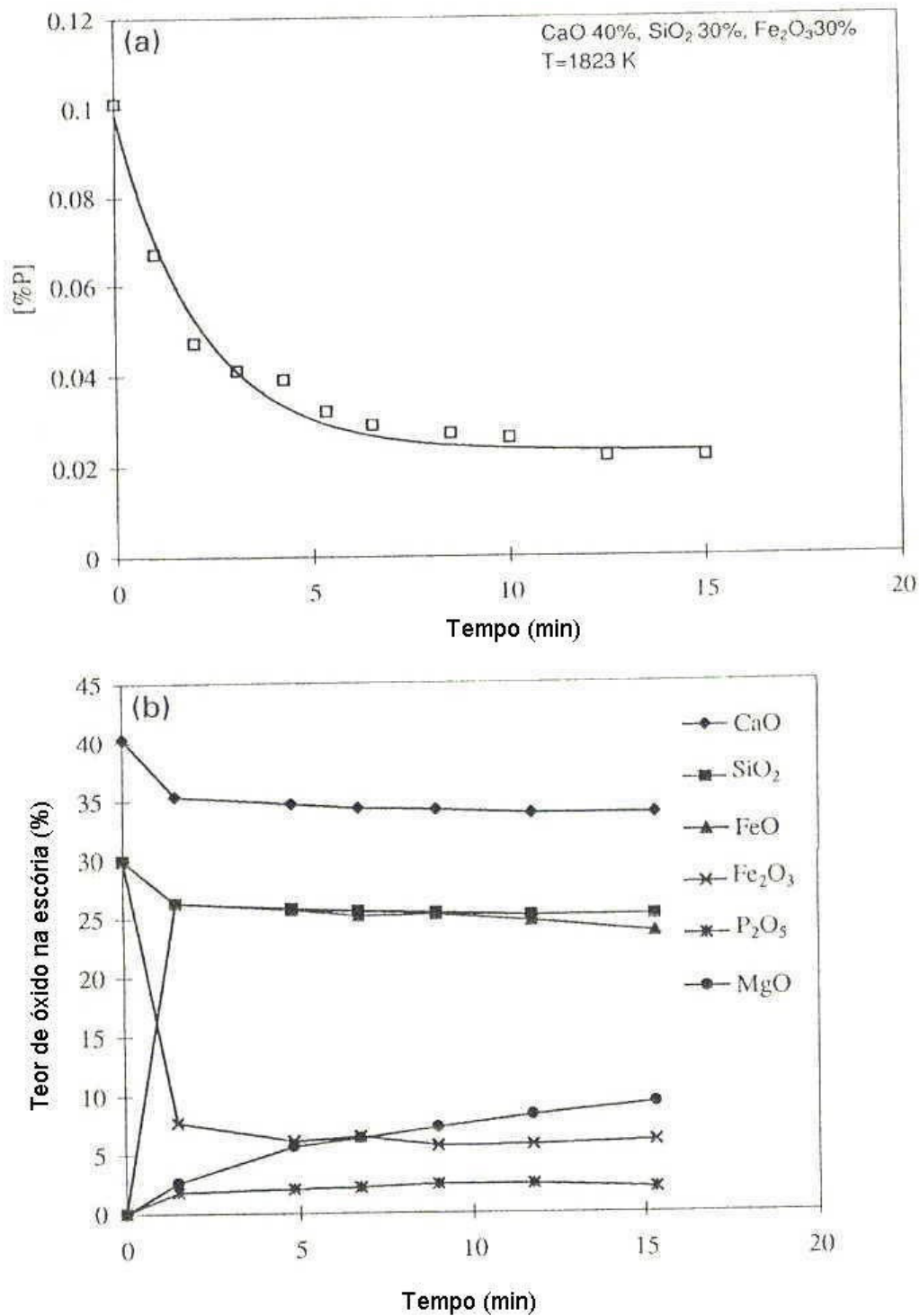


Figura 3.14 – Variação do teor de fósforo no metal (a) e da composição química da escória (b) em função do tempo de desfosforação (Nasu, 1999).

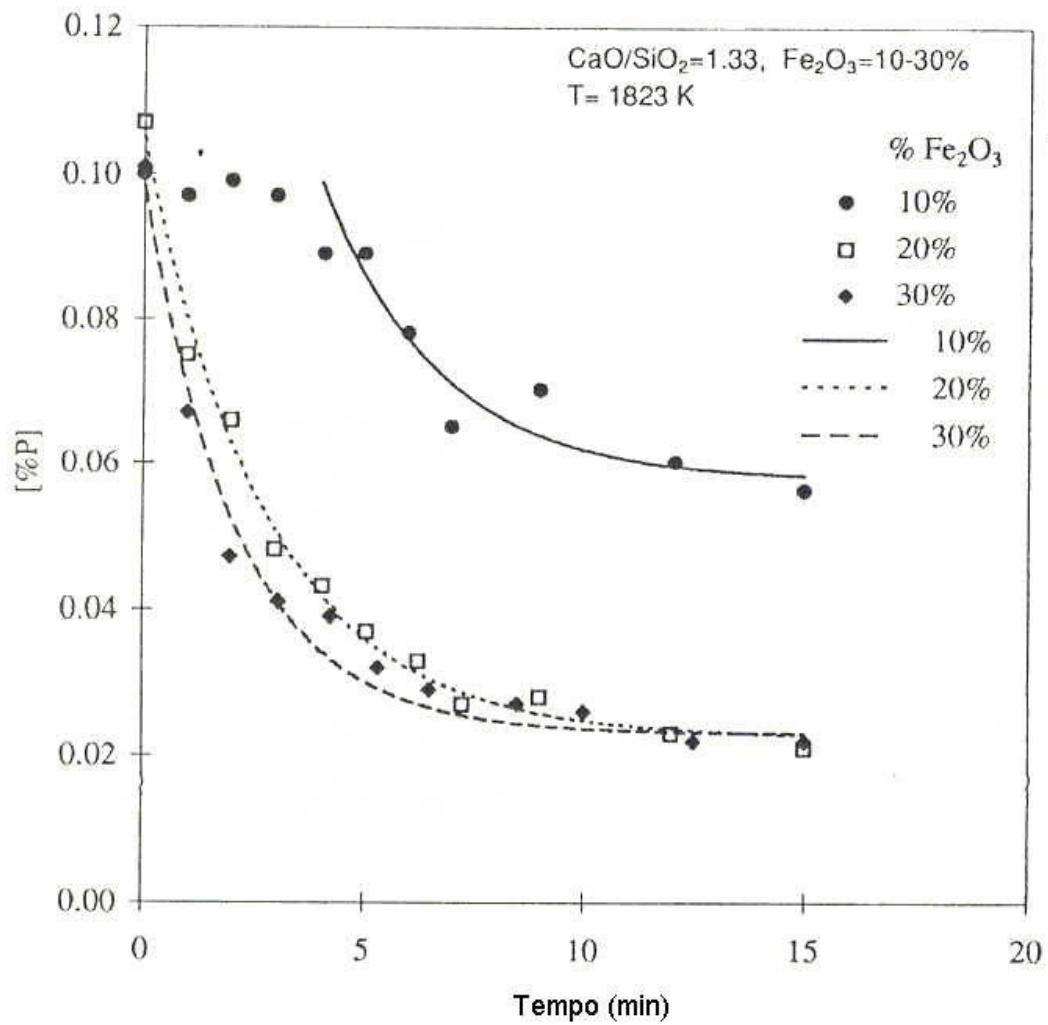


Figura 3.15 – Variação do teor de fósforo no metal em função do tempo para diversos teores iniciais de Fe₂O₃ na composição química da escória (Nasu, 1999).

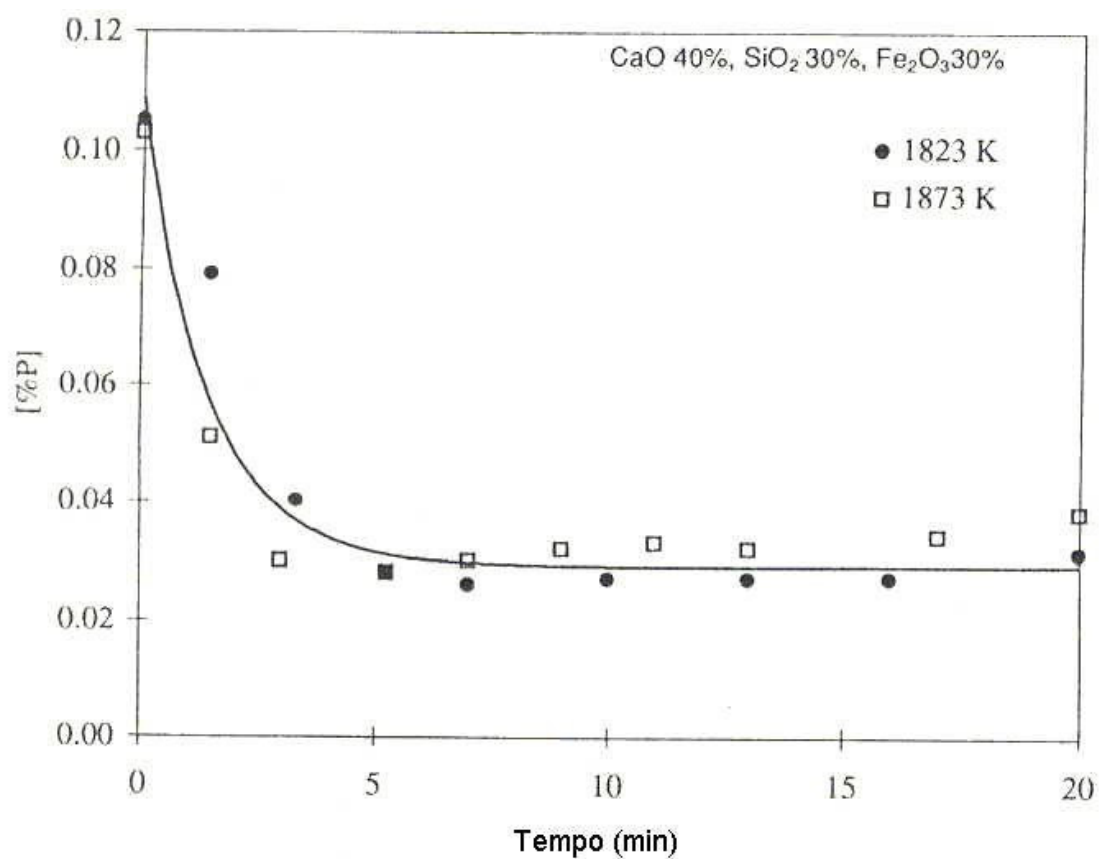


Figura 3.16 – Variação do teor de fósforo no metal ao longo do tempo para temperaturas de 1823 e 1873 K (Nasu, 1999).

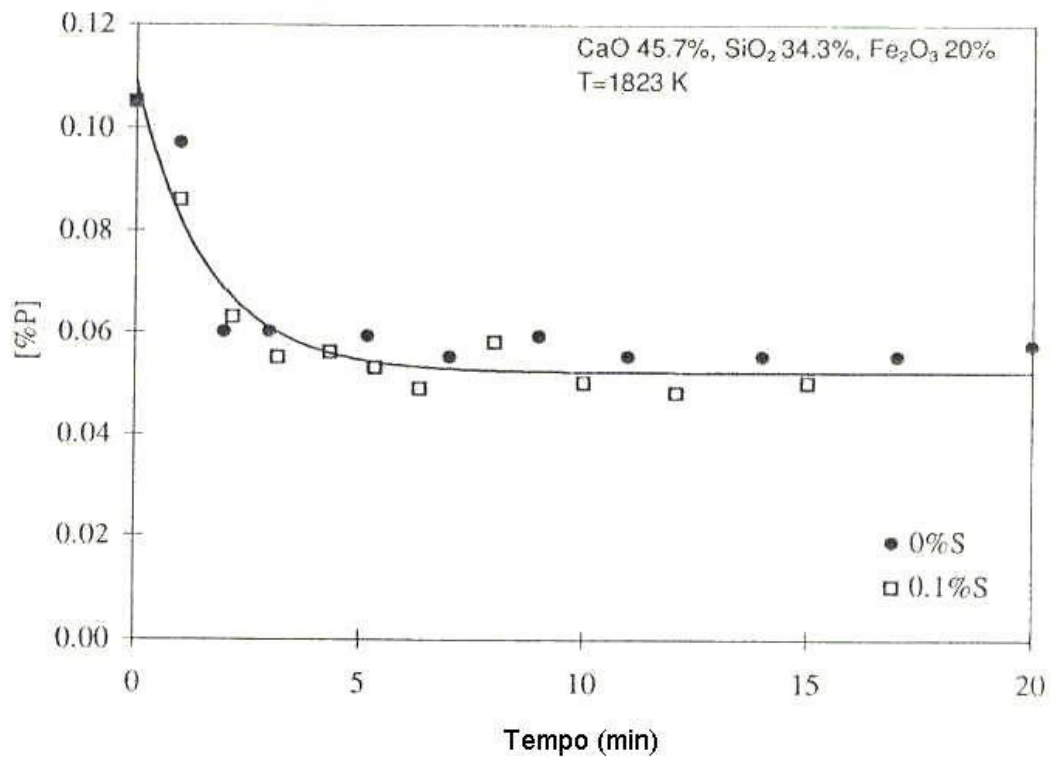


Figura 3.17 – Variação do teor de fósforo no metal ao longo do tempo para diversos teores de enxofre (Nasu, 1999).

Das Figuras 3.14, 3.15, 3.16 e 3.17, pode-se concluir que a taxa de desfosforação:

- Aumentou com o aumento de Fe_2O_3 na escória. Teor de Fe_2O_3 acima de 20% não provocou aumento significativo na taxa de desfosforação (Figura 3.15);
- Não foi afetada com o aumento da temperatura de 1823K para 1873K (Figura 3.16). Entretanto, deve-se mencionar que a reação de desfosforação é exotérmica, e, portanto, deve ser afetada negativamente pelo aumento da temperatura;
- Não foi afetada com o aumento no teor de enxofre (Figura 3.17).

Com uma baixa concentração de fósforo no metal, a sua taxa de transferência através da interface metal/escória é controlada pela transferência de massa na fase metálica (Gaye, 1982). De modo geral, o coeficiente de transferência de massa de um soluto j através da interface das bolhas da rinsagem, líquido-líquido, segue a seguinte expressão:

$$K_j = \alpha \sqrt{D_j \cdot \frac{Q}{A}} \quad (3.25)$$

onde:

D_j = coeficiente de difusão do soluto no metal;

Q = vazão total do gás através da interface;

A = área da seção transversal;

α = coeficiente experimental.

Quando a equação (3.25) é utilizada para a transferência de massa, pode-se escrever:

$$\frac{d\%P}{dt} = -\alpha \sqrt{D_j \cdot \frac{Q}{A}} \cdot \left(\frac{A}{V}\right) \cdot (\%P - \%P_{eq}) \quad (3.26)$$

onde:

$\%P$ = teor de fósforo no metal no tempo t ;

$\%P_{eq}$ = teor de fósforo no equilíbrio entre a interface metal/escória;

Q = vazão total do gás através da interface ($\text{m}^3/\text{min.ton}$);

A = área da seção transversal do Convertedor (m^2);

V = volume do metal (m^3);

α = coeficiente experimental determinado para cada Convertedor.

Pode-se observar por intermédio da equação (3.26) que:

- Quanto maior o valor de α maior será a taxa da desfosforação;
- Quanto maior o valor da vazão do gás através da interface metal e escória (Q/A) maior será a taxa da desfosforação;
- Quanto maior a relação entre a área da seção transversal do Convertedor pelo volume do metal (A/V) maior será a taxa da desfosforação.

No próximo item será apresentada a metodologia adotada no desenvolvimento do modelo de previsão de fósforo para o Convertedor LD da V&M do Brasil, levando em consideração as seguintes conclusões obtidas na revisão bibliográfica deste trabalho:

- Os dados termodinâmicos disponíveis para a determinação das atividades dos óxidos nas escórias são limitados. Desta forma, é comum aproximar a atividade do óxido na escória utilizando a concentração em massa. O uso de equação correlacionando a distribuição do fósforo entre o metal e a escória em função das variáveis do processo é possível e viável para prever o teor de fósforo;
- Foi observado, com base nos estudos cinéticos relacionados com a desfosforação, que o teor de óxido de ferro na escória, a vazão do gás através da interface metal/escória (Q/A) e a área da seção transversal do Convertedor LD pelo volume de metal (A/V) influenciam diretamente a taxa de desfosforação.

4 – METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido em quatro etapas, listadas a seguir:

- Escolha da variável resposta;
- Desenvolvimento do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória utilizando uma ferramenta estatística para realizar o processamento dos dados e o levantamento da correlação de partição de fósforo;
- Desenvolvimento do modelo de previsão de fósforo utilizando o modelo termoquímico para determinação das variáveis explicativas;
- Análise dos resultados.

Neste item, foram apresentadas inicialmente as principais características do processo Convertedor LD da V&M do Brasil e a metodologia que foi adotada no desenvolvimento das quatro etapas do trabalho.

4.1 – Convertedor LD da V&M do Brasil

O processo LD da V&M do Brasil utiliza como carga metálica o ferro-gusa produzido pelos dois Altos-Fornos a carvão vegetal e sucata sólida proveniente da fábrica de tubos e da aciaria da V&M do Brasil. Após realizar o carregamento do forno com a carga metálica, ocorre o sopro de oxigênio por intermédio de uma lança refrigerada a água e os fumos gerados no processo são captados por uma torre refrigerada a água, sendo os fumos separados utilizando o processo da Baumco. Este processo utiliza água industrial para a lavagem inicial dos fumos e um venturi para separar sólidos, líquidos e gases. Como existe um espaço entre o início da torre de captação de fumos e a boca do Convertedor LD, os gases gerados são constituídos principalmente de dióxido de carbono. Os refratários de trabalho do forno são constituídos basicamente de magnésia-carbono, incluindo os refratários do sistema de sopro submerso, que é responsável pela agitação do banho metálico utilizando o gás inerte nitrogênio ou argônio. Na Tabela IV.1 observam-se outros dados técnicos adicionais do processo LD da V&M do Brasil.

Tabela IV.1 – Principais características do processo LD da V&M do Brasil.

CARACTERÍSTICAS								
Dados Gerais								
Início de operação					Ano de 1978			
Capacidade anual de produção (t aço)					650.000			
Peso médio da corrida (t aço)					74,5			
Volume útil (m ³)					59,2			
Tap-to-tap médio (min)					42			
SISTEMA DE INJEÇÃO DE OXIGÊNIO								
Vazão média de oxigênio (Nm ³ /min)					200			
Tempo médio de sopro (min)					18,5			
Número de furos no bico de cobre					3			
SISTEMA DO SOPRO SUBMERSO								
Número de ventaneiras					4			
Pressão de trabalho (bar)					4,5			
Vazão média total (Nm ³ /min)					2,5			
Tipo do gás de injeção					Argônio ou Nitrogênio			
QUALIDADES DE AÇO PRODUZIDAS								
Teor médio do carbono de fim de sopro (%)					0,04			
Teor médio de oxigênio dissolvido no aço no fim de sopro (ppm)					650			
Temperatura média de fim de sopro (°C)					1650			
Análise química objetivada:								
	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Mo	%Ni	%Cu
Min	0,04	0,00	0,25	-	-	-	-	-
Máx	1,00	0,64	2,23	0,030	0,020	0,95	2,00	0,35

4.2 – Escolha da Variável Resposta

Em vista da dificuldade de se utilizar as equações (3.5) e (3.22), tanto pela falta de dados termodinâmicos suficientemente precisos quanto pela limitação das previsões baseadas no equilíbrio termodinâmico, tem sido desenvolvida uma série de modelos matemáticos cuja finalidade é obter uma equação que permita calcular o teor de fósforo do aço em condições físico-químicas definidas (Kumar, 2004).

A fundamentação destes modelos se baseia na termodinâmica (ver Anexo 1), mas as equações são normalmente obtidas a partir de estudo de dados experimentais. Apresenta-se no Anexo 1 o desenvolvimento de um modelo a partir da seguinte equação (Healy, 1970):



De acordo com o desenvolvimento apresentado no Anexo 1, verifica-se que o tipo do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória pode ser representado pela seguinte equação:

$$\text{Log} \left(\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P] \cdot (\%Fe_l)^{5/2}} \right) = \frac{A}{T} + B \cdot \%CaO + C \quad (4.2)$$

Desta forma, a variável resposta escolhida para o desenvolvimento do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória foi o lado esquerdo da equação (4.2).

4.3 – Desenvolvimento do Modelo de Distribuição de Fósforo entre Metal e Escória

A partição de fósforo entre metal e escória foi avaliada por meio de regressão linear múltipla, utilizando um software estatístico comercial (Minitab). O modelo de regressão linear múltipla foi do tipo:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_kx_k + \varepsilon; \quad (4.3)$$

em que:

B_0, B_1, \dots, B_k são constantes desconhecidas;

ε é o erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado y e o valor estimado pela equação $y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_kx_k$.

A construção do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória, propriamente dito, seguiu a seguinte estratégia (Werkema, 1996):

- Coleta e preparo dos dados;
- Redução do número de variáveis explicativas;
- Refinamento e seleção do modelo;
- Validação do modelo.

4.3.1 – Coleta e preparo dos dados

A coleta de dados das variáveis do processo que influenciam a desfosforação tem como base as informações contidas na revisão bibliográfica. Dentre elas, podem ser citadas:

- Temperatura de fim de sopro, T;
- Análise química do aço:
 - Teor de fósforo no aço, %P;
- Análise química da escória:
 - Teor de óxido de cálcio, %CaO;
 - Teor de monóxido de ferro, %FeO;
 - Teor de dióxido de silício, %SiO₂;
 - Teor de pentóxido de fósforo, %P₂O₅;
 - Teor de óxido de magnésio, %MgO;
 - Teor de óxido de manganês, %MnO;
 - Teor de óxido de alumínio, %Al₂O₃.

Para o preparo dos dados obtidos, verificou-se a existência de algum erro grosseiro ou alguma observação extrema ocorrida durante a coleta. Esse erro que, em valor absoluto, fosse maior que os demais valores foi considerado como um ponto extremo ou também conhecido como “outlier”. Utilizou-se o gráfico de “box-plot” para identificar e para eliminar essas observações extremas. Foi feita a análise de multicolinearidade entre as variáveis explicativas, verificando a existência de correlação significativa entre as variáveis explicativas (Werkema, 1996).

4.3.2 – Redução do número de variáveis explicativas

O procedimento de seleção de variáveis incluiu dois objetivos conflitantes que são a maximização do volume de informação contido no modelo, levando a tendência de inclusão de um maior número de variáveis explicativas no modelo, e a minimização do custo associado à coleta de dados, reduzindo o número de variáveis explicativas. Mas além deste conflito, é vantajoso ter um menor número de variáveis explicativas porque a variância do valor estimado y aumenta com o acréscimo do número destas variáveis, comprometendo a qualidade do modelo (Werkema, 1996). Com base nisso, foi utilizado o método “stepwise”, apropriado para grande número de variáveis explicativas, visando a redução do número de variáveis explicativas no modelo.

4.3.3 – Refinamento e seleção do modelo

Após ter sido realizada a redução do número de variáveis explicativas, obteve-se a equação do modelo de regressão que sofreu as seguintes análises:

- Valor de p da equação de regressão:
 - Esta análise mostrou quanto da variação na variável explicativa é explicada pela variável resposta.
- Coeficiente de determinação (R^2 e R^2_{adj}):
 - O coeficiente de determinação forneceu uma medida do quanto a variação na variável resposta está sendo explicada pelas variáveis explicativas.

- Análise de variância dos coeficientes da equação:
 - Utilizou-se o valor de p para certificar-se que os coeficientes da equação de regressão foram realmente significativos.
- Análise dos resíduos (diferença entre o valor observado e o valor predito pelo modelo):
 - Gráfico de normalidade dos resíduos, cuja finalidade foi checar se os dados estavam normalmente distribuídos;
 - Histograma de resíduos: teve a finalidade de verificar a presença de normalidade nos dados, a confirmação de “outliers” e a configuração do gráfico sinalizando a presença de pico;
 - Resíduos contra valores ajustados: verificou a configuração dos dados distribuídos ao redor do resíduo zero sem apresentar nenhuma configuração especial;
 - Resíduos contra ordem de coleta: verificou a configuração dos dados distribuídos ao redor do resíduo zero sem apresentar nenhuma configuração especial de acordo com a ordem de coleta das amostras;
 - Resíduos contra variáveis explicativas: verificou a configuração dos dados distribuídos ao redor do resíduo zero para cada variável explicativa sem apresentar nenhuma configuração especial.

Após a realização desta análise, pode-se selecionar o melhor modelo de regressão para os dados coletados.

4.3.4 – Validação do modelo

Foi realizada nova coleta de dados para que fosse validado o modelo anteriormente selecionado. Foi utilizada a análise do valor de p para os novos coeficientes, validando o modelo escolhido.

4.4 – Desenvolvimento do Modelo de Previsão de Fósforo

Para o modelo de previsão de fósforo utilizando o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória, foi necessário determinar todas as variáveis explicativas do modelo de partição. Essa determinação foi baseada no modelo termodinâmico, como pode ser observado na Figura 4.1:

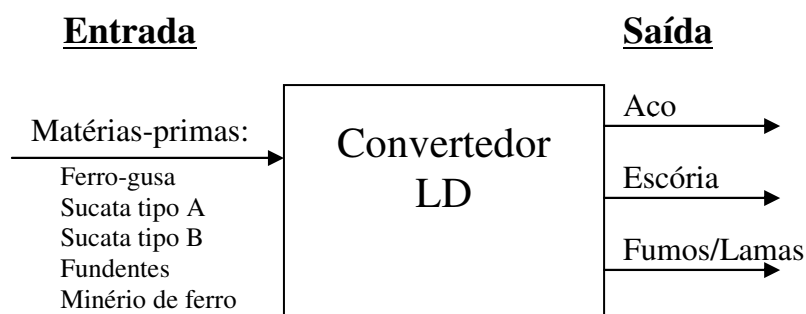


Figura 4.1 – Esquema para determinação das variáveis explicativas do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória.

Encontra-se no Anexo 2 o desenvolvimento do modelo termodinâmico para cálculo de todas as variáveis explicativas do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória.

De acordo com o Anexo 2, foram coletadas todas as amostras necessárias para a confecção do modelo termoquímico, determinando todas as variáveis explicativas necessárias para a predição do teor de fósforo. O desenvolvimento do modelo de previsão do teor de fósforo no fim de sopro encontra-se no Anexo 3.

4.5 – Análise dos Resultados

Com os resultados de predição do modelo, foi realizada a comparação dos dados preditos e observados, de acordo com o intervalo de confiança descrito no modelo de regressão. Foram analisados os efeitos de cada variável explicativa e foram discutidos os resultados e as dificuldades dos modelos de previsão.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Modelos de Regressão Linear Múltipla para a Distribuição do Fósforo entre Metal e Escória

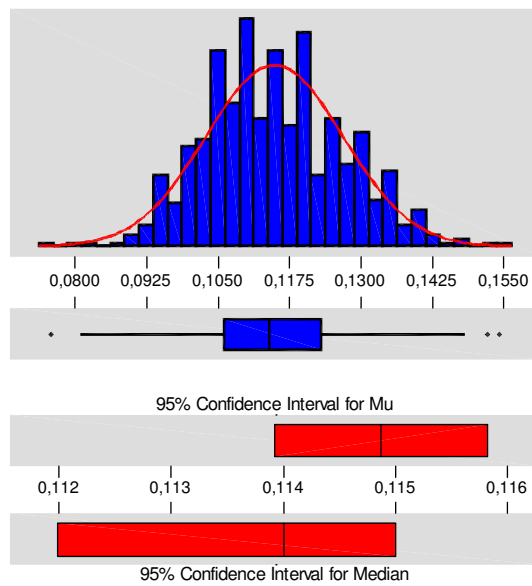
5.1.1 – Coleta e preparo dos dados

Os dados coletados foram divididos em três lotes, de acordo com o detalhamento abaixo:

- O primeiro lote de dados foi constituído de 619 amostras contendo as informações necessárias para construção do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória, como descrito na metodologia. Cada amostra representa uma corrida produzida no Convertedor LD;
- O segundo lote de dados foi constituído de 705 amostras contendo as informações necessárias para a validação do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória e do modelo de previsão do teor de fósforo no aço, com base nas informações das variáveis explicativas que foram amostradas durante a corrida;
- O terceiro lote de dados foi constituído de 9 amostras e foi utilizado para validar o modelo termodinâmico de previsão das variáveis explicativas do modelo de partição. O reduzido número de amostras neste terceiro lote foi pelo motivo da dificuldade de pesar a escória do processo, já que a rotineira coleta desta informação implica na interrupção do processo produtivo.

Com base nos gráficos de “box-plots” para o primeiro lote de amostra, foram eliminadas 3 corridas que apresentaram “outliers”, visando a eliminação de erros grosseiros que comprometeriam a qualidade do modelo, totalizando 616 corridas válidas. Nas Figuras 5.1 e 5.2 observam-se as distribuições das composições químicas do ferro-gusa (teor de fósforo e teor de silício) e do aço (teor de fósforo e teor de carbono). Nas Figuras 5.3 a 5.6 verificam-se as distribuições das variáveis explicativas propostas na metodologia do trabalho.

Estatística Descritiva



Variável: P(gusa)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 1,446
P-Value: 0,001

Mean 0,114869
StDev 0,012017
Variance 1,44E-04
Skewness 0,220547
Kurtosis -9,8E-02
N 616

Minimum 0,076000
1st Quartile 0,106000
Median 0,114000
3rd Quartile 0,123000
Maximum 0,154000

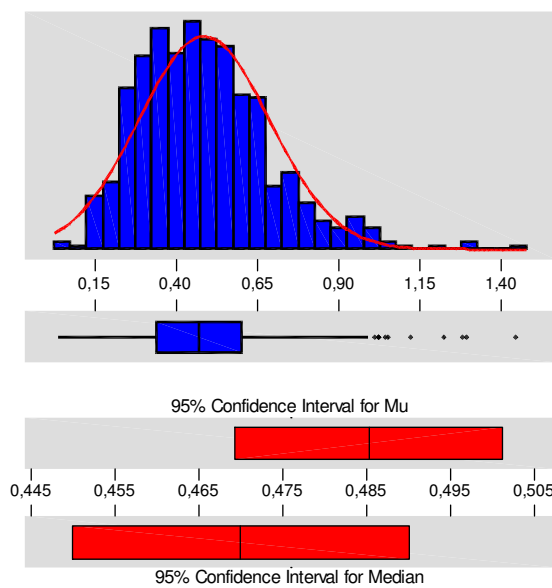
95% Confidence Interval for Mu
0,113918 0,115819

95% Confidence Interval for Sigma
0,011381 0,012728

95% Confidence Interval for Median
0,112000 0,115000

(a)

Estatística Descritiva



Variável: Si(gusa)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 4,215
P-Value: 0,000

Mean 0,485292
StDev 0,201627
Variance 4,07E-02
Skewness 0,864291
Kurtosis 1,40720
N 616

Minimum 0,04000
1st Quartile 0,34000
Median 0,47000
3rd Quartile 0,60000
Maximum 1,44000

95% Confidence Interval for Mu
0,46934 0,50125

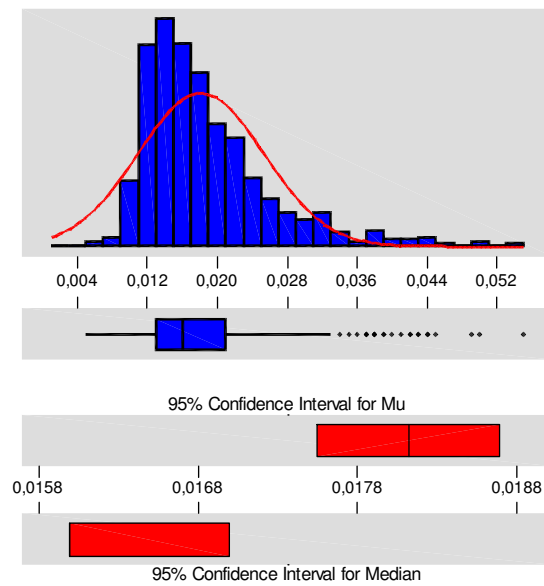
95% Confidence Interval for Sigma
0,19096 0,21356

95% Confidence Interval for Median
0,45000 0,49000

(b)

Figura 5.1 – Distribuição da composição química do ferro-gusa: teor de fósforo (a) e teor de silício (b).

Estatística Descritiva



Variável: P(aço)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 20,616
P-Value: 0,000

Mean 1,81E-02
StDev 7,21E-03
Variance 5,20E-05
Skewness 1,59034
Kurtosis 3,29905
N 616

Minimum 5,00E-03
1st Quartile 1,30E-02
Median 1,60E-02
3rd Quartile 2,10E-02
Maximum 5,50E-02

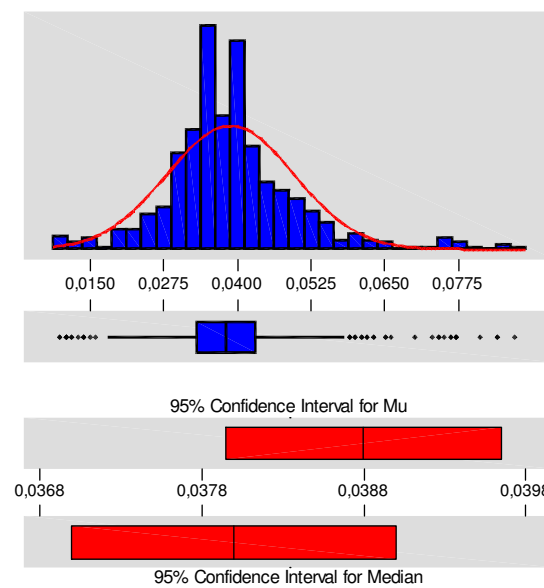
95% Confidence Interval for Mu
1,75E-02 1,87E-02

95% Confidence Interval for Sigma
6,83E-03 7,64E-03

95% Confidence Interval for Median
1,60E-02 1,70E-02

(a)

Estatística Descritiva



Variável: C(aço)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 10,618
P-Value: 0,000

Mean 3,88E-02
StDev 1,08E-02
Variance 1,16E-04
Skewness 0,925429
Kurtosis 3,16869
N 616

Minimum 1,00E-02
1st Quartile 3,30E-02
Median 3,80E-02
3rd Quartile 4,30E-02
Maximum 8,70E-02

95% Confidence Interval for Mu
3,79E-02 3,97E-02

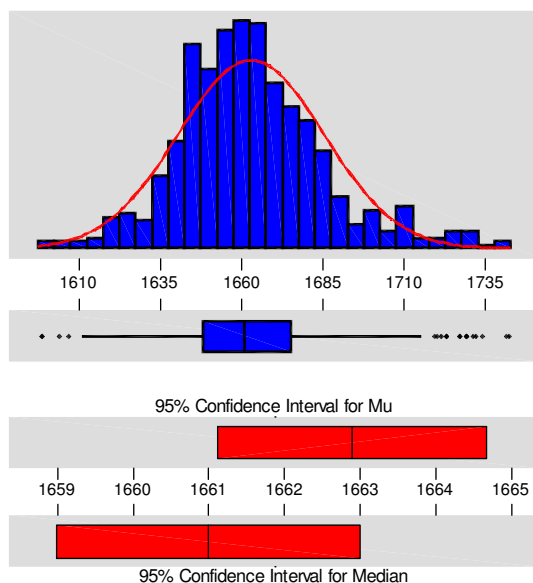
95% Confidence Interval for Sigma
1,02E-02 1,14E-02

95% Confidence Interval for Median
3,70E-02 3,90E-02

(b)

Figura 5.2 – Distribuição da composição química no aço: teor de fósforo (a) e teor de carbono (b).

Estatística Descritiva



Variável: T (oC)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 4,526
P-Value: 0,000

Mean 1662,89
StDev 22,44
Variance 503,611
Skewness 0,568770
Kurtosis 1,05445
N 616

Minimum 1599,00
1st Quartile 1648,00
Median 1661,00
3rd Quartile 1675,00
Maximum 1742,00

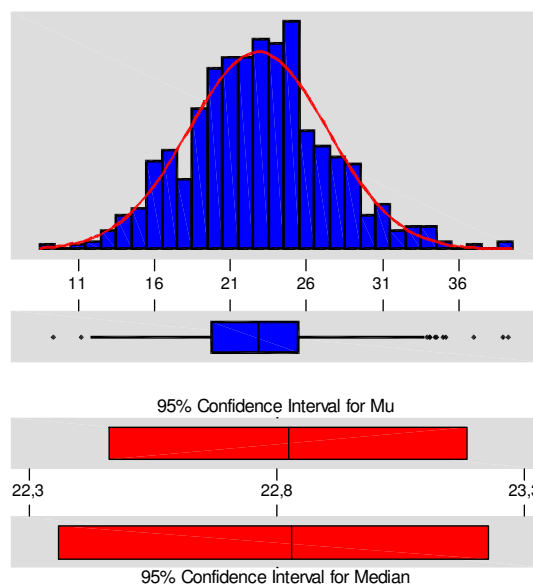
95% Confidence Interval for Mu
1661,12 1664,67

95% Confidence Interval for Sigma
21,25 23,77

95% Confidence Interval for Median
1659,00 1663,00

(a)

Estatística Descritiva



Variável: (Fet)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 0,742
P-Value: 0,053

Mean 22,8223
StDev 4,5588
Variance 20,7825
Skewness 0,251123
Kurtosis 0,343232
N 616

Minimum 9,3977
1st Quartile 19,8040
Median 22,8297
3rd Quartile 25,4357
Maximum 39,2155

95% Confidence Interval for Mu
22,4616 23,1830

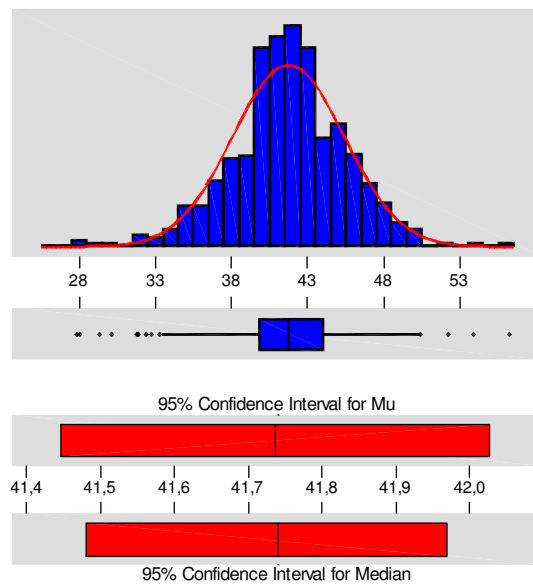
95% Confidence Interval for Sigma
4,3176 4,8287

95% Confidence Interval for Median
22,3614 23,2261

(b)

Figura 5.3 – Distribuição da temperatura de fim de sopro em °C (a) e do teor de ferro total na escória do LD (b).

Estatística Descritiva



Variável: CaO

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 1,682
P-Value: 0,000

Mean 41,7365
StDev 3,6697
Variance 13,4670
Skewness -2,0E-01
Kurtosis 1,01057
N 616

Minimum 27,9100
1st Quartile 39,8025
Median 41,7400
3rd Quartile 44,0325
Maximum 56,2400

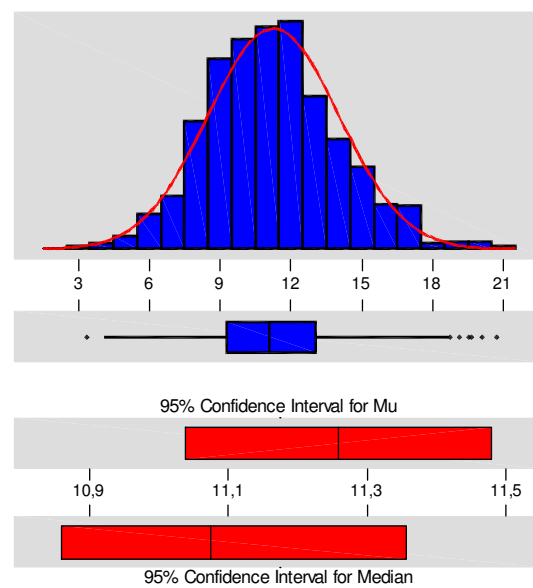
95% Confidence Interval for Mu
41,4461 42,0268

95% Confidence Interval for Sigma
3,4756 3,8870

95% Confidence Interval for Median
41,4819 41,9681

(a)

Estatística Descritiva



Variável: SiO2

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 1,139
P-Value: 0,006

Mean 11,2585
StDev 2,7786
Variance 7,72078
Skewness 0,323811
Kurtosis 0,208683
N 616

Minimum 3,3800
1st Quartile 9,2625
Median 11,0750
3rd Quartile 13,0425
Maximum 20,7000

95% Confidence Interval for Mu
11,0387 11,4784

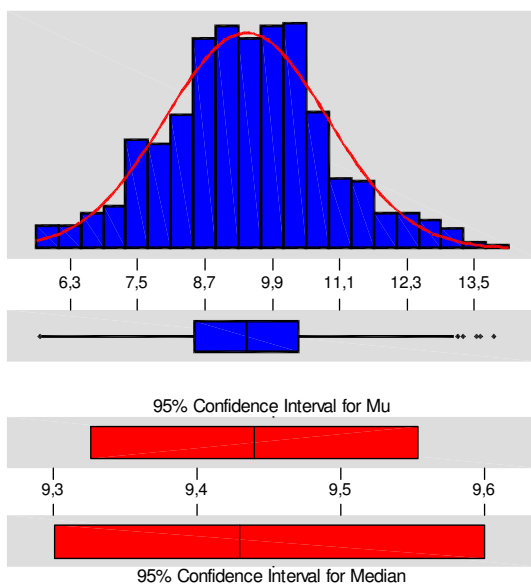
95% Confidence Interval for Sigma
2,6317 2,9431

95% Confidence Interval for Median
10,8619 11,3562

(b)

Figura 5.4 – Distribuição do teor de CaO na escória (a) e do teor de SiO₂ na escória (b).

Estatística Descritiva



Variável: MgO

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 0,708
P-Value: 0,064

Mean 9,43977
StDev 1,44117
Variance 2,07698
Skewness 0,141584
Kurtosis 0,144255
N 616

Minimum 5,7700
1st Quartile 8,5275
Median 9,4300
3rd Quartile 10,3650
Maximum 13,8300

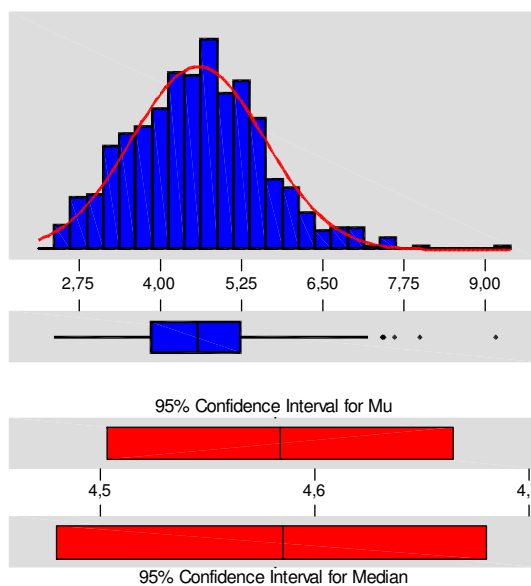
95% Confidence Interval for Mu
9,3257 9,5538

95% Confidence Interval for Sigma
1,3649 1,5265

95% Confidence Interval for Median
9,3019 9,6000

(a)

Estatística Descritiva



Variável: MnO

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 0,694
P-Value: 0,070

Mean 4,58375
StDev 1,02105
Variance 1,04254
Skewness 0,374131
Kurtosis 0,452450
N 616

Minimum 2,38000
1st Quartile 3,87000
Median 4,58500
3rd Quartile 5,23000
Maximum 9,14000

95% Confidence Interval for Mu
4,50296 4,66454

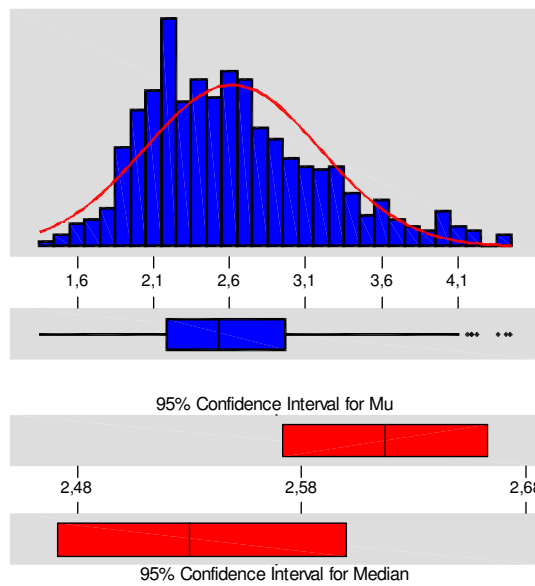
95% Confidence Interval for Sigma
0,96704 1,08150

95% Confidence Interval for Median
4,48000 4,68000

(b)

Figura 5.5 – Distribuição do teor de MgO na escória (a) e do teor de MnO na escória (b).

Estatística Descritiva



Variável: P2O5

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 6,292
P-Value: 0,000

Mean 2,61716
StDev 0,57526
Variance 0,330929
Skewness 0,693404
Kurtosis 0,170201
N 616

Minimum 1,35000
1st Quartile 2,19000
Median 2,53000
3rd Quartile 2,96750
Maximum 4,44000

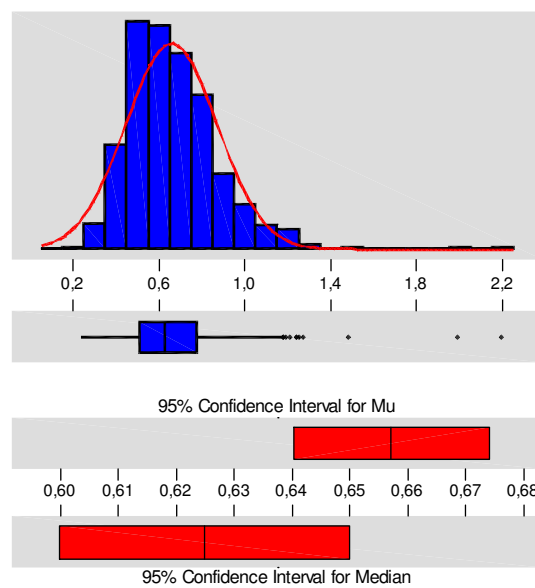
95% Confidence Interval for Mu
2,57164 2,66268

95% Confidence Interval for Sigma
0,54484 0,60932

95% Confidence Interval for Median
2,47189 2,60000

(a)

Estatística Descritiva



Variável: Al2O3

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 6,459
P-Value: 0,000

Mean 0,657192
StDev 0,213664
Variance 4,57E-02
Skewness 1,51731
Kurtosis 6,35436
N 616

Minimum 0,24000
1st Quartile 0,51000
Median 0,62500
3rd Quartile 0,77750
Maximum 2,19000

95% Confidence Interval for Mu
0,64029 0,67410

95% Confidence Interval for Sigma
0,20236 0,22631

95% Confidence Interval for Median
0,60000 0,65000

(b)

Figura 5.6 – Distribuição do teor de P_2O_5 na escória (a) e do teor de Al_2O_3 na escória (b).

Na Figura 5.1(a) e (b) observa-se que as médias dos teores de fósforo e de silício no ferro-gusa são, respectivamente, 0,115% e 0,49%. Pode-se observar também que o desvio padrão para o teor de silício no ferro-gusa é significativamente superior ao do teor de fósforo. Na Figura 5.2(a) e (b) observa-se que as médias dos teores de fósforo e de carbono no aço líquido são, respectivamente, 0,018% e 0,04%. Como mostrado na Figura 5.3(a), a temperatura média de fim de sopro foi de 1663°C, com um desvio padrão de 22°C. Já nas Figuras 5.3(b) a 5.6 são apresentadas as médias das composições químicas da escória. Deve-se destacar que, apesar da significativa variação do teor de silício no ferro-gusa apresentada na Figura 5.1(b), não se observa uma mesma variação para o teor de sílica da escória (Figura 5.4(b)).

Na Tabela V.1 pode-se observar a análise de multicolinearidade feita para as variáveis explicativas, com a finalidade de verificar a existência de alguma correlação significativa entre elas. Para isto, adotou-se arbitrariamente que os valores do coeficiente de correlação (r) superior a 0,3 foram considerados significativos. Diante disto, pode-se observar que as variáveis P_2O_5 , SiO_2 , MnO e Al_2O_3 possuem correlação significativa, sendo o valor de “ r ” maior que 0,3. Isso significa que as variáveis explicativas, P_2O_5 , SiO_2 , MnO e Al_2O_3 , podem diminuir a precisão da variável resposta e afetar de forma adversa a aplicabilidade do modelo ajustado aos dados, uma vez que estão fortemente correlacionadas.

5.1.2 – Redução do número de variáveis explicativas

Na Tabela V.2 verifica-se o resultado do método estatístico “stepwise”, apropriado para redução do número de variáveis explicativas quando o número de variáveis explicativas for grande. Foi constatado, por intermédio dos resultados do valor de t e do valor de p , que não houve a necessidade de eliminar nenhuma variável explicativa já que os resultados não apresentaram correlações significativas. Foi observado que a ordem de importância das variáveis explicativas para o modelo de partição é: %CaO, temperatura (K), %MgO.

5.1.3 – Refinamento e seleção do modelo

A Tabela V.3 fornece a análise de regressão completa para o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória. Observa-se, por intermédio do valor de p , que o modelo que mais se adapta aos dados é aquele que possui três variáveis explicativas, sendo elas: %CaO, temperatura (K) e %MgO. Com base nos baixos valores dos coeficientes de determinação, R^2 e R^2_{adj} respectivamente 58,8% e 58,6%, verificou-se a necessidade de inclusão de outras variáveis explicativas. Para a análise de variância, pode-se verificar que o valor de p é zero, significando que os coeficientes da equação de regressão são realmente significativos. Desta maneira, foram consideradas as variáveis explicativas, %MnO e %P₂O₅ no modelo de partição e verificou-se a influência destas novas variáveis explicativas no modelo de previsão de fósforo, apesar da existência da multicolinearidade nestas variáveis. Os novos resultados para os coeficientes de determinação (R^2 e R^2_{adj}) foram, respectivamente, 71,9% e 71,7%.

Tabela V.1 – Análise de Multicolinearidade entre as Variáveis Explicativas Propostas para o Modelo de Partição contendo os coeficientes de correlação (r) e nível de significância (p).

		CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	1/T	MgO	MnO
P ₂ O ₅	r	0,414					
	p	0,000					
SiO ₂	r	0,387	0,236				
	p	0,000	0,000				
1/T	r	-0,062	0,003	0,031			
	p	0,123	0,948	0,439			
MgO	r	-0,018	0,142	-0,264	-0,104		
	p	0,662	0,000	0,000	0,010		
MnO	r	-0,180	0,159	0,336	0,081	-0,254	
	p	0,000	0,000	0,000	0,043	0,000	
Al ₂ O ₃	r	0,032	0,082	0,378	0,062	-0,101	0,180
	p	0,427	0,041	0,000	0,122	0,012	0,000

Tabela V.2 – Método estatístico “stepwise” para redução do número de variáveis explicativas no modelo de regressão.

	1	2	3
Constante	-3,720	-9,702	-10,022
CaO	0,0519	0,0530	0,0532
T-valor	25,58	28,08	28,31
P-valor	0,000	0,000	0,000
1/T		11485	11840
T-valor		9,86	10,17
P-valor		0,000	0,000
MgO			0,0139
T-valor			2,89
P-valor			0,000
S	0,185	0,172	0,171
R ²	51,60	58,23	58,79
R ² adj	51,52	58,09	58,59
Cp	106,8	10,4	4,0

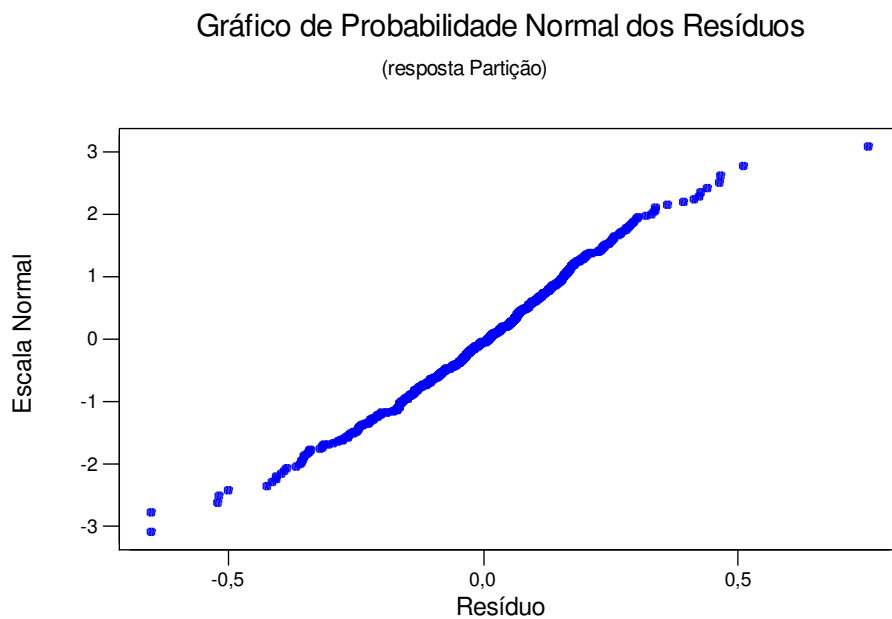
Tabela V.3 – Análise de regressão linear múltipla para o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória.

Equação da regressão					
Log (P)/[P].[Fet] ^{5/2} = - 10,0 + 0,0532 CaO + 11840 1/T(K) + 0,0139 MgO					
Preditor	Coeficiente	Erro Padrão dos Coef.	T-valor	P-valor	
Constante	-10,0222	0,618	-16,22	0,000	
CaO	0,053169	0,001878	28,31	0,000	
1/T	11840	1164	10,17	0,000	
MgO	0,013889	0,0048	2,89	0,004	
S	0,1706				
R ²	58,8%				
R ² adj	58,6%				
Análise de Variância					
Fontes	G L	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F-Valor	P-Valor
Regressão	3	25,3977	8,4659	291,01	0,000
Erro residual	612	17,8038	0,0291		
Total	615	43,2015			
	G L	S Soma dos Quadrados			
CaO	1	22,2904			
1/T	1	2,8637			
MgO	1	0,2436			

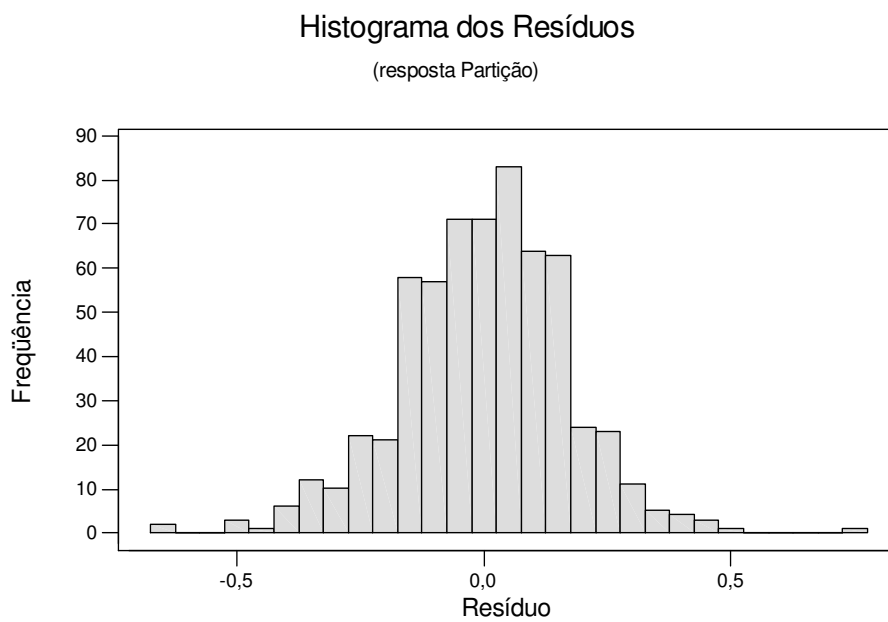
Os resultados para os modelos de partição com a inclusão das variáveis %MnO e %P₂O₅ foram considerados somente para a previsão do teor de fósforo no aço, objetivando avaliar a influência da inclusão destas variáveis explicativas no modelo de partição na previsão de fósforo no aço, já que as mesmas apresentaram fortes correlações lineares no teste de multicolinearidade.

Foi feita em seguida a análise dos resíduos, visando certificar que o modelo apresentado era significativamente adequado. As Figuras 5.7(a) e 5.7(b) apresentam os gráficos de normalidade dos resíduos e histograma de resíduos. Observa-se na Figura 5.7(a) uma situação satisfatória onde os pontos estão localizados, aproximadamente, ao longo de uma reta, o que indica que a suposição de normalidade pode ser considerada válida. Na Figura 5.7(b), verifica-se novamente que os resíduos estão normalmente distribuídos com média centrada no zero, não havendo a formação de mais picos, confirmando que os resíduos seguem a normalidade.

A Figura 5.8 apresenta os gráficos de resíduos contra valores ajustados e resíduos contra ordem de coleta. No gráfico da Figura 5.8(a), observa-se que os resíduos dos valores ajustados estão distribuídos ao longo da reta correspondente ao resíduo zero, sem qualquer configuração especial e de forma aleatória. Desse modo, pode-se afirmar que o modelo segue uma linearidade da equação de regressão, possui variância constante e não há observações extremas. Já no gráfico da Figura 5.8(b), não são observadas quaisquer configurações especiais que indicassem uma associação dos resíduos com a ordem de coleta ou obtenção dos resultados, revelando a ausência de correlação entre os erros. A análise gráfica feita dos resíduos para cada variável explicativa indica que a configuração dos gráficos é semelhante ao resultado apresentado na Figura 5.8(a).



(a)

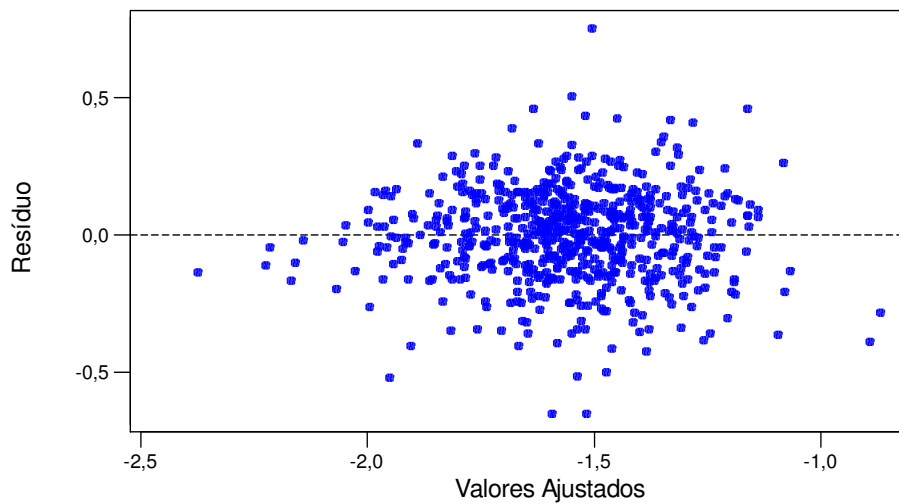


(b)

Figura 5.7 – Gráfico contendo as análises de resíduos: normalidade (a), histograma dos resíduos (b).

Resíduos Versus Valores Ajustados

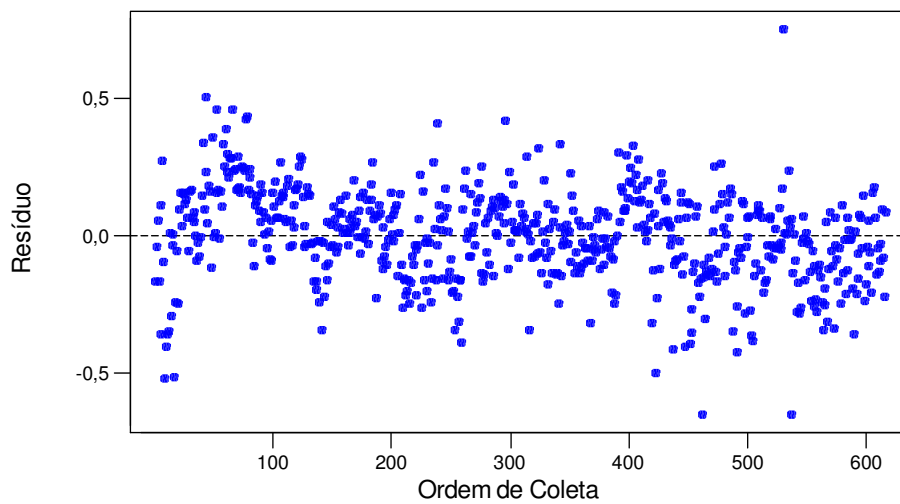
(resposta Partição)



(a)

Resíduos Versus Ordem de Coleta

(resposta Partição)



(b)

Figura 5.8 – Gráfico dos resíduos versus valores ajustados (a) e resíduos contra ordem de coleta (b).

5.1.4 – Validação do modelo

Com o objetivo de validar um modelo de partição de fósforo, utilizou-se o segundo lote de amostra com 705 corridas. Foi utilizado o modelo de regressão apresentado na Tabela V.3 para calcular os valores de partição de fósforo para a nova massa de dados. Comparou-se o resultado de predição da partição de fósforo com o resultado real obtido para a validação do modelo, como pode ser observado na Figura 5.9. Verificou-se que os parâmetros estatísticos não sofreram grandes modificações em relação aos valores de R^2 , R^2_{adj} e S que foram apresentados na Tabela V.3, indicando que o modelo de regressão para a distribuição de fósforo entre metal e escória pode ser aceito.

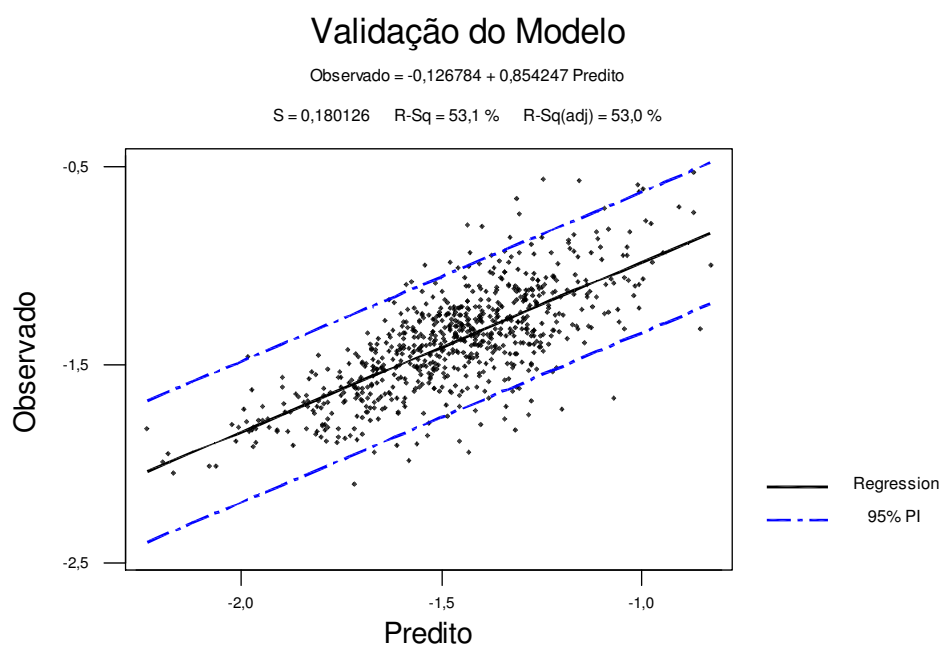


Figura 5.9 – Gráfico de comparação de partição de fósforo entre valores preditos e valores observados.

5.2 – Análise de Sensibilidade das Variáveis Explicativas no Modelo de Partição

Com o objetivo de avaliar a influência das variáveis explicativas do modelo de regressão linear múltipla da distribuição do fósforo entre metal e escória, foi desenvolvida uma análise de sensibilidade para cada variável explicativa.

Para o desenvolvimento da análise de sensibilidade foi determinado um valor médio para cada variável explicativa, alterando apenas a variável que era de interesse. Na Figura 5.10 são apresentados os resultados para cada variável explicativa do modelo de partição.

A influência da temperatura na partição do fósforo é explicada termodinamicamente de acordo com a equação (26) do Anexo 1, indicando que o modelo de partição de fósforo é representativo para o processo. Para as variáveis %CaO e %MgO apresentadas na Figura 5.10(a) e (c), verifica-se que os efeitos seguem a mesma tendência em comparação com as equações (3.15) a (3.20).

5.3 – Resultados dos Modelos Termodinâmicos para Previsão das Variáveis Explicativas

Para finalizar o modelo de previsão de fósforo utilizando o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória, foi necessário determinar todas as variáveis explicativas do modelo de partição. Para a obtenção dos valores das variáveis explicativas referentes à escória do processo, %CaO, %MgO e %FeO, foram adotadas as seguintes possibilidades:

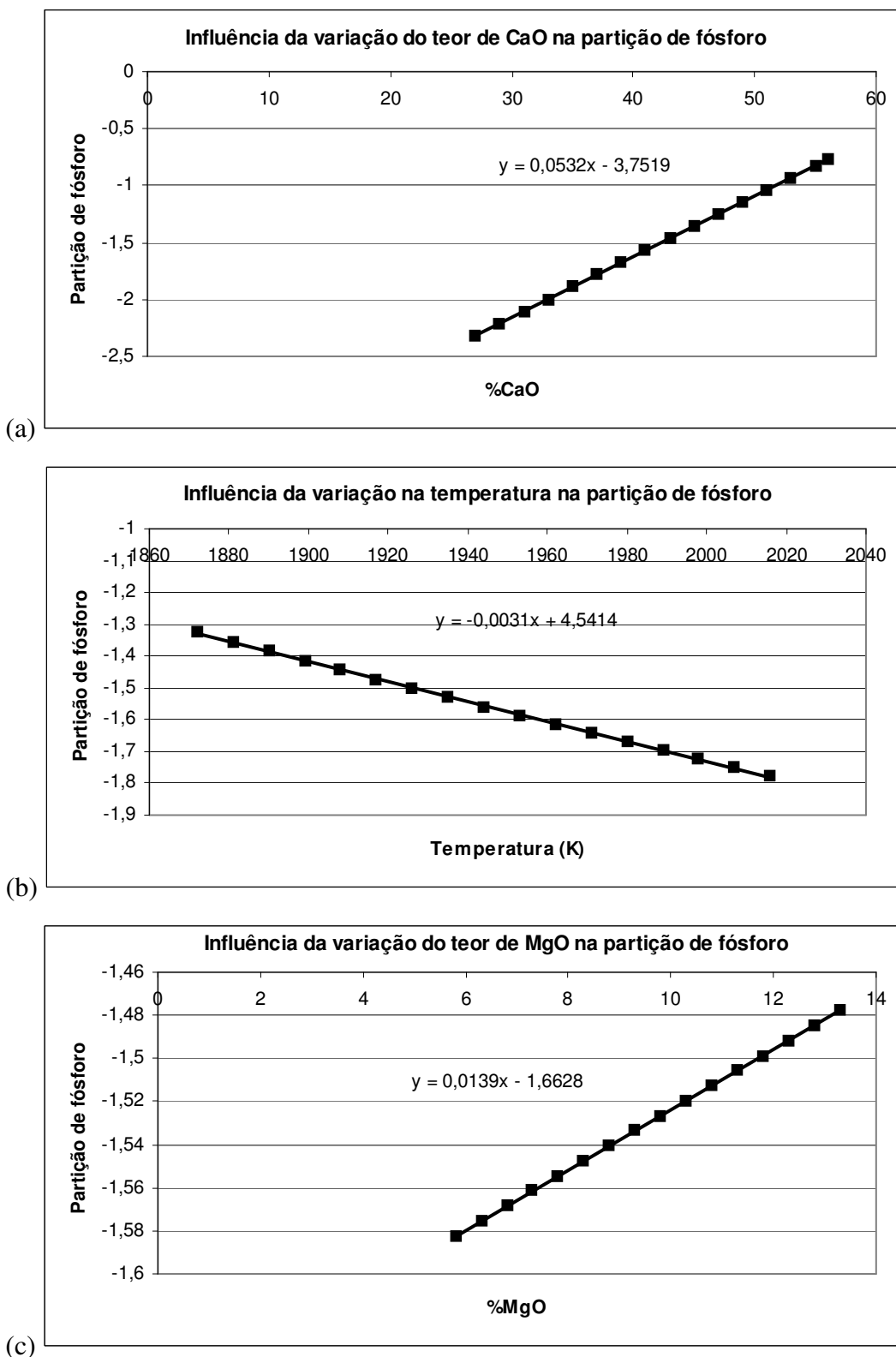


Figura 5.10 – Gráfico da influência da variação das variáveis explicativas, teor de CaO (a), temperatura do aço (b) e teor de MgO (c), no modelo de partição.

- Utilização da informação dos valores das variáveis explicativas obtidas na coleta da amostra de escória ao término do sopro da corrida, conforme o segundo lote de dados obtidos durante a coleta e preparo dos dados;
- Utilização de um modelo termodinâmico para estimar as variáveis explicativas do modelo com base nas informações citadas no Anexo 2 e no terceiro lote de dados obtidos durante a coleta e preparo dos dados.

A variável explicativa temperatura do aço foi coletada utilizando um termopar, que é imerso no banho metálico após o término do sopro da corrida.

As Figuras 5.11(a), (b), (c) apresentam os resultados das variáveis explicativas referentes à análise de escória calculada e medida. O resultado calculado referiu-se aos valores das variáveis explicativas, %CaO, %MgO e %FeO, que foram calculados com base nas informações disponíveis antes do término do sopro da corrida, conforme desenvolvimento das equações (1), (13) e (17) do Anexo 2. Já os resultados medidos referem-se às variáveis explicativas medidas por intermédio de coleta de amostra de escória após o término do sopro da corrida.

De posse dos resultados das variáveis explicativas, %CaO, %MgO e %FeO, referentes aos valores calculados e medidos, utilizou-se a técnica estatística conhecida como teste de hipótese para comparar os valores calculados e medidos. Para a execução do teste de hipótese deve-se assumir que a distribuição dos dados deve atender a uma distribuição normal.

As Figuras 5.12 e 5.13 demonstram, respectivamente, o teste de normalidade e a análise de variância para teores de CaO calculado e medido. O teste de normalidade utilizado foi “Anderson-Darling” de acordo com o software comercial. A Tabela V.4 apresenta o resultado da análise estatística para igualdade ou diferença para teores CaO calculado e medido. A Figura 5.12 apresenta uma distribuição aleatória dos pontos em torno das retas traçadas, o que é uma boa aproximação da existência de normalidade para os dados analisados. Porém, o que confirma realmente a adequação dos dados a uma distribuição normal é o valor de p nos dois gráficos atendendo resultados acima de 0,05.

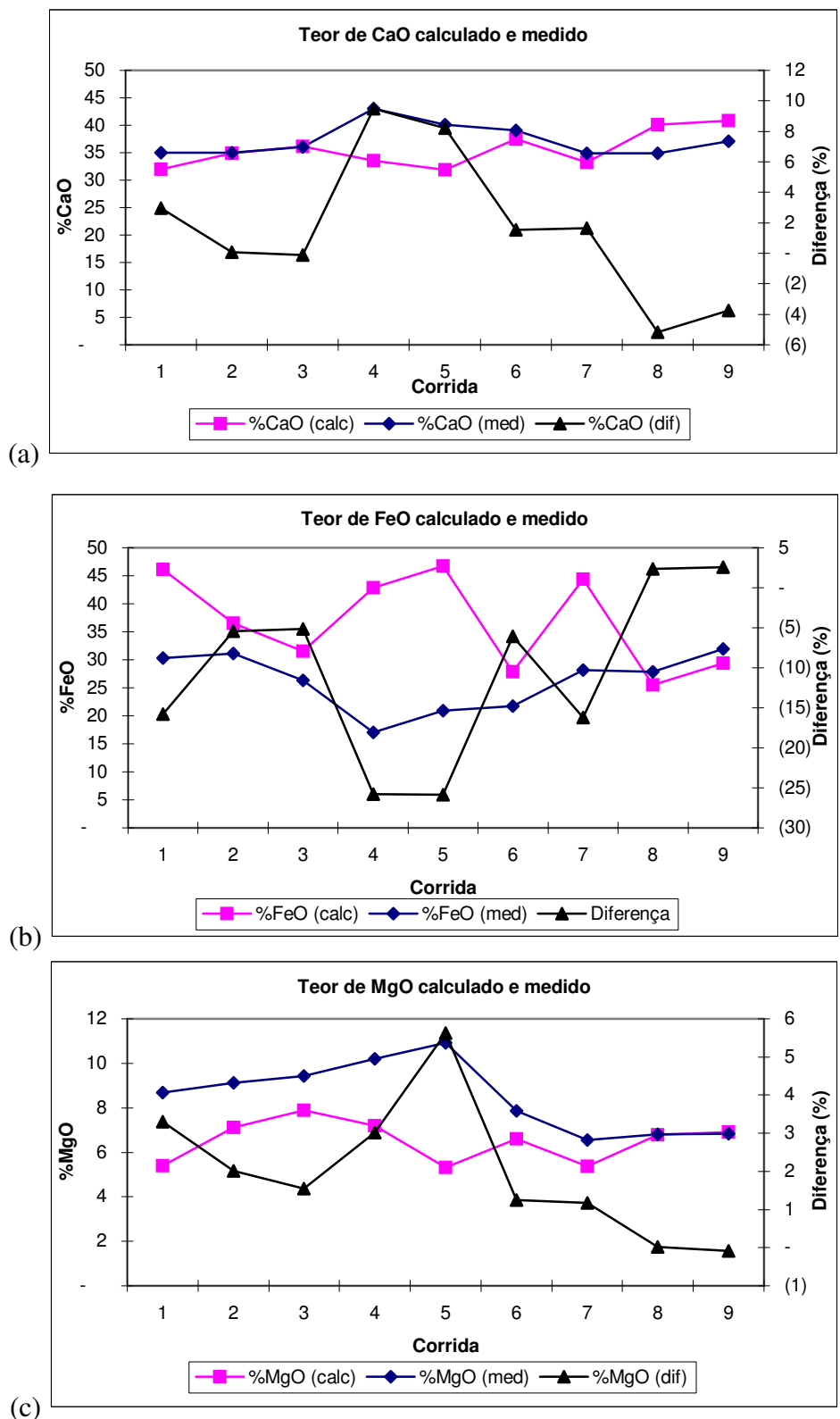
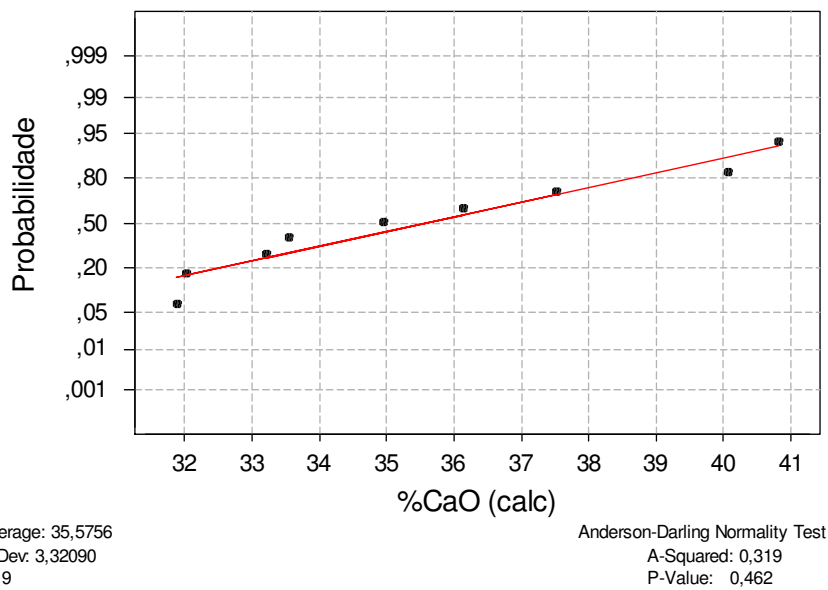


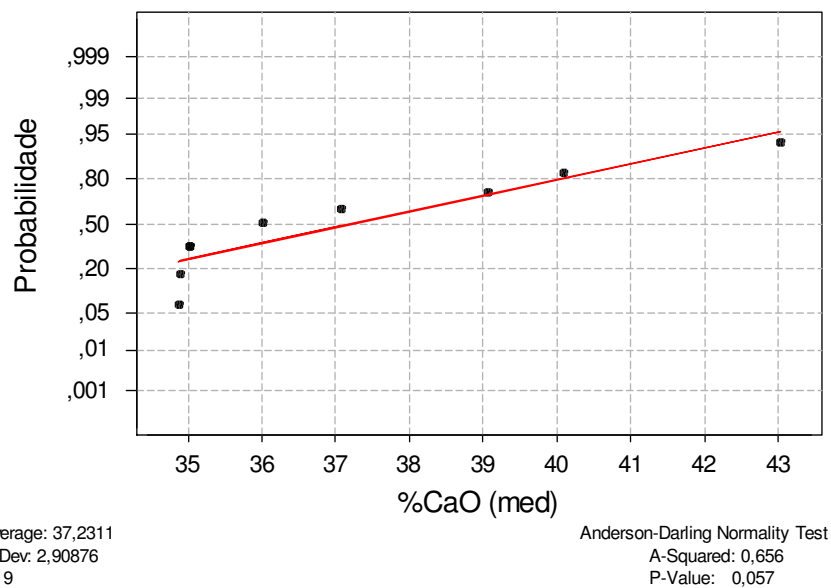
Figura 5.11 – Gráfico dos resultados das variáveis explicativas calculadas e medidas, %CaO (a), %FeO (b) e %MgO (c).

Gráfico de Probabilidade Normal



(a)

Gráfico de Probabilidade Normal



(b)

Figura 5.12 – Teste de normalidade para teores de CaO calculado (a) e medido (b).

Análise de Variância

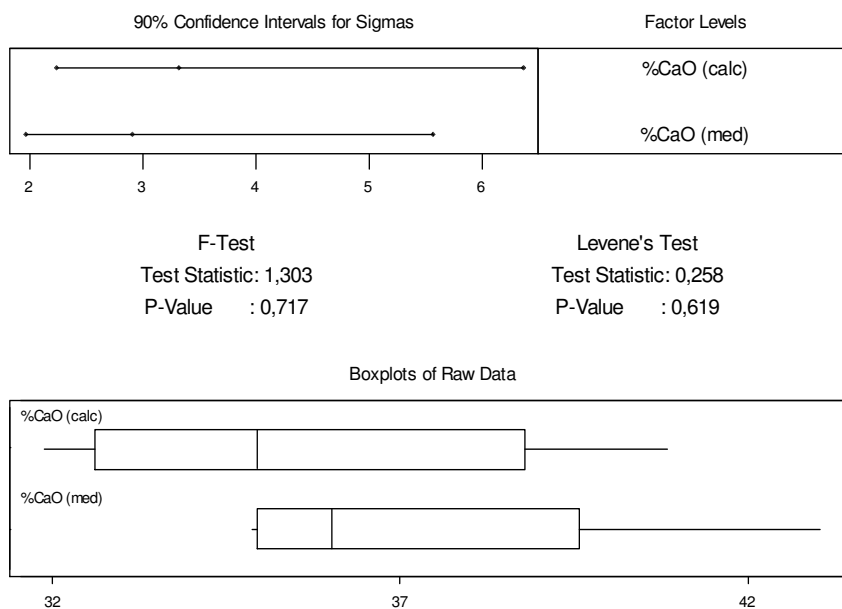


Figura 5.13 – Análise de variância para teores de CaO calculado e medido.

Tabela V.4 – Análise estatística para igualdade ou diferença para teores CaO calculado e medido.

Two-Sample T-Test and CI: %CaO (calc); %CaO (med)

Two-sample T for %CaO (calc) vs %CaO (med)

	N	Mean	StDev	SE Mean
%CaO (calc)	9	35,58	3,32	1,1
%CaO (med)	9	37,23	2,91	0,97

Difference = mu %CaO (calc) - mu %CaO (med)

Estimate for difference: -1,66

95% CI for difference: (-4,79; 1,48)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -1,13 P-Value = 0,278 DF = 15

Foi desenvolvido um teste de hipótese, sendo que a hipótese H_0 : distribuição normal e H_1 : distribuição não-normal. Caso o valor de p seja superior ao erro assumido no teste de hipótese, que é sempre $\alpha = 0,05$, deve-se confirmar H_0 . Nas Figuras 5.12(a) o valor de p destacado foi de 0,462; na Figura 5.12(b) 0,057.

Para a avaliação dos dados faz-se necessário inicialmente comparar a variabilidade dos dados. Os intervalos de confiança são válidos para comparar o desvio padrão de duas populações. No entanto, a decisão a ser tomada se as duas variâncias são iguais ou não será baseada no teste de variância apropriado.

Os testes de variância incluem dois tipos de avaliação: F-test e Levene's Test. Os resultados desses testes são dependentes da distribuição dos dados. Se os dados forem contínuos e apresentarem distribuição normal deve-se observar o parâmetro F-test.

Na Figura 5.13 no quadro superior tem-se uma demonstração gráfica dos intervalos com 90% de confiança para o desvio padrão populacional das duas distribuições. Caso, para um gráfico desse tipo, se tenha o intervalo totalmente distinto um do outro (distância muito grande entre os limites) pode-se começar a inferir que os intervalos de confiança para o desvio padrão das distribuições são realmente diferentes. Para o caso da Figura 5.13, aparentemente o intervalo de confiança para o desvio padrão da distribuição de dados de teores de CaO calculados e medidos são semelhantes. Assim, pode-se começar a pensar sobre a igualdade das distribuições. O gráfico inferior da Figura 5.13 apresenta a distribuição dos dados para cada distribuição, auxiliando a visualização.

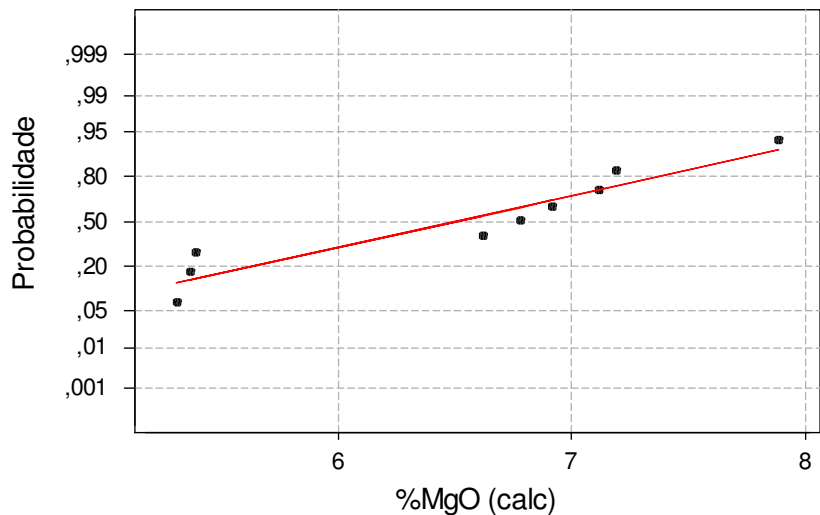
Nas análises de variância, testes de hipótese também são realizados para verificar a igualdade ou diferença das distribuições. No caso da análise de variância, tem-se a hipótese H_0 : desvios padrão populacionais são iguais e H_1 : desvios padrão populacionais são diferentes. Como as distribuições seguem a normalidade pode-se usar o F-test para analisar os resultados. Caso o valor de p seja superior $\alpha = 0,10$ deve-se, portanto, confirmar H_0 .

O valor de p do F-test foi dado como 0,717, portanto superior a 0,10 que foi selecionado como erro assumido para o presente teste. Desta forma, deve-se considerar que as variâncias das distribuições são estatisticamente iguais.

Na Tabela V.4 têm-se os cálculos que permitem definir sobre a igualdade das médias populacionais ou não. As hipóteses são H_0 : as médias populacionais são iguais e H_1 : as médias populacionais são diferentes. Outro teste de hipótese é realizado para esse caso: teste “Two-sample T”. São mostrados os números de amostras para cada distribuição, “N”. As médias e os desvios padrão amostrais são também destacados, “Mean” e “StDev”. O termo “difference” é a forma como foi calculada da diferença entre as duas distribuições. “Estimative for difference” é a estimativa diferença entre as médias populacionais a partir da diferença entre os valores amostrais médios. “95% CI for difference” é o intervalo de confiança com 95% de certeza da diferença entre as médias populacionais das distribuições. Calculou-se essa diferença como sendo entre -4,79 e 1,48, para o índice teor de CaO calculado menos teor de CaO medido. “T-Test of difference” é a execução do teste de hipótese. Caso valor de p seja superior $\alpha = 0,05$, deve-se confirmar H_0 ; caso contrário, rejeita-se H_0 e confirma H_1 . Como o valor de p apresentado na Tabela V.4 foi de 0,278, deve-se aceitar H_0 e assim concluir que não há, estatisticamente, diferença entre as médias populacionais para os teores de CaO calculado e medido.

Foi feita a mesma análise estatística para os teores de MgO e FeO, comparando os resultados calculados e medidos. Podem-se observar nas Figuras 5.14 e 5.15 os resultados, respectivamente, do teste de normalidade e da análise de variância para teores de MgO calculado e medido. A Tabela V.5 apresenta o resultado da análise estatística para igualdade ou diferença para teores MgO calculado e medido. Nas Figuras 5.16 e 5.17 verificam-se os resultados, respectivamente, do teste de normalidade e da análise de variância para teores de FeO calculado e medido. A Tabela V.6 apresenta o resultado da análise estatística para igualdade ou diferença para teores FeO calculado e medido.

Gráfico de Probabilidade Normal

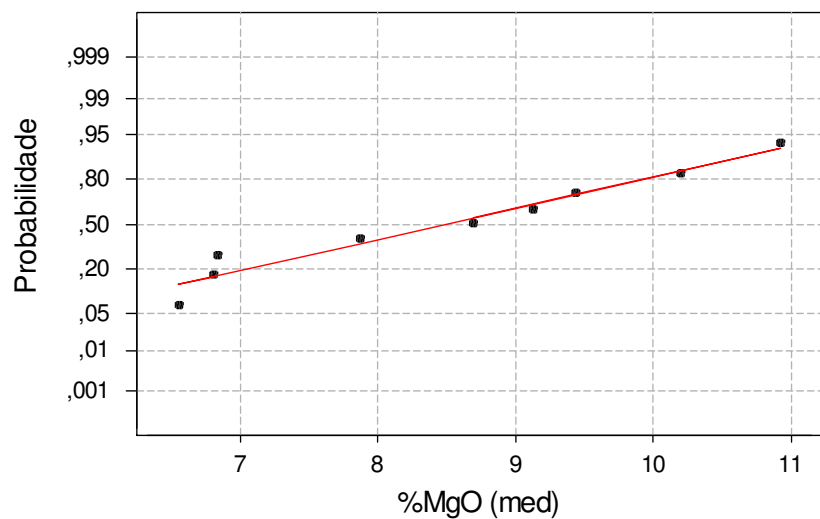


Average: 6,51
StDev: 0,934478
N: 9

Anderson-Darling Normality Test
A-Squared: 0,532
P-Value: 0,123

(a)

Gráfico de Probabilidade Normal



Average: 8,49333
StDev: 1,58072
N: 9

Anderson-Darling Normality Test
A-Squared: 0,271
P-Value: 0,580

(b)

Figura 5.14 – Teste de normalidade para teores de MgO calculado (a) e medido (b).

Análise de Variância

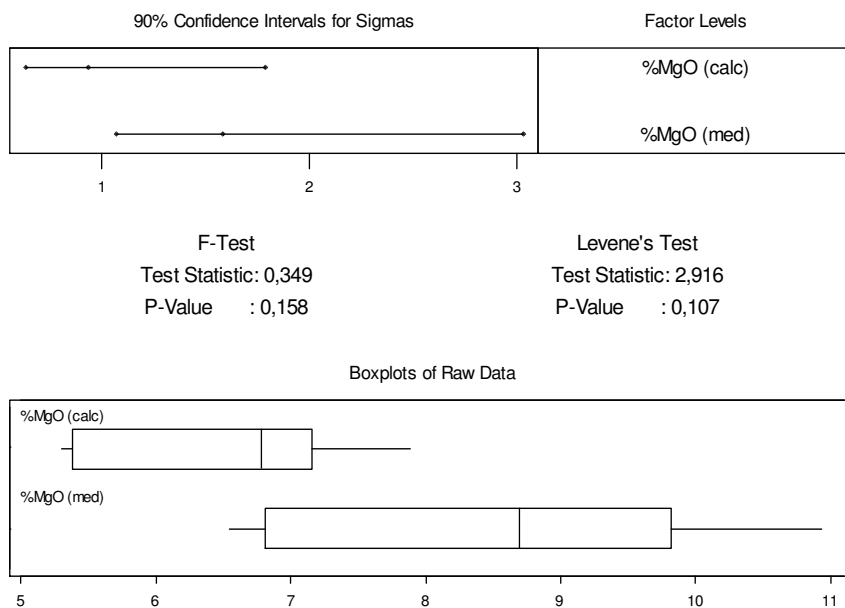


Figura 5.15 – Análise de variância para teores de MgO calculado e medido.

Tabela V.5 – Análise estatística para igualdade ou diferença para teores MgO calculado e medido.

Two-Sample T-Test and CI: %MgO (calc); %MgO (med)

Two-sample T for %MgO (calc) vs %MgO (med)

	N	Mean	StDev	SE Mean
%MgO (calc)	9	6,510	0,934	0,31
%MgO (med)	9	8,49	1,58	0,53

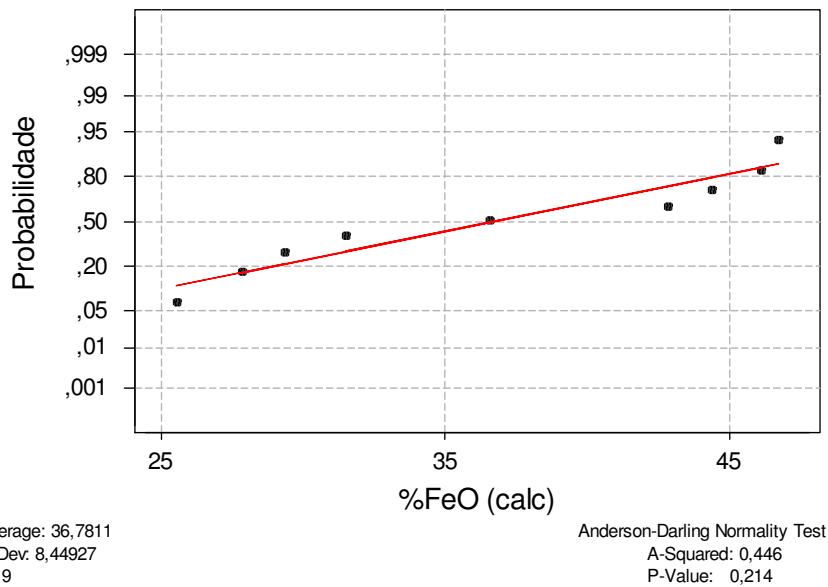
Difference = μ %MgO (calc) - μ %MgO (med)

Estimate for difference: -1,983

95% CI for difference: (-3,317; -0,650)

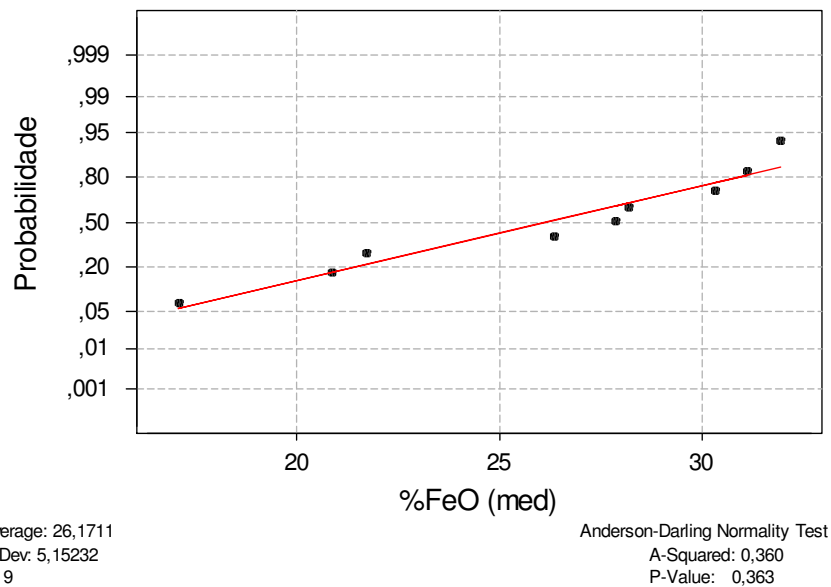
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -3,24 P-Value = 0,007 DF = 12

Gráfico de Probabilidade Normal



(a)

Gráfico de Probabilidade Normal



(b)

Figura 5.16 – Teste de normalidade para teores de FeO calculado (a) e medido (b).

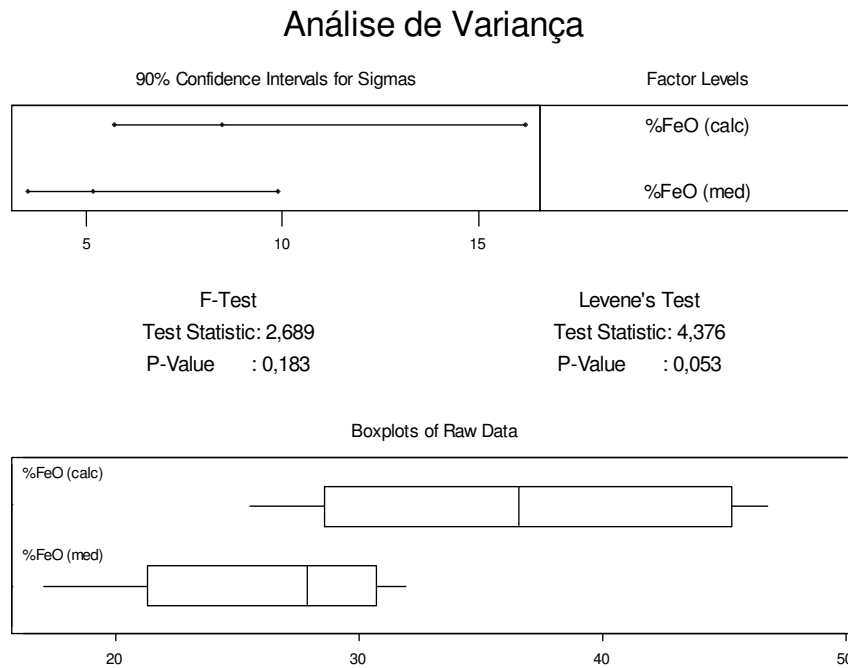


Figura 5.17 – Análise de variância para teores de FeO calculado e medido.

Tabela V.6 – Análise estatística para igualdade ou diferença para teores FeO calculado e medido.

Two-Sample T-Test and CI: %FeO (calc); %FeO (med)

Two-sample T for %FeO (calc) vs %FeO (med)

	N	Mean	StDev	SE Mean
%FeO (calc)	9	36,78	8,45	2,8
%FeO (med)	9	26,17	5,15	1,7

Difference = mu %FeO (calc) - mu %FeO (med)

Estimate for difference: 10,61

95% CI for difference: (3,48; 17,74)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 3,22 P-Value = 0,007 DF = 13

Do mesmo modo que foi feito para o teor de CaO, pode-se observar na Figura 5.14 que os pontos para o teor de MgO calculado e medido foram distribuídos aleatoriamente em torno de uma reta traçada, sinalizando a existência de uma distribuição normal para os teores de MgO calculado e medido. O valor do p para o teor de MgO calculado, Figura 5.14(a), foi 0,123 e 0,580 para o teor de MgO medido, Figura 5.14(b), ambos superiores ao $\alpha = 0,05$, confirmando que os dados amostrais seguem uma distribuição normal.

No teste de análise de variância apresentado na Figura 5.15, o gráfico superior do intervalo de confiança para o desvio padrão da distribuição dos dados para o teor de MgO calculado é aparentemente inferior ao outro intervalo. O valor p do F-test foi 0,158, portanto superior a 0,10 que foi selecionado como erro assumido para o presente teste. Desta forma, deve-se considerar que as variâncias das distribuições são estatisticamente iguais.

O valor de p apresentado na Tabela V.5 para a análise estatística para igualdade ou diferença para as distribuições dos teores de MgO calculado e medido foi 0,007, sendo inferior ao $\alpha = 0,05$. Sinalizando que a hipótese H_0 deve-se rejeitada, e que, portanto, há diferença entre as médias das populações e que o teor de MgO calculado é realmente inferior ao teor de MgO medido.

O teor de MgO calculado inferior ao valor medido pode estar relacionado à dissolução do refratário de trabalho durante as corridas, já que o refratário do Convertedor LD é constituído de magnésia-carbono, como informado no item 4.1. O valor do desgaste do refratário não foi considerado para o cálculo do teor de MgO na escória. Desta forma, conclui-se que a determinação do teor de MgO na escória poderá influir na previsão do teor de fósforo no fim de sopra.

A Figura 5.16 apresenta os resultados dos teores de FeO calculado e medido para o teste de normalidade. Observar-se que os dados foram distribuídos aleatoriamente ao longo de uma reta, indicando que os dados para os teores de FeO calculado e medido seguem uma distribuição normal. O valor de p para o teor de FeO calculado foi de 0,214, Figura

5.16(a), e para o teor de FeO medido foi 0,363, ambos superiores ao $\alpha = 0,05$. Isto confirma a existência da distribuição normal para os dados amostrais.

A Figura 5.17 apresenta o teste de análise de variância, indicando que o gráfico superior do intervalo de confiança para o desvio padrão da distribuição dos dados para o teor de FeO calculado é aparentemente superior ao outro intervalo. O valor de p do F-test foi 0,183, portanto superior a 0,10 que foi selecionado como erro assumido para o presente teste. Desta forma, deve-se considerar que as variâncias das distribuições são estatisticamente iguais.

A Tabela V.6 apresenta a análise estatística para igualdade ou diferença entre as distribuições dos teores de FeO calculado e medido. O valor do p foi 0,007, sendo inferior ao $\alpha = 0,05$, indicando que a hipótese H_0 deve-se rejeitada, e que, portanto, há diferença entre as médias das populações e que o teor de FeO calculado é realmente superior ao teor de FeO medido.

Em virtude disto, foi verificada a possibilidade de se determinar o teor de FeO por intermédio do sensor “slac”. Na Figura 5.18 são apresentados os teores de FeO na escória avaliados por intermédio deste sensor, em comparação com os valores determinados por intermédio de amostragem e análise química por via úmida. Nestas 15 corridas pode-se observar que houve uma diferença entre o valor medido por intermédio do sensor “slac” e pela análise química por via úmida. Entretanto, esta diferença foi significativamente inferior ao valor indicado na Figura 5.11(b). Para confirmar a existência desta diferença, utilizou-se a técnica estatística conhecida como teste de hipótese para comparar os dois novos valores.

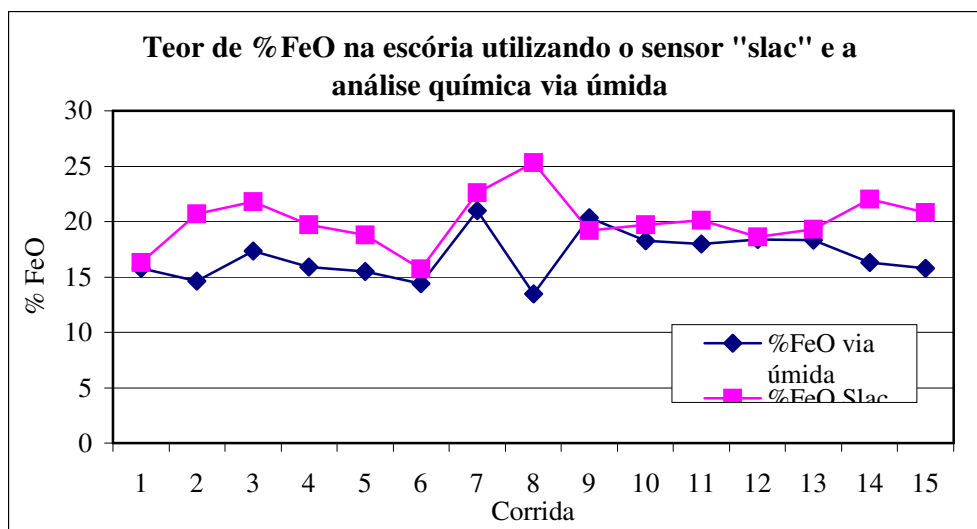


Figura 5.18 – Gráfico do teor de FeO na escória utilizando o sensor “slac” e a análise química via úmida.

Para a realizar o teste de hipótese deve-se assumir que a distribuição dos dados deve atender a uma distribuição normal. A Figura 5.19 apresenta o teste de normalidade de distribuição dos dados. Pode-se notar que os pontos estão distribuídos aleatoriamente ao longo da reta traçada, indicando a existência de normalidade na distribuição dos dados. O valor do p para o teor de FeO utilizando o sensor “slac” foi 0,574, Figura 5.19(a), e para o teor de FeO utilizando amostragem e análise química via úmida foi 0,550, Figura 5.19(b), ambos valores superiores ao $\alpha = 0,05$. Isto confirma a existência de distribuição normal para os dados amostrais.

O teste de análise de variância é apresentado na Figura 5.20. O valor de p do F-test foi 0,699, portanto superior a 0,1 que foi selecionado como erro assumido para o presente teste. Desta forma, deve-se considerar que as variâncias das distribuições são estatisticamente iguais.

A Tabela V.7 apresenta a análise estatística para igualdade ou diferença entre as distribuições dos teores de FeO utilizando o sensor “slac” e por análise química via úmida. O valor do p foi 0,001, sendo inferior ao $\alpha = 0,05$. Conclui-se que a hipótese H_0 deve-se rejeitada e que a diferença entre as médias das populações realmente existe,

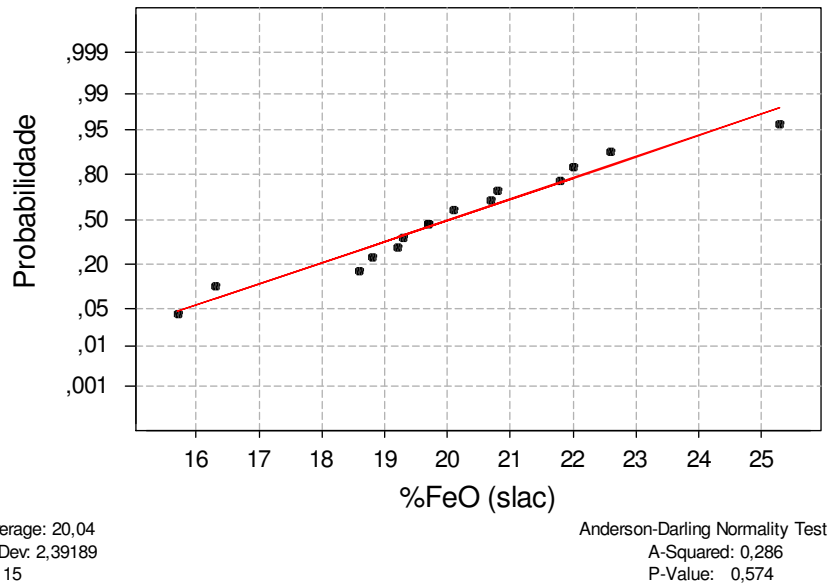
sendo o teor de FeO obtido utilizando o sensor “slac” é realmente superior ao teor de FeO por análise química por via úmida. O resultado estatístico é semelhante à indicação da Figura 5.18.

Desta maneira, pode-se afirmar que o sensor “slac” para medição do teor de FeO na escória de fim de sopro não pode ser adotado como instrumento de determinação do teor de FeO na escória e, conseqüentemente, como parâmetro para o modelo de previsão do teor de fósforo de fim de sopro.

Destas análises pode-se concluir que a previsão do teor de CaO na escória foi satisfatória e a previsão para os teores de MgO e de FeO na escória devem ser melhoradas. Analisando as equações (1), (13) e (17) do Anexo 2, pode-se observar que o menor valor para o teor calculado de MgO em relação ao teor de MgO medido pode estar relacionado ao desgaste do refratário de magnésia-carbono do Convertedor LD, uma vez que a equação (13) para cálculo do teor de MgO é semelhante à equação (1), utilizada para calcular o teor de CaO na escória. O maior valor para o teor de FeO calculado em relação ao teor de FeO medido, de acordo com a equação (17), pode estar relacionado ao teor médio de ferro considerado para a massa de sucata A e sucata B, uma vez que não é possível a determinação precisa do teor de ferro contido nos dois tipos de sucata. Outra hipótese para explicar o maior valor do teor de FeO calculado na escória pode estar relacionado a projeção metálica durante o sopro, já que o valor utilizado para a massa de aço da equação (17) foi o peso medido após o término do vazamento da corrida. O valor estimado para a massa de lama gerada durante o processo também pode estar incorreto.

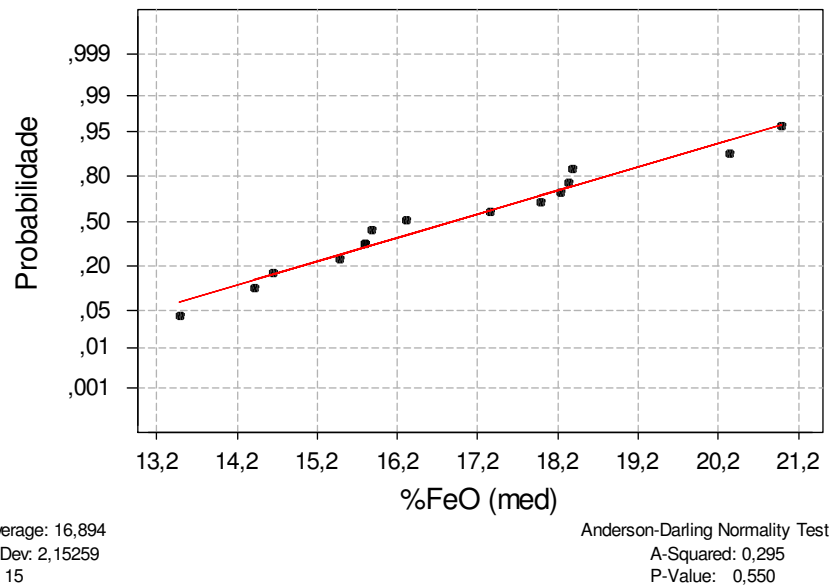
Diante da dificuldade de determinação do teor de ferro na escória, foi proposto um modelo de previsão do teor de ferro na escória a partir do teor de carbono no fim de sopro. Os resultados foram apenas ilustrativos e podem ser observados no Anexo 2.

Gráfico de Probabilidade Normal



(a)

Gráfico de Probabilidade Normal



(b)

Figura 5.19 – Teste de normalidade para teores de FeO medido por intermédio do sensor “slac”(a) e medido por análise química via úmida(b).

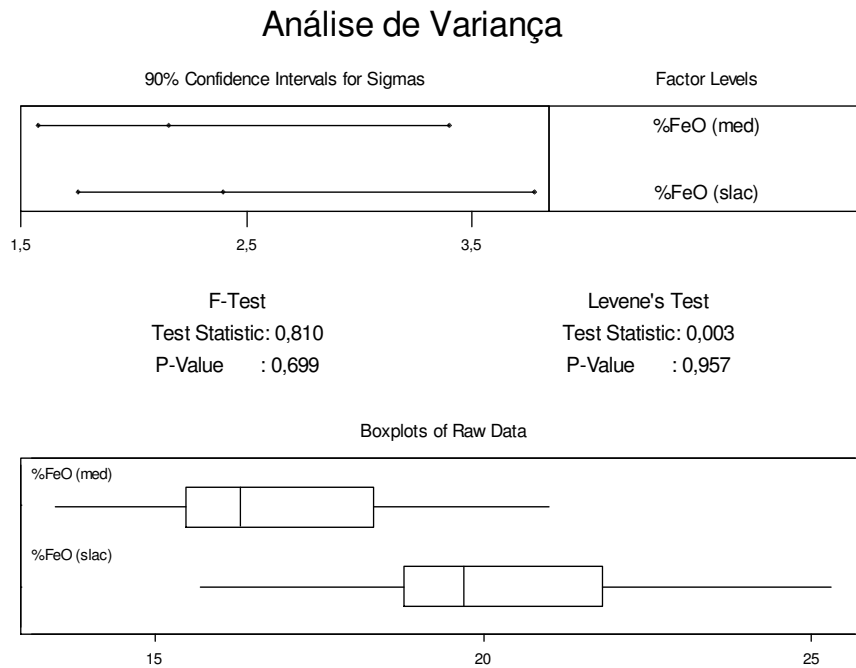


Figura 5.20 – Análise de variância para teores de FeO medido por intermédio do sensor “slac” e medido por análise química via úmida.

Tabela V.7 – Análise estatística para igualdade ou diferença para teores FeO medido por intermédio do sensor “slac” e medido por análise química via úmida.

Two-Sample T-Test and CI: %FeO (med); %FeO (slac)

Two-sample T for %FeO (med) vs %FeO (slac)

	N	Mean	StDev	SE Mean
%FeO (med)	15	16,89	2,15	0,56
%FeO (slac)	15	20,04	2,39	0,62

Difference = mu %FeO (med) - mu %FeO (slac)

Estimate for difference: -3,146

95% CI for difference: (-4,851; -1,441)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -3,79 P-Value = 0,001 DF = 27

5.4 – Resultados do Modelo de Previsão do Teor de Fósforo de Fim de Sopro

Com o objetivo de avaliar o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória validado no item 5.1.4, foram calculados os teores de fósforo no aço no fim de sopro usando as seguintes metodologias:

1. Empregando as informações do terceiro lote de dados, o modelo de partição apresentado na Tabela V.3 e adotando as informações das variáveis explicativas da escória calculadas por intermédio de um modelo termodinâmico (Anexo 2);
2. Empregando a informação do segundo lote de dados e considerando as variáveis explicativas após coleta da amostra de escória ao fim do sopro da corrida. As seguintes condições foram testadas:
 - a. Modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura, %MgO, %MnO e %P₂O₅;
 - b. Modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura, %MgO e %MnO;
 - c. Modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura e %MgO;
 - d. Modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura e %MgO, limitando o percentual da diferença do valor de entrada e de saída de massa de fósforo em no máximo 10%.

Na Figura 5.21 são apresentados os resultados dos valores preditos e observados para o teor de fósforo no aço como citado no item 1. É possível notar uma significativa diferença entre o teor predito e o observado. Esta diferença deve estar relacionada com o erro na previsão das variáveis %FeO e %MgO, apresentadas nas Figuras 5.11(b) e (c). Para confirmar esta afirmação, adotou-se o teste de hipótese para comparar as médias populacionais das amostras.

A Figura 5.22 apresenta os gráficos com o teste de distribuição normal para os teores de fósforo observado e predito. Pode-se notar que os dados estão distribuídos aleatoriamente ao longo de uma reta traçada. O valor de p para teor de fósforo

observado, Figura 5.22(a), foi 0,184 e para o teor de fósforo predito, Figura 5.22(b), de 0,939. Ambos valores foram superiores ao $\alpha = 0,05$, significando que os dados para teores de fósforo observado e predito seguem uma distribuição normal.

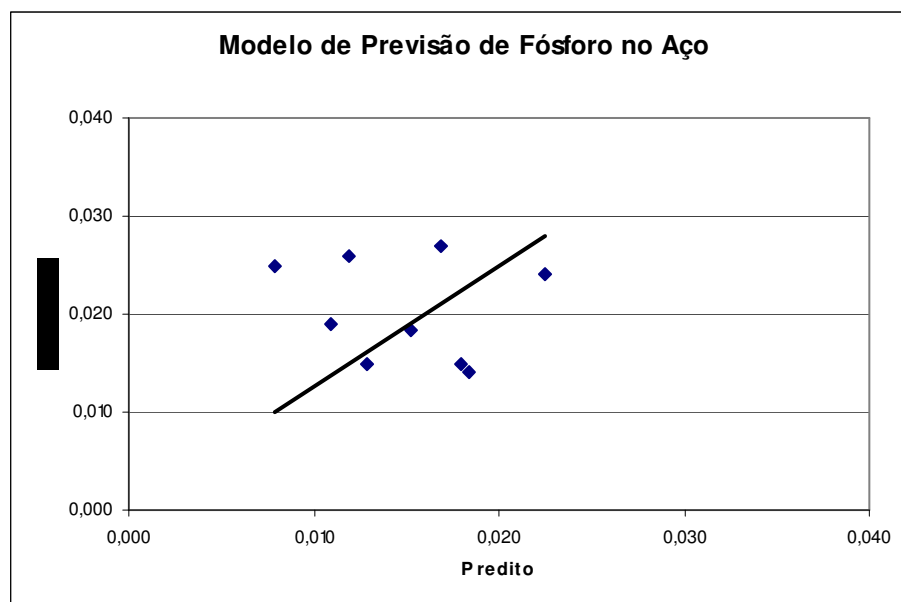
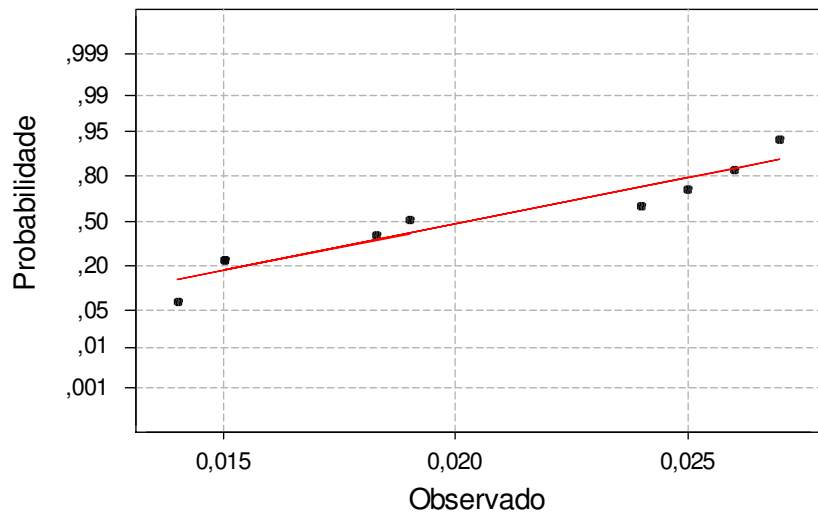


Figura 5.21 – Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço utilizando o modelo termodinâmico para cálculo das variáveis explicativas.

O teste de análise de variância é apresentado na Figura 5.23. Verifica-se no gráfico superior que o intervalo de confiança para o teor de fósforo observado é semelhante ao outro intervalo. O valor de p para o F-test foi 0,676, que é superior ao $\alpha = 0,10$. Desta forma, deve-se considerar que as variâncias das distribuições são estatisticamente iguais.

Na Tabela V.8 apresenta a análise estatística para igualdade ou diferença entre as distribuições dos teores de fósforo observado e predito no fim de sopro. O valor de p foi 0,031, sendo inferior ao $\alpha = 0,05$. Conclui-se que a hipótese H_0 deve-se rejeitada e que há diferença entre as médias das populações, sendo o teor de fósforo observado superior ao teor de fósforo predito, confirmado a observação feita no resultado apresentado na Figura 5.21.

Gráfico de Probabilidade Normal

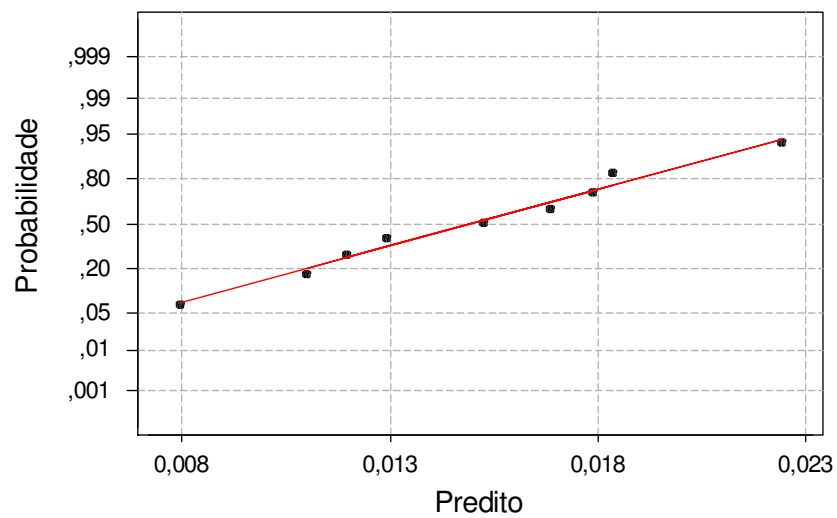


Average: 0,0203667
StDev: 0,0051803
N: 9

Anderson-Darling Normality Test
A-Squared: 0,470
P-Value: 0,184

(a)

Gráfico de Probabilidade Normal



Average: 0,0149525
StDev: 0,0044474
N: 9

Anderson-Darling Normality Test
A-Squared: 0,150
P-Value: 0,939

(b)

Figura 5.22 – Teste de normalidade para os teores de fósforo observado (a) e predito (b).

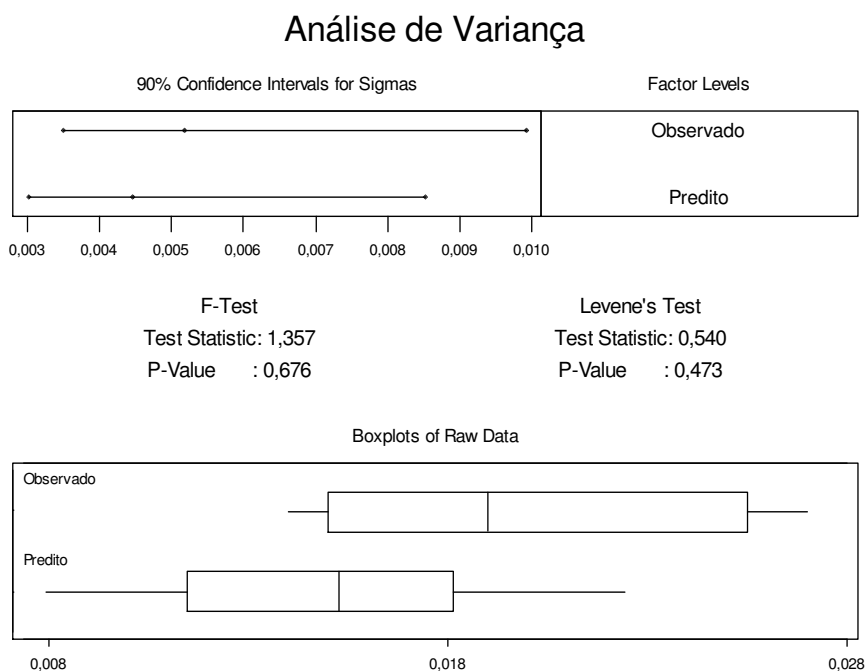


Figura 5.23 – Análise de variância para os teores de fósforo no aço observado e predito.

Tabela V.8 – Análise estatística para igualdade ou diferença para teores de fósforo no aço observado e predito.

Two-Sample T-Test and CI: Observado; Predito

Two-sample T for Observado vs Predito

	N	Mean	StDev	SE Mean
Observado	9	0,02037	0,00518	0,0017
Predito	9	0,01495	0,00445	0,0015

Difference = mu Observado - mu Predito

Estimate for difference: 0,00541

95% CI for difference: (0,00056; 0,01026)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 2,38 P-Value = 0,031 DF = 15

A diferença entre as médias populacionais para o teor de fósforo observado e predito no fim de sopro deve estar relacionada ao maior valor para o teor calculado de FeO na escória em relação ao teor medido por amostragem. Como a influência do teor de FeO é substancialmente maior do que o teor de MgO, pode-se notar que o aumento do teor de FeO na equação (12) do Anexo 3 provoca um aumento no valor “ β ” da equação (13), que por sua vez reduz o valor do teor de fósforo predito na equação (15).

Os resultados empregando a segunda metodologia são apresentados e discutidos a seguir.

Na Figura 5.24 é apresentado o resultado considerando o modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura, %MgO, %MnO e %P₂O₅. Pode-se observar uma grande dispersão nos resultados dos valores preditos e observados. Já na Figura 5.25 é apresentado o resultado considerando o modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura, %MgO e %MnO. Verifica-se a mesma dispersão dos resultados apresentados na Figura 5.24. Desta maneira, pode-se afirmar que a variável %P₂O₅ não influenciou significativamente nos resultados do modelo de previsão de fósforo no aço.

Na Figura 5.26 é apresentado o resultado considerando o modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura e %MgO. Observa-se que as dispersões dos resultados utilizando este modelo foram semelhantes aos modelos de previsão de fósforo apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25. Deste modo, pode-se afirmar que os resultados estatísticos para a análise de multicolinearidade apresentado no item 5.1.1 são coerentes e sinalizam que a inclusão das variáveis explicativas %MnO e %P₂O₅ não alteram o resultado do modelo de previsão de fósforo.

Desta maneira, a não consideração das variáveis explicativas %MnO e %P₂O₅ no modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória foi semelhante aos modelos propostos na literatura, como pode ser observado nas equações (3.15), (3.18) e (3.20). Observa-se que as principais variáveis explicativas dos modelos propostos na revisão bibliográfica foram temperatura de fim de sopro, teores de %CaO e %FeO na escória.

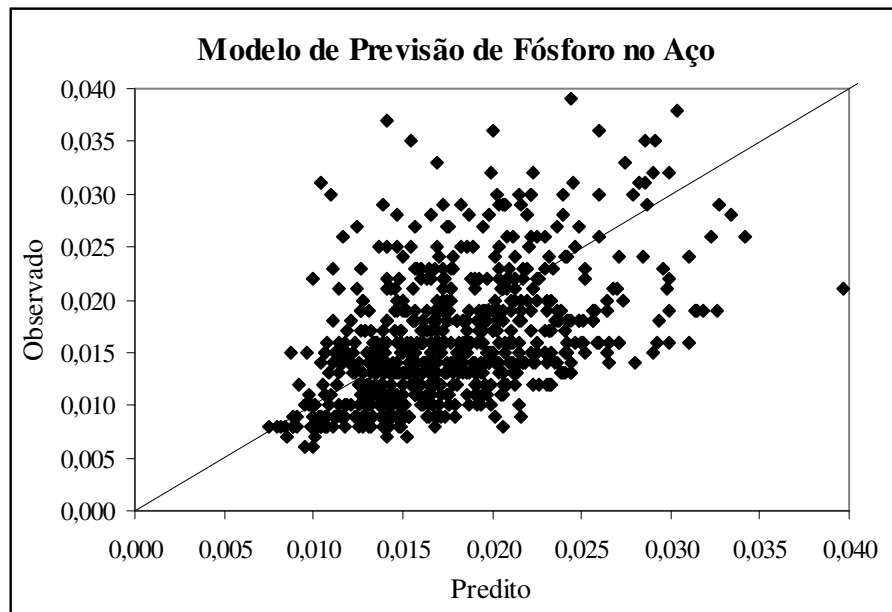


Figura 5.24 – Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura, %MgO, %MnO e %P₂O₅.

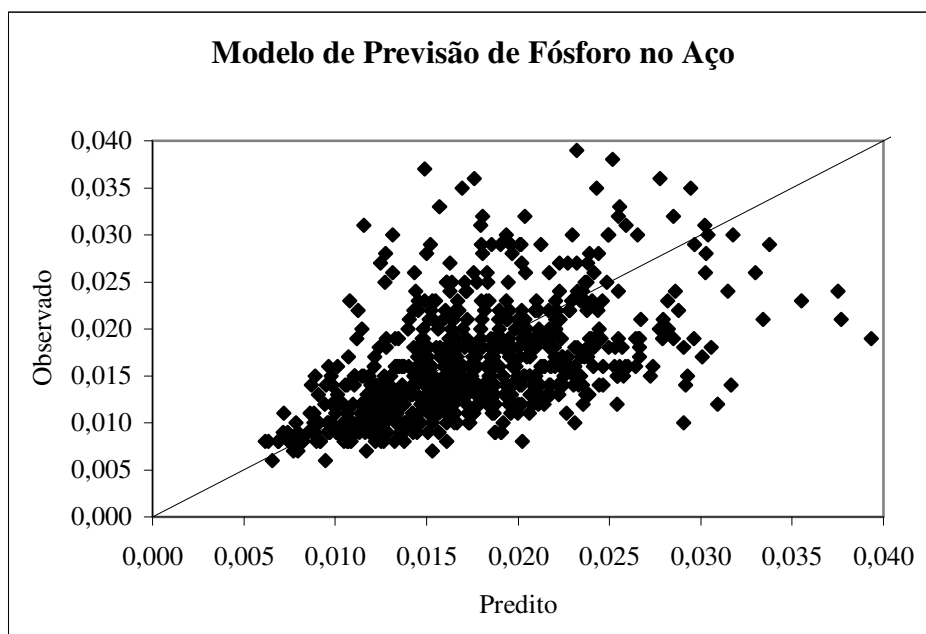


Figura 5.25 – Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura, %MgO e %MnO.

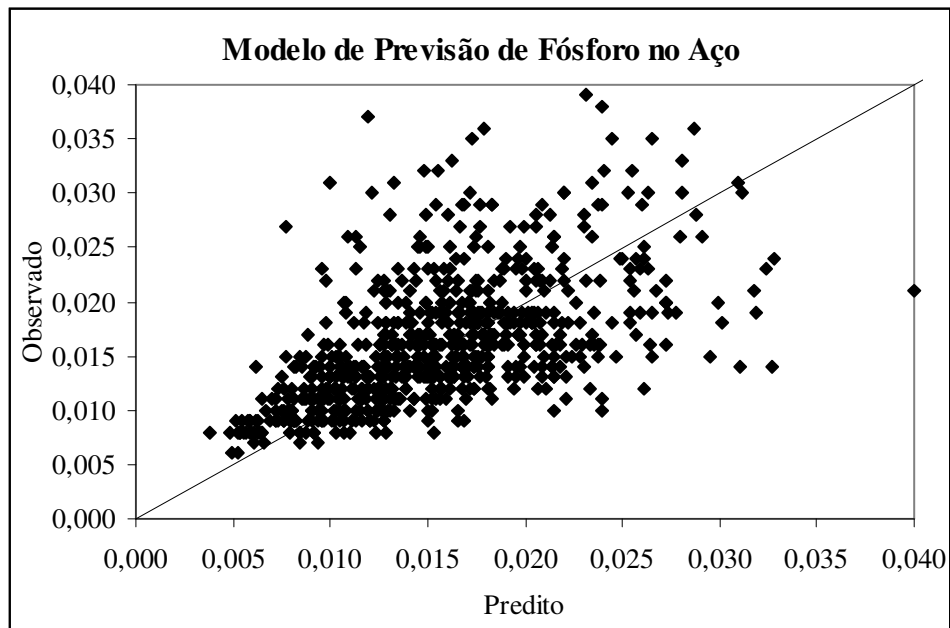


Figura 5.26 – Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura e %MgO.

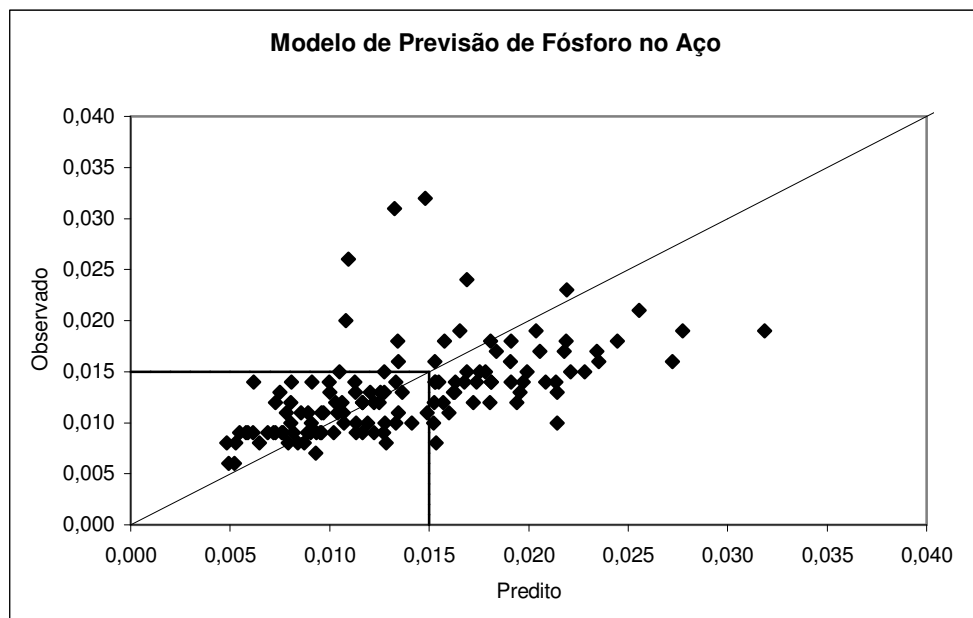


Figura 5.27 – Gráfico do modelo de previsão de fósforo no aço considerando o modelo de partição %CaO, temperatura e %MgO, limitando o percentual da diferença do valor de entrada e de saída de massa de fósforo em 10%.

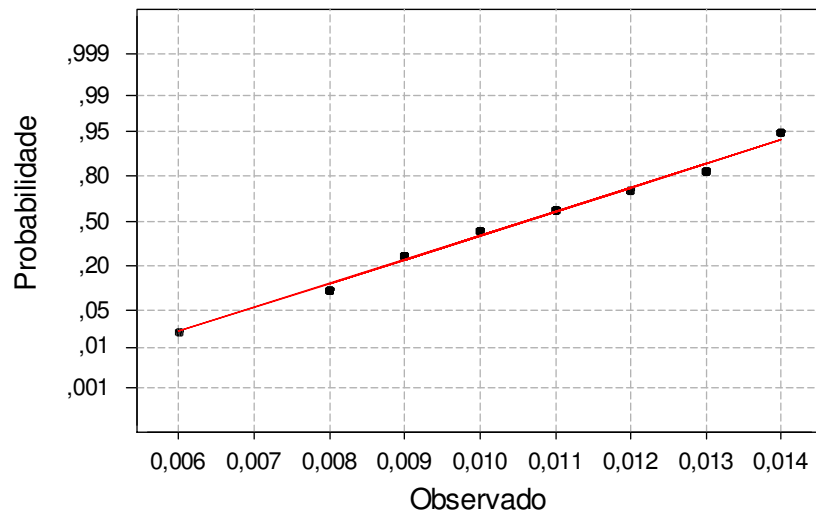
Na Figura 5.27 é apresentado o resultado considerando o modelo de partição com as seguintes variáveis explicativas: %CaO, temperatura e %MgO, limitando o percentual da diferença do valor de entrada e de saída de massa de fósforo em 10%.

A limitação do percentual da diferença do valor de entrada e de saída de massa de fósforo em 10% apresentada no gráfico da Figura 5.27, propiciou uma melhora significativa na dispersão dos dados de previsão do teor de fósforo no aço em relação às Figuras 5.24, 5.25 e 5.26. Isto mostra que dados confiáveis para modelo de previsão são de extrema importância. Os dados do modelo de previsão do teor de fósforo no fim de sopro, apresentado na Figura 5.27, não seguem uma distribuição normal. Este fato limitou a possibilidade de realização do teste de hipótese para comparação das médias populacionais dos teores de fósforo observado e predito. Avaliando os dados da Figura 5.27, verificou-se uma pequena dispersão para os teores de fósforo abaixo de 0,015% em relação aos valores superiores a 0,015%. Para demonstrar isto, foram separados os valores do teor de fósforo inferiores a 0,015%, como indicado na Figura 5.27, realizando o teste de hipótese para comparação de médias entre o valor observado e o valor predito.

A Figura 5.28 apresenta os resultados do teste de normalidade. Pode-se observar que os dados estão distribuídos aleatoriamente, sinalizando uma distribuição normal. O valor de p para o teor de fósforo observado foi 0,116 e para o teor predito foi de 0,365, superiores ao $\alpha = 0,05$. Isto confirma que os dados seguem a distribuição normal.

O teste de análise de variância é apresentado na Figura 5.29. Observa-se que o gráfico superior para o intervalo de confiança para o teor observado é semelhante ao outro intervalo, mostrando que a distribuição dos dados possui variância igual. Isto é confirmado pelo valor do p para o F-test que foi 0,250, sendo superior ao $\alpha = 0,10$. Pode-se concluir que os dados para os teores de fósforo observado e predito possuem variância significativamente iguais.

Gráfico de Probabilidade Normal

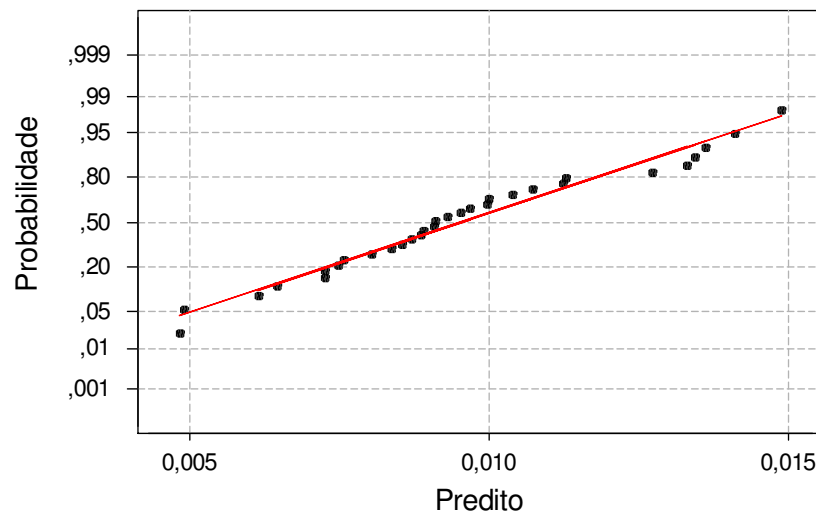


Average: 0,0106129
StDev: 0,0021084
N: 31

Anderson-Darling Normality Test
A-Squared: 0,589
P-Value: 0,116

(a)

Gráfico de Probabilidade Normal



Average: 0,0095507
StDev: 0,0026083
N: 31

Anderson-Darling Normality Test
A-Squared: 0,388
P-Value: 0,365

(b)

Figura 5.28 – Teste de normalidade para os teores de fósforo observado (a) e predito (b).

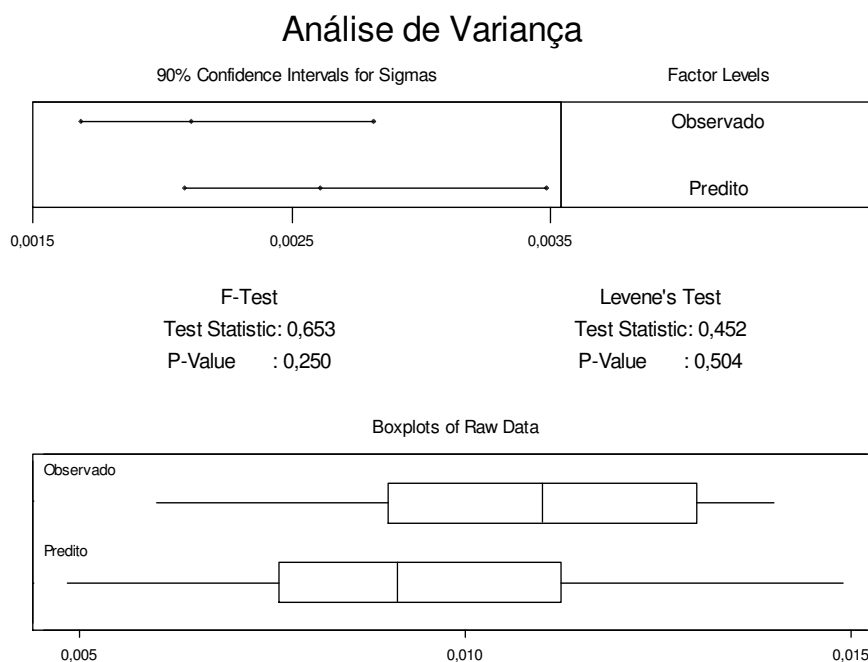


Figura 5.29 – Análise de variância para os teores de fósforo no aço.

Tabela V.9 – Análise estatística para igualdade ou diferença para teores de fósforo.

Two-Sample T-Test and CI: Observado; Predito

Two-sample T for Observado vs Predito

	N	Mean	StDev	SE Mean
Observad	31	0,01061	0,00211	0,00038
Predito	31	0,00955	0,00261	0,00047

Difference = mu Observado - mu Predito

Estimate for difference: 0,001062

95% CI for difference: (-0,000144; 0,002268)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,76 P-Value = 0,083 DF = 57

A Tabela V.9 apresenta a análise estatística para igualdade ou diferença para teores de fósforo previsto e observado. O valor de p para a comparação entre as médias foi 0,083, superior ao $\alpha = 0,05$. Isto mostra que a hipótese H_0 deve ser aceita. Desta forma, pode-se concluir que a média do teor de fósforo observado é igual valor predito, sendo a estimativa da diferença entre as médias populacionais de 0,001% entre o valor observado e o predito.

O teste de hipótese para comparação entre as médias dos teores de fósforo observado e predito abaixo de 0,015% apresentou igualdade. Os valores superiores a 0,015% não possuem distribuição normal dos dados, impedindo a realização do teste de hipótese. Mesmo assim, pode-se observar que a dispersão dos valores acima de 0,015% é significativa. Diante disto, pode-se concluir que o teste de comparação de média populacional apresentou a igualdade entre as médias dos valores observados e preditos. A comparação destes valores médios não indicou o acerto do modelo de previsão do teor de fósforo, mas apenas a informação que os valores médios observados foram significativamente semelhantes aos valores preditos.

Desta forma, utilizou-se o erro percentual para previsão do teor de fósforo observado em relação ao predito. A equação (5.1) apresenta a fórmula de cálculo do erro percentual do teor de fósforo:

$$Erro(\%) = \frac{|\%P_{Observado} - \%P_{Predito}|}{\%P_{Observado}} * 100 \quad (5.1)$$

onde:

$Erro(\%)$ = Erro percentual na previsão do teor de fósforo (%);

$|\%P_{Observado} - \%P_{Predito}|$ = Valor absoluto da diferença entre o teor de fósforo observado e o teor de fósforo predito.

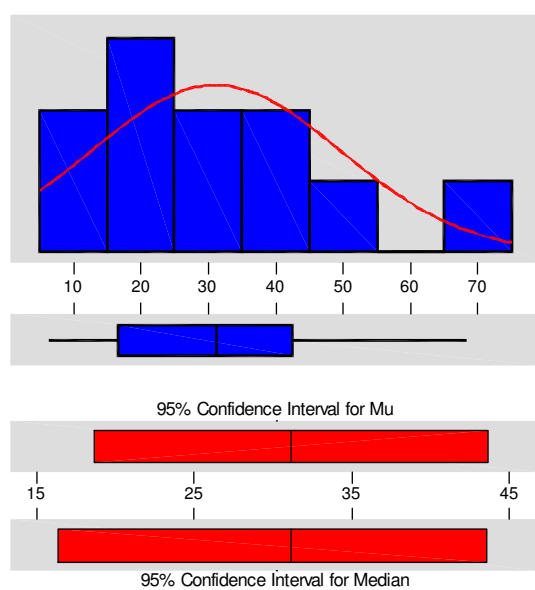
A Figura 5.30 apresenta a distribuição do erro percentual do teor de fósforo para os dados propostos no item 1, adotando as informações das variáveis explicativas da escória calculadas por intermédio de um modelo termodinâmico. Pode-se observar que a média do erro percentual na previsão do teor de fósforo no fim de sopro foi de 31,14%, tendo um desvio padrão de 18,56%.

Já a Figura 5.31 apresenta a distribuição do erro percentual do teor de fósforo para os dados propostos no item 2, limitando o fechamento do balanço de massa para o elemento químico fósforo em 5 e 10%. Verifica-se na Figura 5.31(a) que a média e o desvio padrão do erro percentual na previsão do teor de fósforo foi de 26,98% e 20,65%, para os valores com até 10% de diferença no balanço de massa para o elemento fósforo. Enquanto na Figura 5.31(b) apresenta a média e o desvio padrão de 25,01% e 16,68%, para os valores com até 5% de diferença no balanço de massa para o elemento fósforo.

A distribuição do erro percentual na previsão do teor de fósforo apresentada na Figura 5.30 indica o maior valor médio de erro quando comparados aos erros percentuais da Figuras 5.31(a) e (b). Isto pode estar relacionado ao fato que as informações utilizadas na Figura 5.30 tiveram menor precisão que as informações das Figuras 5.31(a) e (b). Desta forma, pode-se observar que as informações utilizadas para calcular o erro percentual na previsão do teor de fósforo da Figura 5.31(b) foram mais precisas em relação a Figura 5.31(a), já que os dados usados foram de acordo com o fechamento do balanço de massa para o elemento químico fósforo.

Diante disto, pode-se concluir que a média e o desvio padrão do erro percentual na previsão do teor de fósforo no fim de sopro foram menores à medida que os dados utilizados na previsão dos teores de fósforo se tornaram confiáveis.

Estatística Descritiva



Variável: Erro do P

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 0,271
 P-Value: 0,597

Mean 31,1409
 StDev 18,5616
 Variance 344,533
 Skewness 0,745620
 Kurtosis 4,55E-02
 N 11

Minimum 6,5000
 1st Quartile 16,6400
 Median 31,1400
 3rd Quartile 42,5300
 Maximum 68,2600

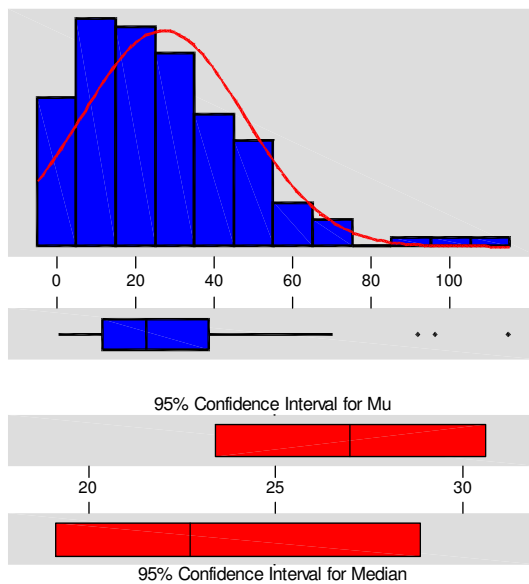
95% Confidence Interval for Mu
 18,6710 43,6108

95% Confidence Interval for Sigma
 12,9693 32,5744

95% Confidence Interval for Median
 16,4238 43,4811

Figura 5.30 – Distribuição do erro percentual do teor de fósforo no fim de sopro, calculando as variáveis explicativas do modelo de partição.

Estatística Descritiva



Variável: Erro do P(10%)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 2,201
P-Value: 0,000

Mean 26,9852
StDev 20,6576
Variance 426,735
Skewness 1,29386
Kurtosis 2,56613
N 128

Minimum 0,400
1st Quartile 11,525
Median 22,700
3rd Quartile 38,750
Maximum 114,500

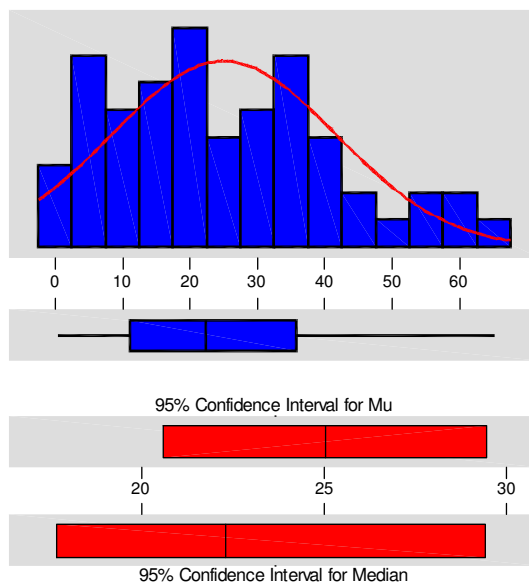
95% Confidence Interval for Mu
23,372 30,598

95% Confidence Interval for Sigma
18,399 23,553

95% Confidence Interval for Median
19,146 28,863

(a)

Estatística Descritiva



Variável: Erro do P(5%)

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 0,605
P-Value: 0,111

Mean 25,0140
StDev 16,6783
Variance 278,164
Skewness 0,548082
Kurtosis -4,3E-01
N 57

Minimum 0,4000
1st Quartile 11,2000
Median 22,3000
3rd Quartile 35,7500
Maximum 65,0000

95% Confidence Interval for Mu
20,5887 29,4394

95% Confidence Interval for Sigma
14,0807 20,4600

95% Confidence Interval for Median
17,6993 29,4000

(b)

Figura 5.31 – Distribuição dos erros percentuais na previsão dos teores de fósforo no fim de sopro, limitando o fechamento do balanço de massa para o fósforo em 10% (a) e 5% (b).

6 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre a desfosforação de aço no Convertedor LD da V&M do Brasil. Este estudo englobou o desenvolvimento de um modelo de previsão de fósforo no aço, além da determinação de todas as variáveis que influenciam no processo de desfosforação do aço. Os resultados alcançados com o desenvolvimento e a utilização deste modelo permitiram que fossem tiradas as seguintes conclusões:

- A equação que descreve a distribuição do fósforo entre metal e escória é:

$$\circ \log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](\%Fe_t)^{5/2}} \right] = -10,0 + \frac{11840}{T} + 0,0532 * \%CaO + 0,0139 * \%MgO$$

	T (K)	%CaO	%MgO	%Fe_t
Mínimo	1599	27,9	5,8	9,4
Máximo	1742	56,2	13,8	39,2

- O modelo termodinâmico para previsão das variáveis explicativas mostrou-se satisfatório para previsão do teor de CaO. A previsão dos teores de MgO e FeO na escória não foi satisfatória em virtude da falta de confiabilidade nos dados de entrada do modelo. Para o teor de MgO, o desgaste do refratário de trabalho influenciou na previsão do seu valor. Já para o teor de FeO na escória, a falta de dados confiáveis dos teores de ferro nos tipos de sucata pode ter influenciado a correta previsão;
- O uso das variáveis %MnO e %P₂O₅ no modelo de distribuição de fósforo não representou melhoria significativa no modelo de previsão do teor de fósforo;
- A limitação dos dados com diferença no fechamento de fósforo, indicou melhoria significativa no modelo de previsão de fósforo. Mostrando que a confiabilidade dos dados é de extrema importância para a previsão do teor de fósforo de fim de sopro.
- O erro percentual associado à previsão do teor de fósforo no aço foi de aproximadamente 25%, utilizando o modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória proposto e dados com limitações no fechamento do balanço de massa para o elemento químico fósforo.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o contínuo aprimoramento dos modelos de previsão do teor de fósforo no aço no fim de sopro, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

- Investigar e quantificar os motivos dos erros do balanço de massa de cada elemento para o Convertedor LD da V&M do Brasil, aumentando a confiabilidade dos dados;
- Desenvolver ferramenta de controle do teor de ferro total na escória utilizando as informações das análises dos gases gerados durante o sopro da corrida;
- Utilizar a teoria iônica das moléculas simples e complexas para desenvolver a distribuição de fósforo entre o metal e a escória, comparando os resultados com as distribuições de fósforo considerando a teoria molecular;
- Investigar a influência da redução do teor de MgO na escória na desfosforação no Convertedor LD considerando faixas de teores diferentes das atuais;
- Quantificar os efeitos econômicos com a redução da massa de entrada de fósforo no Convertedor LD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTLINGER, K., PRESSLINGER, H., KRIEGER, W., PORFERL, G. Dephosphorising of steel in the converter. *Voest-Alpine Stahl Linz GmbH*, p. 77-81, 2000.

BUYDENS, J. M., MARIQUE, C., CASTIAUX, E., CLAES, J., KNOOPS, S., DUTRIEUX, M. On-line control of the blowing process at Cockerill Sambre. *European Oxygen Steelmaking Congress*, Jun. 21-23, 1993. p. 119-124.

DEO, B.; BOOM, R. *Fundamentals of steelmaking metallurgy*. New York: Ed. Prentice Hall International, 1993. 293p.

FRIEDL, E., KAISER, H. P., HEINZ, W. Automatic blowing process in BOF and direct tapping using the sublance system. In: *89th Metec*, May 20-26, 1989, Düsseldorf. p. 28-35.

FRUEHAN, R. J., et al. *The Making, shaping and treating of steel*. 11th ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. 759p.

GAYE, H.; GROSJEAN, J. C. Metallurgical reactions in LBE process. In: *National Open Hearth and Basic Oxygen Steelmaking Conf.*, Proc. 65th, 1982, Pittsburgh. p. 202-210.

HEALY, G. W. A new look at phosphorus distribution. *Journal of The Iron and Steel Institute*, vol. 208, p. 664-668, Jul. 1970.

IDE, K.; FRUEHAN, R. J. Evaluation of phosphorus reaction equilibrium in steelmaking. *I&SM*, p. 65-70, Dec. 2000.

KUMAR, R., KUMAR, S., RAO, A. S. Evaluation of metals of dephosphorization in LD Steelmaking. *Tata Search*, p. 160-168, 2004.

MARIQUE, C., BUYDENS, J. M., CASTIAUX, E., CLAES, J., KNOOPS, S., DUTRIEUX, M. Dynamic control of refining in oxygen convertes. *Steel Times*, p. 155-158, Apr. 1992.

MORALES, A.T.; FRUEHAN, R.J. Thermodynamics of MnO, FeO, and phosphorus in steelmaking slags with MnO contents. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 28B, p. 1111-1117, Dec. 1997.

NASU, M.; MILLS, K. C.; MONAGHAN, B.J.; JAKOBSSON, A.; SEETHARAMAN, S. Effect of slag/metal interfacial tension on kinetics of dephosphorization. *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 26, no. 5, p. 353-357, 1999.

ONO, H.; INAGAKI, A.; MASUI, T.; NARITA, H.; NOSAKA, S.; MITSUO, T.; GOHDA, S. Removal of phosphorus from LD Converter slag by floating separation of dicalcium silicate during solidification. *Transactions ISIJ*, vol. 21, p. 1135-1144, Apr. 1980.

PATHAK, S.; KUMAR, S.; DAS, S.; ROY, S. K.; MAHAPATRA, S. K. Production of low phosphorus steels – Technological alternatives and operating procedures. *Tata Search*, vol. 1, p. 101-108, 2003.

PEHLKE, D.R. Steelmaking – “The Jet Age”. *Metallurgical Transactions B*, vol. 11, p. 539-562, Dec. 1980.

SUITO, H.; INOUE, R. Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorization with MnO-containing BOF slags. *ISIJ*, vol. 35, no. 3, p. 258-265, 1995.

TURKDOGAN, E.T. Assessment of P_2O_5 activity coefficients in molten slags. *ISIJ*, vol. 40, no. 10, p. 964-970, 2000.

WERKEMA, M.C.C., AGUIAR, S. *Análise de Regressão: Como Entender o Relacionamento entre Variáveis de um Processo – Volume 7 da Série Ferramentas da Qualidade*. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais. 1996. 311p.

BIBLIOGRAFIA

BANNENBERG, N.; LACHMUND, H. Metallurgical procedures to achieve very low phosphorus content. In: *ATS Steelmaking Conference*, 1993, Paris: La Revue de Métallurgie, 1994, p.1043-1054.

BENCINI, C., POLI, A., LUNARDI, E. Dynamic slag control in LD/LBE process at Ilva/Pimombino Steel Shop. *European Oxygen Steelmaking Congress*, Jun. 21-23, 1993. p. 137-141.

BERGMAN, A.; GUSTAFSSON, A. Use of optical basicity to calculate phosphorus and oxygen contents in molten iron. In: *International Conference on Molten Slags and Fluxes*, 3rd, 1988, Glasgow. Jun. 27-29, p. 150-153.

CASTRO, L. F. A., SAMPAIO, R. S., TAVARES, R. P. *Termodinâmica metalúrgica*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, 1976. Cap. 1.

FLOOD, H.; GRJOTHEIM, K. Thermodynamic calculation of slag equilibria. *Journal of The Iron and Steel Institute*, p. 64-70, May. 1952.

NAKAMURA, S.; TSUKIHASHI, F.; SANO, N. Phosphorus partition between $\text{CaO}_{\text{SAT}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O}$ slags and liquid iron at 1873K. *ISIJ*, vol. 33, no. 1, p. 53-58, 1993.

PAK, J. J., MIN, D. J., YOU, B. D. Slag foaming phenomena and its suppression techniques in the BOF steelmaking process. *Ironmaking Conference Proceedings*, 1996. p. 767-773.

POMFRET, R.J.; GRIEVESON, P. The kinetics of slag-metal reactions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 22, no. 3, p: 287-299, 1983.

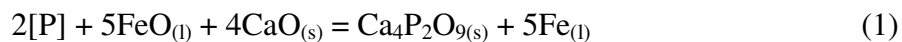
TAKEZOE, H., SAITO, T., EBATO, K., KATSUDA, J., AZUMA, M., HATOGUCHI, S. Some trials in the development of a Stopping Prediction Technique in the BOF at Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd. *ISIJ*, vol. 31, no. 11, p. 1368-1370, 1991.

TURKDOGAN, E. T. Slag composition variations causing variations in steel dephosphorization and desulphurisation in oxygen steelmaking. *ISIJ*, vol. 40, no. 9, p. 827-832, 2000.

ANEXO 1

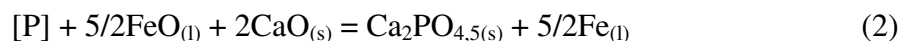
Conceito termodinâmico do modelo de distribuição de fósforo
entre metal e escória

De acordo com Healy (1970), tem-se a seguinte reação de desfosforação:



Sendo que [] representa o estado padrão correspondente ao elemento dissolvido de 1% em peso no ferro. Todas as variáveis descritas neste anexo seguiram a notação listada no item Notação.

Considerando a simplificação hipotética da equação (1):



A variação de energia livre é descrita pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (3)$$

onde: R = constante dos gases (R = 8,31J/mol.K) e T = temperatura (K).

No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Logo:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (4)$$

Sendo:

$$K_{eq} = \frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})[a_{Fe}]^{5/2}}{[h_p](a_{FeO})^{5/2}(a_{CaO})^2} \quad (5)$$

Substituindo na equação (4), obtém-se:

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln \left[\frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})[a_{Fe}]^{5/2}}{[h_p](a_{FeO})^{5/2}(a_{CaO})^2} \right] \quad (6)$$

Considerando o ferro como solvente e seguindo a lei de Raoult, $a_{Fe} \cong N_{Fe} \cong 1$ e $h_p = \%P.f_p$:

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln \left[\frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})}{[\%P \cdot f_P] (a_{FeO})^{5/2} \cdot (a_{CaO})^2} \right] \quad (7)$$

Aplicando as propriedades de logaritmo:

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln(a_{Ca_2PO_{4,5}}) - \ln[\%P] - \ln[f_P] - \ln(a_{FeO})^{5/2} - \ln(a_{CaO})^2 \quad (8)$$

Remanejando os termos da equação (8), tem-se:

$$\ln(a_{Ca_2PO_{4,5}}) - \ln[\%P] - \ln(a_{FeO})^{5/2} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} + \ln[f_P] + \ln(a_{CaO})^2 \quad (9)$$

Aplicando novamente as propriedades do logaritmo:

$$\ln \left[\frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})}{[\%P] (a_{FeO})^{5/2}} \right] = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} + \ln[f_P] + 2 \cdot \ln(a_{CaO}) \quad (10)$$

Sabendo que:

$$a_{Ca_2PO_{4,5}} = \gamma_{Ca_2PO_{4,5}} \cdot N_{Ca_2PO_{4,5}} \quad (11)$$

$$a_{CaO} = \gamma_{CaO} \cdot N_{CaO} \quad (12)$$

$$a_{FeO} = \gamma_{FeO} \cdot N_{FeO} \quad (13)$$

Considerando por simplificação que:

$$\gamma_{Ca_2PO_{4,5}} = \text{constante}, \gamma_{CaO} = \text{constante e } \gamma_{FeO} = \text{constante} \quad (14)$$

tem-se:

$$N_{Ca_2PO_{4,5}} = \text{cte. } \%P_2O_5 \quad (15)$$

$$N_{CaO} = \text{cte. } \%CaO \quad (16)$$

$$N_{FeO} = \text{cte. } \%FeO \quad (17)$$

Logo,

$$a_{Ca_2PO_{4,5}} = cte.\%P_2O_5 \quad (18)$$

$$a_{CaO} = cte.\%CaO \quad (19)$$

Sendo $\%Fe_t$ = soma Fe^{2+} e Fe^{3+} , então:

$$a_{FeO} = cte.\%Fe_t \quad (20)$$

Substituindo as equações (18), (19) e (20) em (10), obtém-se:

$$\ln \left[\frac{(cte.\%P_2O_5)}{[\%P](cte.\%Fe_t)^{5/2}} \right] = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} + \ln[f_p] + 2.\ln(cte.\%CaO) \quad (21)$$

Como $\Delta G^\circ = cte + cte.T$, então:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{cte}{RT} + \frac{cte.T}{RT} \quad (22)$$

Simplificando:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{cte}{T} + cte \quad (23)$$

Substituindo a equação (23) na equação (21), tem-se:

$$\ln \left[\frac{(cte.\%P_2O_5)}{[\%P](cte.\%Fe_t)^{5/2}} \right] = -\left(\frac{cte}{T} + cte \right) + \ln[f_p] + 2.\ln(cte.\%CaO) \quad (24)$$

Sabendo que:

- f_p é aproximadamente constante;
- a transformação do logaritmo neperiano para logaritmo decimal gera mais uma constante;
- $\ln(\%CaO)$ é função de uma constante: $\ln(\%CaO) = cte + cte.\%CaO$ (Healy, 1970).

Pode-se agrupar todas as constantes, separando-as em apenas um termo:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](\%Fe_t)^{5/2}} \right] = - \left(\frac{cte}{T} \right) + cte.\%CaO + cte \quad (25)$$

Finalmente, a partir da equação (25), obtém-se a seguinte equação para a partição do fósforo:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](\%Fe_t)^{5/2}} \right] = \frac{A}{T} + B.\%CaO + C \quad (26)$$

ANEXO 2

Desenvolvimento do modelo termodinâmico para cálculo
das variáveis explicativas do modelo de partição

O modelo termodinâmico é baseado no balanço de massa para determinação da composição química da escória: %CaO, %MgO e %FeO.

Entrada de massa:

1. Ferro-gusa líquido
2. Sucata sólida tipo A (sucata constituída principalmente de aço)
3. Sucata sólida tipo B (sucata constituída principalmente de ferro-gusa)
4. Cal calcítica
5. Cal dolomítica
6. Dolomita crua
7. Minério de ferro

Saída de massa:

1. Aço
2. Escória
3. Lama metálica
4. Gases gerados

Balço do CaO:

Para o desenvolvimento do balanço de CaO foram consideradas as seguintes entradas e saídas:

Entrada de massa:

1. Cal calcítica
2. Cal dolomítica
3. Dolomita crua
4. Minério de ferro

Saída de massa:

1. Escória
2. Lama metálica

$$\%CaO(calc) = \frac{m_{CaO}^{Esc}}{m_{Esc}} * 100 \quad (1)$$

Sendo:

$$m_{CaO}^{Esc} = m_{CaO}^{Entrada} - m_{CaO}^{Lama} \quad (2)$$

Considerando:

$$m_{CaO}^{Entrada} = m_{Fe_2O_3} * \%CaO + m_{Cal} * \%CaO + m_{Dolo} * \%CaO + m_{Crua} * \%CaO \quad (3)$$

$$m_{CaO}^{Lama} = m_{Lama} * \%CaO \quad (4)$$

O valor estimado para a massa de lama é função da geração de lama do sistema de desempoeiramento primário do Convertedor LD de acordo com a produção de aço.

A massa de escória é dada por:

$$m_{Esc} = m_{Entrada}^{Total} - m_{Aço} - m_{Gases} - m_{Lama} \quad (5)$$

Sendo:

$$m_{Entrada}^{Total} = m_G + m_{SucA} + m_{SucB} + m_{O_2} + m_{Cal} + m_{Dolo} + m_{Crua} + m_{Fe_2O_3} \quad (6)$$

$$m_{Gases} = m_{CO} + m_{CO_2} \quad (7)$$

Considerando:

$$m_{CO} = m_C * \frac{\%CO}{100} * \frac{PM_{CO}}{PM_C} \quad (8)$$

$$m_{CO_2} = m_C * \frac{\%CO_2}{100} * \frac{PM_{CO_2}}{PM_C} \quad (9)$$

Sabendo que:

$$m_C = m_C^{Entrada} - m_C^{Aço} \quad (10)$$

Sendo:

$$m_C^{Entrada} = m_G * \%C + m_{SucA} * \%C + m_{SucB} * \%C \quad (11)$$

$$m_C^{Aço} = m_{Aço} * \%C \quad (12)$$

Os teores de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) foram considerados, respectivamente, 90% e 10%.

Balço do MgO:

Para o desenvolvimento do balanço de MgO foram consideradas as seguintes entradas e saídas:

Entrada de massa:

1. Cal calcítica
2. Cal dolomítica
3. Dolomita crua

Saída de massa:

1. Escória
2. Lama metálica

$$\%MgO(calc) = \frac{m_{MgO}^{Esc}}{m_{Esc}} * 100 \quad (13)$$

Sendo:

$$m_{MgO}^{Esc} = m_{MgO}^{Entrada} - m_{MgO}^{Lama} \quad (14)$$

Considerando:

$$m_{MgO}^{Entrada} = m_{Cal} * \%MgO + m_{Dolo} * \%MgO + m_{Crua} * \%MgO \quad (15)$$

$$m_{MgO}^{Lama} = m_{Lama} * \%MgO \quad (16)$$

A massa de escória foi a mesma da equação (5).

Balanço do FeO:

Para o desenvolvimento do balanço de FeO foram consideradas as seguintes entradas e saídas:

1. Ferro-gusa líquido
2. Sucata sólida tipo A (sucata constituída principalmente de aço)
3. Sucata sólida tipo B (sucata constituída principalmente de ferro-gusa)
4. Minério de ferro

Saída de massa:

1. Aço
2. Escória
3. Lama metálica

$$\%FeO(calc) = \frac{m_{FeO}^{Esc}}{m_{Esc}} * 100 \quad (17)$$

Sendo:

$$m_{FeO}^{Esc} = (m_{Fe}^{Entrada} - m_{Aço}^{Fe} - m_{Lama}^{Fe}) * \frac{PM_{FeO}}{PM_{Fe}} \quad (18)$$

Considerando:

$$m_{Fe}^{Entrada} = m_G * \%Fe + m_{SucA} * \%Fe + m_{SucB} * \%Fe + m_{Fe_2O_3} * \%Fe \quad (18)$$

$$m_{Aço}^{Fe} = m_{Aço} * \%Fe \quad (19)$$

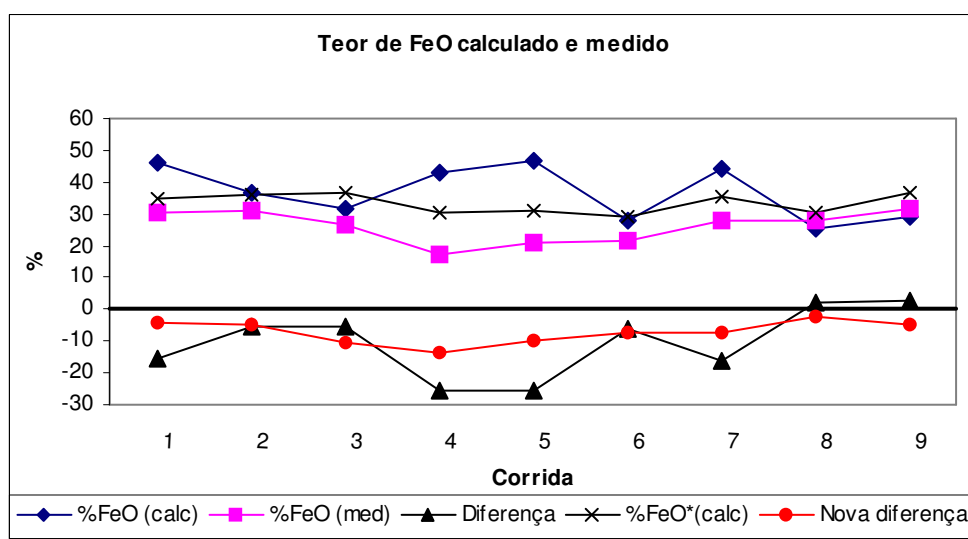
$$m_{Lama}^{Fe} = m_{Lama} * \%Fe \quad (20)$$

A massa de escória foi a mesma da equação (5).

Outro modelo de previsão do teor de ferro na escória foi proposto a partir da informação do teor de carbono de fim de sopro. Com base nas informações dos teores de ferro na escória e com os valores inversos dos teores de carbono de fim de sopro, encontrou-se a seguinte equação (21):

$$\%FeO_{(calc)}^* = \left(\frac{0,3119}{\%C} + 13,926 \right) * \frac{PM_{FeO}}{PM_{Fe}} \quad (21)$$

Utilizou-se a equação (21) para determinar os novos valores de óxido de ferro na escória comparados com os valores calculados pela a equação (17) e apresentados na Figura 5.9(b). A Figura abaixo, de forma ilustrativa, apresenta os novos resultados para os teores de óxido de ferro na escória.



Pode-se observar que os valores referentes à diferença entre o teor de óxido de ferro calculado pela a equação (21) e o teor de óxido de ferro medido (Nova diferença) obtiveram menor dispersão em relação à diferença dos teores de óxidos de ferro calculados pela equação (17). Mesmo assim, os valores calculados pela equação (21) apresentaram, para alguns casos, diferenças da ordem de 10%.

ANEXO 3

Desenvolvimento do modelo de previsão do teor
de fósforo de fim de sopro

O cálculo do teor de fósforo no aço no final do sopro utiliza a equação de distribuição de fósforo em conjunto com o seu balanço de massa.

O balanço de massa para o fósforo pode ser equacionado da seguinte forma:

Entradas de fósforo:

$$1. \text{ Ferro-gusa líquido: } m_G * \frac{\%P_G}{100} \quad (1)$$

$$2. \text{ Sucata sólida tipo A (sucata constituída principalmente de aço): } m_{SucA} * \frac{\%P_{SucA}}{100} \quad (2)$$

$$3. \text{ Sucata sólida tipo B (sucata constituída principalmente de ferro-gusa): } m_{SucB} * \frac{\%P_{SucB}}{100} \quad (3)$$

$$4. \text{ Cal calcítica: } m_{Cal} * \frac{\%P_{Cal}}{100} \quad (4)$$

$$5. \text{ Cal dolomítica: } m_{Dolo} * \frac{\%P_{Dolo}}{100} \quad (5)$$

$$6. \text{ Dolomita crua: } m_{Crua} * \frac{\%P_{Crua}}{100} \quad (6)$$

$$7. \text{ Minério de ferro: } m_{Fe_2O_3} * \frac{\%P_{Fe_2O_3}}{100} \quad (7)$$

Saídas de fósforo:

$$1. \text{ Aço: } m_{Aço} * \frac{\%P_{Aço}}{100} \quad (8)$$

$$2. \text{ Escória: } m_{Esc} * \frac{\%P_{P_2O_5}}{100} * \frac{2 * PM_P}{PM_{P_2O_5}} \quad (9)$$

$$3. \text{ Lama metálica: } m_{Lama} * \frac{\%P_{Lama}}{100} \quad (10)$$

A partir das equações (1) a (7) determina-se a massa total de fósforo que entra no Convertedor LD. Essa massa será designada por α . Tem-se que:

$$\alpha = m_{Aço} * \frac{\%P}{100} + m_{Esc} * \left(\frac{\%P_2O_5}{100} * \frac{2 * PM_P}{PM_{P_2O_5}} \right) \quad (11)$$

Como os teores de fósforo no aço e na escória não são conhecidos, utilizou-se a equação de distribuição de fósforo entre metal e escória:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P] * (\%Fe_t)^{5/2}} \right] = -10,0 + \frac{11840}{T} + 0,0532 * \%CaO + 0,0139 * \%MgO \quad (12)$$

Considerando que o lado direito da equação (12) é conhecido. Esse novo valor será designado por β :

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P] * (\%Fe_t)^{5/2}} \right] = \beta \quad (13)$$

O teor de ferro na escória pode ser determinado por intermédio das equações (17) ou (21) do Anexo 2. Após a correção estequiométrica do teor de óxido de ferro para o teor de ferro na escória e retirando o valor logaritmo de β , tem-se:

$$\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = (\%Fe_t)^{5/2} * 10^\beta \quad (14)$$

Designando o lado direito da equação (14) por γ , tem-se:

$$(\%P_2O_5) = [\%P] * \gamma \quad (15)$$

Substituindo a equação (15) na equação (11), encontramos:

$$\%P = \frac{\alpha}{\frac{m_{Aço}}{100} + \frac{m_{Esc}}{100} * \gamma * \left(\frac{2 * PM_P}{PM_{P_2O_5}} \right)} \quad (16)$$