

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

DISSERTAÇÃO

**“Análise qualitativa da descarburização do MRPL da ArcelorMittal
Inox Brasil através do teor de oxigênio do gás da exaustão.”**

Autor: Leonardo Silva Motta

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte, fevereiro de 2011.

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

Leonardo Silva Motta

**“Análise qualitativa da descarburização do MRPL da ArcelorMittal
Inox Brasil através do teor de oxigênio do gás da exaustão.”**

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

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte 2011
Escola de Engenharia da UFMG

Aos meus pais, Joaquim e Áurea,
meu irmão Lúcio, minha esposa
Karen Louise Motta
e ao Tio Carlos Motta

Agradecimentos

À minha esposa Karen, principalmente pelo apoio nos momentos de maior ausência. Meus queridos pais, perfeitos pelo amor, e meu irmão Lúcio.

Aos doutores da metalurgia, importantíssimos na construção da minha identidade técnica. Os professores: Roberto Parreiras, Osmário Delareti e Dagoberto Brandão. Os engenheiros: Edson Rossi, José Geraldo Ank, Francisco Manoel, Carlos Batista e João Domingos. Os analistas: João Geraldo, Thiago Egidio, Nildomar Ferreira e Paulo Henrique.

À ArcelorMittal Inox Brasil, pela confiança muito além da relação empregatícia.

Especial agradecimento aos colaboradores da produção MRPL a quem represento pelos nomes de Célio e Flávio Faria.

Também agradecimento especial ao companheiro de longa data Décio Sartori pelos valores profissionais e pela competência ímpar.

Aos gerentes Leonam Almeida, Max Damásio, Luis Otávio Procópio e Otávio Augusto pela postura de liderança e pela aproximação pessoal.

Ao analista Edilson Cavaliere pela rica contribuição técnica.

Amigo e incentivador Leonardo Silvestre por sua visão profissional privilegiada e ao mesmo tempo generosa.

À White Martins pelo apoio à continuidade deste trabalho.

Ao amigo Helio Gabriel pelo exemplo de fé, no trabalho e sobretudo no ensino.

Orientador Luiz Fernando pelas precisas contribuições e pela disponibilidade. Pedro Nolasco por sua dedicação à metalurgia e seu incentivo exemplar.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1	Processos de Fabricação de Aço.	8
3.2	Processos com Sopro Combinado	10
3.3	Descarburação de um processo BOF.....	13
3.4	Aspectos termodinâmicos da descarburação	14
3.5	Relação entre carbono e a temperatura do banho.....	15
3.6	Aspectos cinéticos da descarburação	17
3.7	Carbono crítico de um processo BOF.....	19
3.8	Estudo quantitativo da descarburação.....	20
3.9	Oxigênio Contido no Gás de Exaustão:.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Considerações iniciais.....	30
4.2	Determinação das variáveis de processo	31
4.3	Cálculos termodinâmicos.	33
4.4	Determinação do teor mínimo do oxigênio na exaustão.	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Relação entre carbono e oxigênio dissolvidos	37
5.2	Ajuste polinomial dos dados reais.	40
5.3	Estimativa do teor mínimo de oxigênio na exaustão.	44
5.4	Influência do gás inerte imposto pelo modelo matemático.....	53
5.5	Influência da vazão de gás inerte sobre o teor mínimo de O ₂	55
6	CONCLUSÕES	59
7	TRABALHO FUTURO	60
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
9	BIBLIOGRAFIA	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Curva típica do oxigênio contido no gás da exaustão do aço SAE 1016 produzido no MRPL(ArcelorMittal Inox Brasil, 2009).	2
Figura 1-2 Descarburização típica de processos BOF segundo Neto (1981).	3
Figura 1-3 Desenho esquemático da localização do medidor de oxigênio instalado no convertedor MRPL da ArcelorMittal Inox Brasil	4
Figura 1-4 Desenho esquemático das reações de oxidação no convertedor	5
Figura 3-1 Esquema Padrão de um convertedor LD e representação dos fluxos de aço líquido e gases durante processo (www.stahl-online.de,2009).	9
Figura 3-2 Diagrama de Equilíbrio reação de Descarburização em função da pressão total do sistema (Carvalho <i>at al</i> , 1977).	15
Figura 3-3 Diagrama binário Fe-C e detalhe da variação da temperatura do aço produzido em convertedores BOF (BOF Guide, 2006).	16
Figura 3-4 Diagrama esquemático de um modelo de descarburização segundo Silva (2008).	18
Figura 3-5 Diagrama representativo das fases da descarburização segundo Junior(2005).	21
Figura 3-6 Reações de oxidação durante o sopro em processos BOF, segundo Deo <i>apuod</i> Almeida (2008).	22
Figura 3-7 Oxidações metálicas e composição da escória durante sopro de oxigênio segundo Smoktii (1977)	24
Figura 3-8: Detalhe do topo de um convertedor (www.voestalpine.com, 2011)	26
Figura 3-9 Desenho esquemático sistema carbometria do AOD da ArcelorMittal Inox Brasil segundo Filho (2008).	26
Figura 3-10 Gráfico da evolução da composição química do gás de exaustão de um conversor BOF segundo Scipolo (2008).	27
Figura 3-11 Desenho esquemático convertedor BOF e principais reações envolvidas, <i>www.practicalmaintenance.net</i> (2008).	28
Figura 5-1 Teor de carbono(%) em função do teor de oxigênio(%) alterando a vazão de gás inerte (modelo matemático) no aço SAE1012 produzido MRPL ArcelorMittal Inox Brasil período de janeiro a julho 2010.	38
Figura 5-2 Ajustes polinomiais de graus 4,5 e 6 e os dados reais do processo da corrida 011420G do aço SAE 1012.	42

Figura 5-3 R^2 (coeficiente quadrático de regressão) dos polinômios de graus 4, 5 e 6 das amostras de corridas do aço SAE 1012 produzidas em 2010.....	43
Figura 5-4 Definição do teor mínimo de oxigênio na exaustão na corrida 012042H do aço SAE1012. Corrida produzida com injeção de argônio em 12,5 Nm ³ /min.....	45
Figura 5-5 Definição do teor mínimo de oxigênio na exaustão na corrida 012118F do aço SAE1012. Corrida produzida com injeção de argônio em 6 Nm ³ /min.....	46
Figura 5-6 Definição do teor mínimo de oxigênio na exaustão na corrida 012120B do aço SAE1012. Corrida produzida com injeção de argônio em zero.....	47
Figura 5-7 Detalhe das reações de pós-combustão em convertedores <i>www.practicalmaintenance.net (2008)</i>	48
Figura 5-8 Influência da temperatura e da descarburização sobre o oxigênio contido no gás da exaustão.....	52
Figura 5-9 Correlação entre a vazão total de argônio imposta pelo modelo e o teor mínimo do oxigênio na exaustão dos aços SAE1012.....	53
Figura 5-10 Medição do tempo de processo até o teor mínimo de oxigênio na exaustão variando vazão de argônio pelo modelo.....	55
Figura 5-11 Previsão qualitativa da descarburização do processo aço SAE1012 produzido MRPL a partir da tendência do oxigênio nos gases de exaustão.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela IV-1 Composição química média ferros gusa produzidos em 2009.....	31
Tabela IV-2 Composição química objetivada dos aços SAE1012 e SAE1016.....	31
Tabela IV-3: Parâmetros de processo definidos nos experimentos	32
Tabela V-1 Ajuste polinomial da curva de oxigênio contido no gás de exaustão na corrida 011420G aço SAE1012.....	41
Tabela V-2 R^2 nos polinômios de graus 3, 4 e 5 amostrados em corridas SAE 1012 produzidas em 2010.....	43
Tabela V-3 Levantamento do teor mínimo de oxigênio na exaustão em função da vazão de gás inerte imposta pelo modelo matemático.	53
Tabela V-4 Condições de teste para identificação do tempo de processo no qual o teor de oxigênio na exaustão é mínimo. Foram utilizadas 72 corridas em cada experimento.	55

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

IABr	Instituto Aço Brasil
BOF	<i>Basic Oxygen furnace</i> (Convertedores a Oxigênio com escórias Básicas)
CO	gás monóxido de carbono (atm)
CO ₂	gás dióxido de carbono (atm)
AOD	Argon Oxygen Decarburization (Convertedor para descarburização a Oxigênio e Argônio)
MRPL	Metal Refining Process by Lance (Convertedor para Refino Metálico com Processo a Lança)
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> (Sociedade dos Engenheiros Automotivos)
CFS	<i>Carbono Final de Sopro (%)</i>
h_c	atividade henriana do carbono ()
h_o	atividade henriana do oxigênio ()
P_{CO}	pressão do CO no equilíbrio (atm)
ΔG^0	energia livre de Gibbs padrão (Kcal/mol)
R	constante universal dos gases (atm.l.K ⁻¹ mol ⁻¹)
T	temperatura (K)
t	tempo (min)
$K^{(1)}, K^{(2)}$	constantes de equilíbrio da reação ()
f_c	coeficiente de atividade henriano do carbono ()
f_o	coeficiente de atividade henriano do oxigênio ()
$\frac{dC}{dt}$	taxa de descarburização (%/min)
$\frac{dO}{dt}$	taxa de desoxidação (%/min)
%C	percentual de carbono dissolvido (%)
\underline{C}	atividade do carbono ()
C_{cr}	carbono crítico processo (%)

RESUMO

O teor de oxigênio contido no gás da exaustão do MRPL foi acompanhado durante a produção dos aços SAE1012 e SAE1016 na ArcelorMittal Inox Brasil. Os objetivos foram relacionar qualitativamente a descarburização deste processo com o oxigênio da exaustão e identificar a influência da vazão de gás inerte praticada pelo modelo matemático sobre este oxigênio.

Primeiramente foram correlacionados os teores de carbono e oxigênio de fim de sopro. Os dados reais foram comparados ao equilíbrio estabelecido termodinamicamente.

Um polinômio de grau 6 foi ajustado aos dados reais com objetivo de se conhecer a tendência do oxigênio na exaustão. De posse deste polinômio foi calculada a derivada para determinar os pontos de mínimo e máximo desta tendência.

Então a injeção de argônio foi alterada pelo modelo matemático nas condições 0, 6Nm³/min e 12,5Nm³/min. O objetivo era estabelecer a correlação entre a agitação do banho e o teor mínimo de oxigênio da curva.

Os resultados mostraram que quanto menor o carbono final de sopro deste processo maior será o oxigênio dissolvido no banho. Este oxigênio dissolvido será maior, ainda, se a agitação do banho nos estágios finais do processo for menor.

As alterações impostas pelo modelo não correspondem às condições ótimas de processo. O carbono crítico do processo é alcançado próximo aos 70% do tempo de sopro. Entretanto, o aumento da injeção de gás inerte só é imposta pelo modelo a partir dos 80% da evolução do processo.

Os resultados do trabalho são coerentes com as referências bibliográficas. Assim, mostra que é possível prever qualitativamente a descarburização do processo utilizando apenas a tendência do oxigênio contido no gás da exaustão.

ABSTRACT

The oxygen content in MRPL exhausted gas was observed in SAE1012 and SAE1016 produced in ArcelorMittal Inox Brasil. The aims were to make qualitative relation between point carbon content and exhausted gas oxygen content, and identify the influence of inert gas flow on the gas exhausted oxygen content.

In the first step the carbon content was correlated with end point oxygen content. The process data was comparing to the equilibrium thermodynamically established.

It was adjusted to 6 point polynomial with data process in order to know the oxygen exhausted trend. After this, it was calculated the first derived to determine the minimum and maximum points.

So the argon flow was modified for mathematical model in conditions 0, 6Nm³/min and 12,5Nm³/min. The aim was establishing correlation between the agitation and the gas oxygen content.

The result shows that when the point carbon content is low the oxygen content is high. The increase agitation means the decrease oxygen content in bath. The mathematical model changed the inert gas flow in 80% of the process. But the critical carbon content is reached above 70% of the process. So the actual process is not corresponding to MRPL optimized process.

There are consistency between bibliographic references and the data of the work. It is possible to preview qualitatively decarburizing rate by studying the gas exhausted oxygen content.

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Instituto Aço Brasil (IABr), a indústria brasileira do aço foi uma das mais atingidas pelos efeitos da crise econômica mundial de 2009 (www.acobrasil.org.br). Sua capacidade instalada, estimada em 42 milhões de toneladas por ano, é muito superior à demanda interna tornando o setor altamente dependente do mercado externo. A valorização da moeda brasileira (R\$) frente ao dólar (US\$) e a forte agressividade de produtores internacionais como a China tornam este panorama mais desfavorável.

Uma maneira de combater esta conjuntura é reduzir os custos. Assim, o aço brasileiro ganha competitividade e atrai mais investimentos. Atualmente grandes investimentos na siderurgia estão sendo planejados. O objetivo é expandir o parque siderúrgico nacional para 77 milhões de toneladas até o final de 2012.

Uma oportunidade de melhoria, e a consequente redução de custos, foi indentificada em um dos convertedores da ArcelorMittal Inox Brasil. Esta oportunidade foi descoberta apartir de levantamentos de rotina.

Foram realizados acompanhamentos no processo MRPL (Metal Refining Process by Lance) com objetivo de aumentar sua performance. Neles, foi observado que a tendência do oxigênio contido no gás da exaustão assumia comportamento padrão. Este padrão é evidente quando se repete o carbono objetivado no final do sopro.

Assim foram levantadas curvas de oxigênio contido no gás da exaustão em aços com teor de carbono abaixo de 0,16%. O resultado deste levantamento foi a obtenção de uma curva típica, conforme apresenta a figura 1-1.

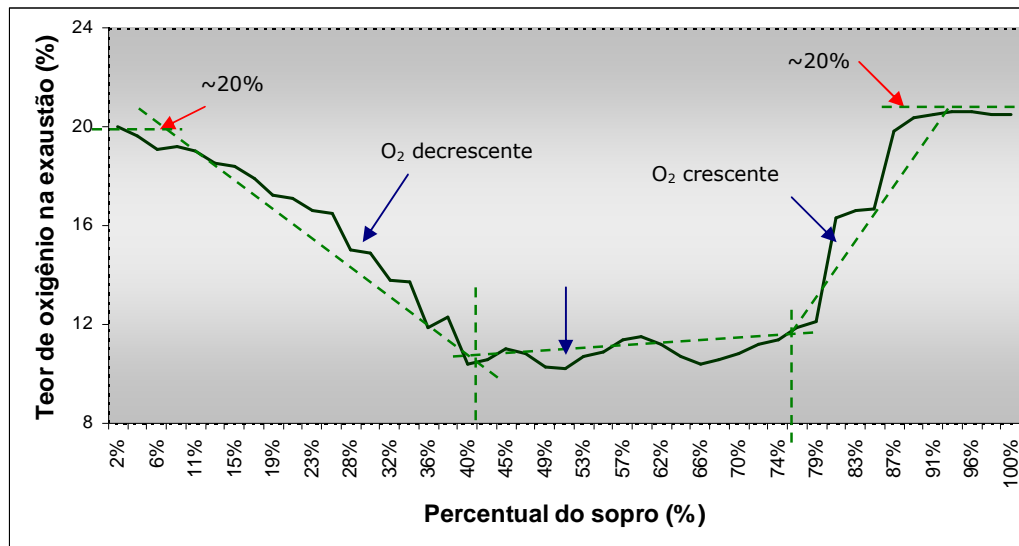


Figura 1-1 Curva típica do oxigênio contido no gás da exaustão do aço SAE 1016 produzido no MRPL(ArcelorMittal Inox Brasil, 2009).

A curva apresentada na figura 1-1 foi comparada ao gráfico da descarburização típico como mostra figura1-2. Nesta figura é apresentado que a descarburização apresenta fases distintas. (Neto, 1981).

A nítida analogia qualitativa entre a curva do oxigênio e o inverso da descarburização abriu precedente para uma investigação.

A falta de equipamentos de medição de demais gases da exaustão deste convertedor reforça a importância deste estudo. Estes gases são: CO₂, CO e residuais de N₂, H₂, Argônio e umidade.

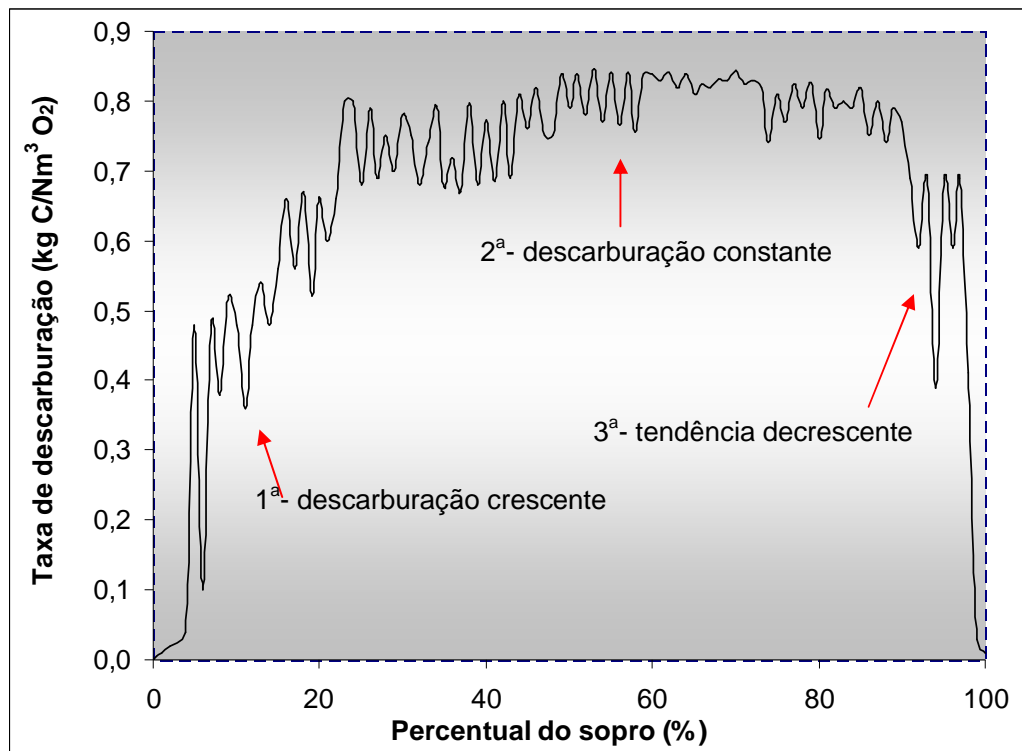


Figura 1-2 Descarburização típica de processos BOF segundo Neto (1981).

O convertedor MRPL não possui medidores dos gases CO e CO₂. Assim, não é possível aplicar metodologia da carbometria para mensurar a descarburização. A carbometria é um sistema que executa cálculos para prever o teor de carbono contido no banho durante o processo. Utiliza analisadores e cálculo de balanços de massa entre as matérias primas e os gases produto BOF (Filho, 2008). Assim, sem todos os analisadores não é possível calcular a descarburização. Entretanto, diversas referências apresentam que o comportamento do oxigênio da exaustão pode prever qualitativamente as fases da descarburização do processo (Iwamura, 2008).

O medidor de oxigênio instalado na exaustão mensura o teor de oxigênio nos gases produto. O resultado é enviado ao sistema supervisor quando é plotado em um gráfico. A figura 1-3 mostra, de maneira esquemática, a localização deste medidor.

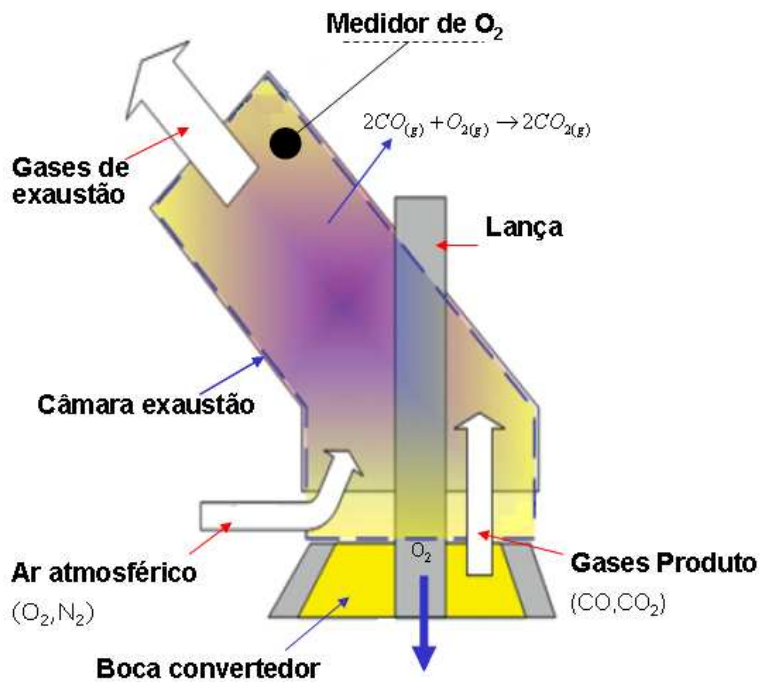
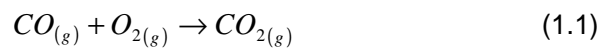


Figura 1-3 Desenho esquemático da localização do medidor de oxigênio instalado no conversor MRPL da ArcelorMittal Inox Brasil

A reação de pós combustão (1.1) pode ocorrer dentro ou fora do conversador. Caso aconteça fora será favorecida pela entrada de oxigênio do ar atmosférico pois a “boca” do conversador é aberta. Também ocorre dentro devido a presença dos gases CO, O_2 e CO_2 . Estas reações são mostradas nas figuras 1-3 e 1-4.



onde: CO, O_2 e CO_2 são os gases monóxido de carbono, oxigênio e dióxido de carbono respectivamente.

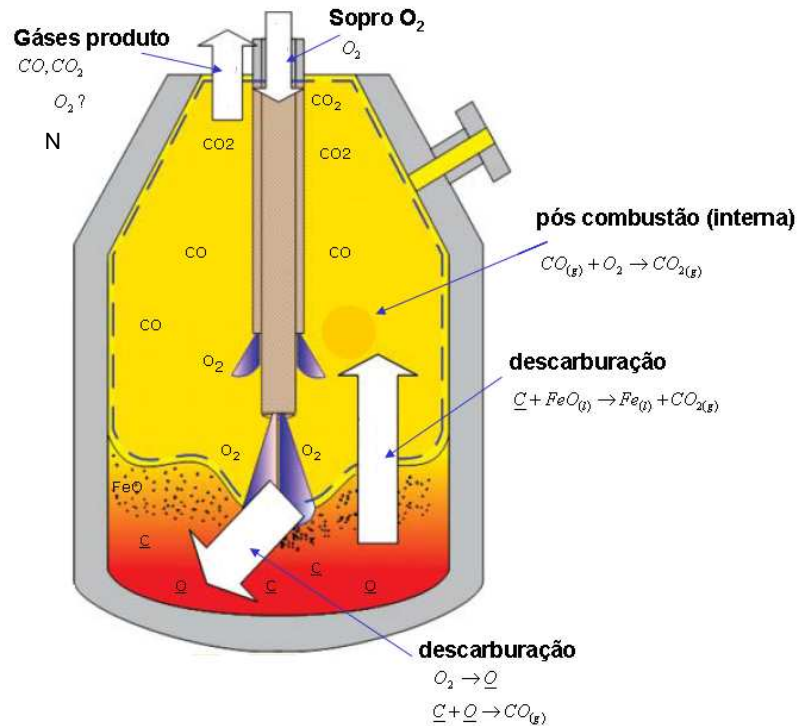


Figura 1-4 Desenho esquemático das reações de oxidação no convertedor

As fontes de oxigênio são condicionadas às reações de pós combustão e podem ser discriminadas:

- 1) Oxigênio injetado pela lança e não consumido na pós combustão de dentro do convertedor. Esta fonte é mínima porque o convertedor tende ao excesso de CO e O₂. Assim, a descarbonização tende a se delocar do equilíbrio no sentido da formação dos produtos (CO₂) segundo princípio Le Chatelier (Pardo, 1993).
- 2) Oxigênio proveniente do ar atmosférico não consumido na pós combustão da câmara.

Diversos autores afirmam que o comportamento do oxigênio da exaustão é função da eficiência da descarbonização do processo (Iwamura *et ali.*, 1992).

É possível prever o qualitativamente a descarbonização através do comportamento do oxigênio na exaustão. E, de posse destas informações, utilizar as ferramentas do equipamento para intervir no processo melhorando sua performance. Com isso, contribuir na sua estratégia de redução de custo.

Influências externas podem afetar a condição de arraste do ar atmosférico para dentro da câmara. A consequência deste fenômeno é o impacto direto na medição dos gases de exaustão.

Um delas é a posição da câmara em relação a “boca” (ou topo) do convertedor. Caso varie ao longo da corrida a quantidade de ar absorvido sofrerá alteração. O aumento da altura tende a aumentar o arraste pois a área disponível ao arraste do ar atmosférico cresce.

Outra informação importante é a condição de limpeza da boca do convertedor. A presença de “cascão” (resíduos sólidos impregnados na parede) tende a dificultar a entrada de ar no local. Este cascão é inerente ao processo e pode afetar o resultado da análise do gás porque altera a área disponível ao arraste.

Vazamentos da água de refrigeração da câmara são altamente indesejáveis. A presença de água no local também interfere na composição do gás. A alta temperatura local forma vapor d’água na região de arraste interferindo na análise.

Para minimizar estes fatores foram estabelecidos critérios de manutenção e limpeza da câmara e “boca” (topo) do convertedor. Caso seja observado cascão (visual) a corrida produzida não será considerada no trabalho. Os “cascões” são eliminados naturalmente quando há intervalo entre sopros superior a 20 minutos. Este é o tempo necessário para a contração térmica das paredes metálicas desprender o material impregnado a partir da refrigeração imposta. Além disso é observado na prática que o cascão não aumenta significativamente durante um sopro.

As inspeções visuais padrão serão rigorosamente cumpridas para evitar vazamentos de água. Caso seja observado o processo é interrompido imediatamente para solução do problema. Esta é uma norma de segurança e portanto tem condição prioritária.

A câmara de exaustão do convertedor MRPL da ArcelorMittal Inox é fixa. Portanto sua altura em relação à boca não sofre alteração significativa durante a corrida.

2 OBJETIVOS

Relacionar qualitativamente a descarburização do processo do MRPL com o teor de oxigênio contido no gás da exaustão nos aços SAE1012 e SAE1016.

Avaliar se o modelo matemático do convertedor MRPL acerta o momento crítico do sopro para produzir os aços SAE1012 e 1016.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de Fabricação de Aço.

Os processos de fabricação de aço são designados pelo tipo de forno e pela natureza da escória produzida. Os tipos de fornos mais conhecidos são: Bessemer, Siemens-Martin, LD, AOD (*Argon oxygen decarburization*), MRPL (*Metal Refine Process By Lance*) e Forno Elétrico. As escórias resultantes podem ser classificadas como básicas, quando possuem excesso de óxidos básicos como: CaO, Na₂O e BaO. Ou podem ser ácidas, quando têm excesso de óxidos como: SiO₂, P₂O₅ e TiO₂. O seu principal objetivo consiste em transformar a carga metálica, normalmente constituída do ferro-gusa e sucata, em aço e escória, através da redução dos teores de carbono, silício, fósforo e enxofre através de reações controladas.

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 pôde ser feita pela redução do minério de ferro na presença de carbono. Na presença excessiva de carbono, 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.

Um dos processos mais difundidos de fabricação de aço é o BOF (Fornos Básicos a Oxigênio). É caracterizado, basicamente, por possuir sopro de oxigênio puro em altíssimas velocidades (super sônicas). Atualmente é amplamente utilizado em escala industrial em função de sua alta produtividade e baixo custo agregado.

O processo BOF tem como objetivo produzir aço com a composição química, temperatura e carga desejada através de reações químicas de caráter oxidante. Uma importante contribuição para a fabricação em escala do aço, além da produtividade dos processos BOF, foi a sua capacidade de fabricar produto com composição química com faixas mais estreitas e conseqüente incremento na qualidade de seus produtos (Araújo, 1997). A figura 3-1 apresenta figura esquemática convertedor convencional e o fluxo de oxigênio durante o processo.

O processo LD foi rapidamente introduzido no Brasil, através da Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, cuja aciaria LD da usina da cidade de João Monlevade-MG, entrou em funcionamento em 1957, menos de 5 anos após a primeira usina LD da cidade precursora de Linz, na Austria. Em 1963 iniciaram-se também, as operações nas usinas da Companhia Siderúrgica Mannesmann de Belo Horizonte-MG e Intendente Câmara, e da Usiminas, em Ipatinga-MG. Novas aciarias LD foram instaladas, sendo que, já em 1979 a produção brasileira de aço LD atingiu a marca de 8,8 milhões t/ano. (Mundim,1985)

As vantagens do processo a oxigênio são:

- a. Alta produtividade.
- b. Permitir o reaproveitamento de sucata de recirculação (gerada na própria usina) e que pode corresponder a 20% de aço bruto. Esta sucata é isenta das impurezas que a sucata externa (obsolescência ou ferro velho), ou de processamento industrial, costumam a apresentar.
- c. Comparado com uma Aciaria Siemens-Martin, o investimento é cerca de 40%

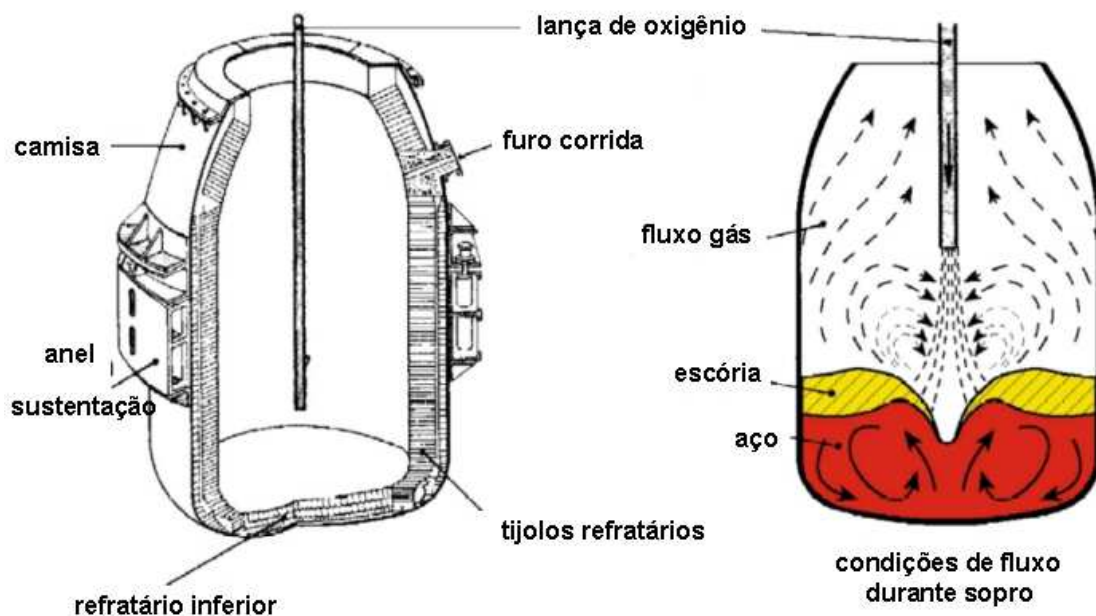


Figura 3-1 Esquema Padrão de um conversor LD e representação dos fluxos de aço líquido e gases durante processo (www.stahl-online.de,2009).

3.2 Processos com Sopro Combinado

A partir da década de 70 foi iniciado o desenvolvimento de convertedores que combinassem as vantagens do sopro de oxigênio pelo topo e pelo fundo. Sendo o sopro de gás inerte pelo fundo, uma das principais variações deste processo.

As principais vantagens do processo de sopro de oxigênio pelo fundo do convertedor, quando comparado com o processo de sopro de oxigênio pelo topo, segundo Júnior (2005) são:

- a. Melhoria do rendimento metálico devido menor %Fe total na escória,
- b. Melhoria da partição de fósforo e enxofre entre metal e escória,
- c. Melhoria da qualidade dos produtos devido a redução do % de oxigênio dissolvido no metal,
- d. Possibilidade da produção de aços com teores muito baixos de carbono sem a superoxidação do metal e escória,
- e. Baixos teores de nitrogênio no aço,
- f. Melhor controle do sopro,
- g. Alta reprodutibilidade.

A utilização de oxigênio puro pelas ventaneiras Bessemer, levou à obtenção de elevadíssimas temperaturas na região das ventaneiras e, conseqüentemente, sérios problemas de desgaste. Então foram feitos diversos estudos para mitigação do problema. Uma das soluções empregadas foi a adição de um gás endotérmico, normalmente um hidrocarboneto. Ao se decompor, este gás refrigerava a região próxima do fundo do vaso viabilizando sua utilização por mais tempo.

Algumas desvantagens deste processo, como:

- a. Baixa capacidade de fusão de sucata,
- b. Alto desgaste do fundo do convertedor,
- c. Alto teor de hidrogênio no vazamento,
- d. Dificuldade de produzir corridas com alto teor de carbono, devido à alta intensidade de mistura de sopro.

Sopros combinados apresentam as reações químicas mais rápidas e completas. Além disso, há menores teores de Fe na escória e menores quantidades de fumaças vermelhas. Isto contribui para melhoria dos impactos ambientais e também para

redução das perdas térmicas. A figura 3.2 ilustra forno BOF com sopro combinado denominado de MRPL (Metal Refine Process by Lance).

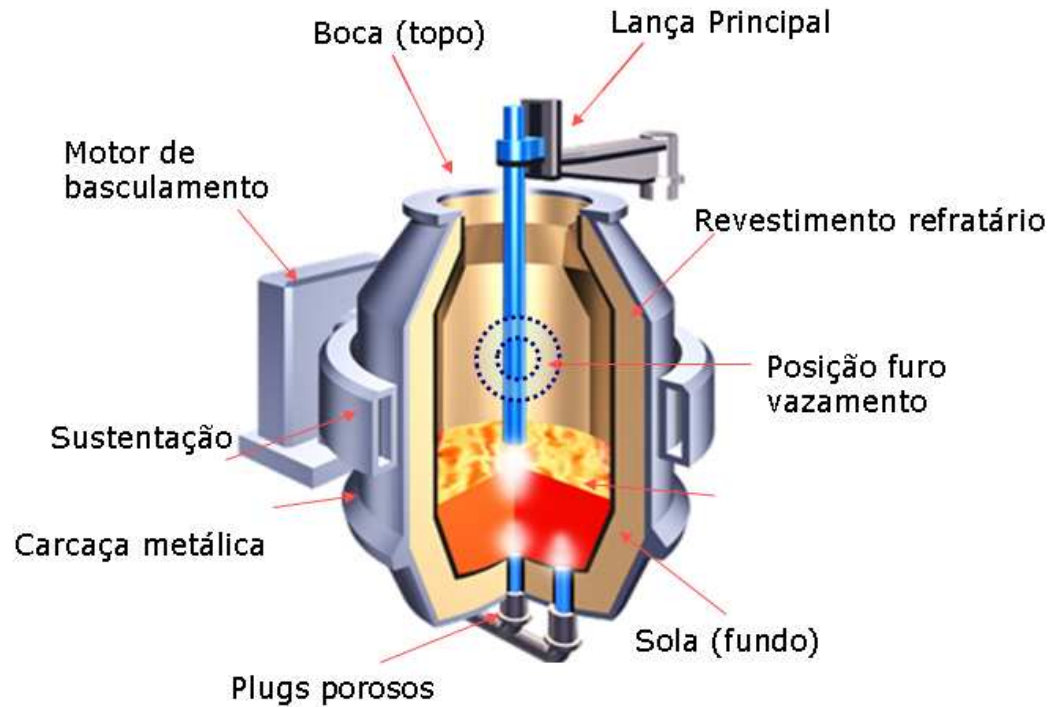


Figura 3-2 Esquema de um convertedor de sopro combinado MRPL (Metal Refining Process By Lance: *documento interno AMIB ArcelorMittal Inox Brasil*).

Júnior (2005) cita que, sopros combinados têm a finalidade de favorecer a cinética de reação. Normalmente é injetando o oxigênio por cima com uma lança e o gás inerte pelo fundo do convertedor. Isto facilita o processo e capta os benefícios do sopro por cima juntamente com a agitação do banho, pela injeção de gás inerte por baixo.

A figura 3-4 mostra fotografia de um convertedor tipo BOF (MRPL) da usina da Arcelormittal Inox Brasil e a figura 3-4 mostra as fases presentes na reação de descarburização de convertedor convencional. www.sublance-probes.com, (2010).



Figura 3-3 Foto de um Convertidor BOF, durante o carregamento (www.info.industry.siemens.com,2010).

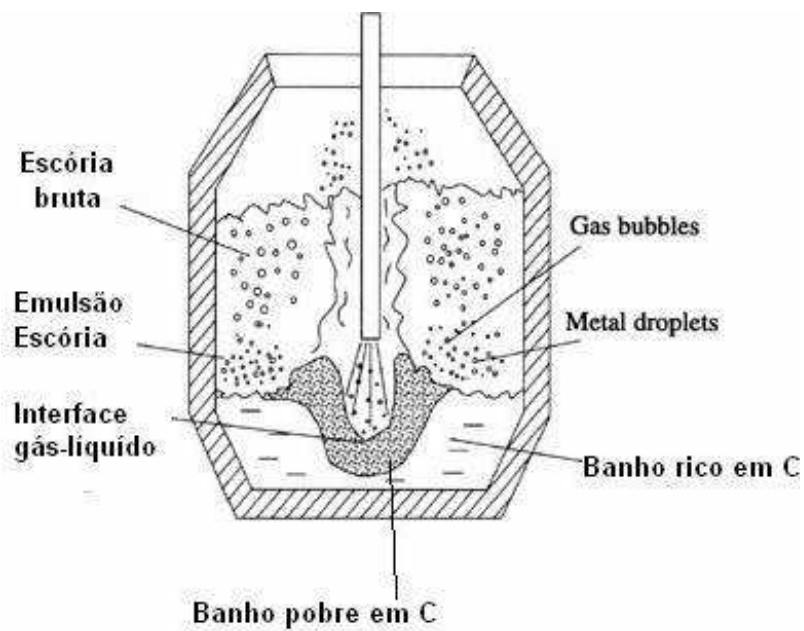


Figura 3-4 Figura esquemática das fases presentes na reação de descarburização de convertidor convencional (www.stahl-online.de(2010))

3.3 Descarburaco de um processo BOF

A descarburacão   a reaco mais importante no controle da fabricaco de aço em convertedores BOF. Influencia outras reacoes como a reaco de dessulfuraco e a desfosforaco, determinando a qualidade final do aço produzido e sua produtividade (Chou, 1993).

Vários modelos diferentes tem sido propostos para descrever o mecanismo de descarburacão com objetivo de prever os resultados do processo.

Segundo Chou (1993) muitos estudos fundamentais já foram feitos para entender os fenmenos de descarburacão, principalmente em aços contendo quantidade de carbono mais baixo quanto possível. Em 1976, Saint e Belton, publicaram estudo da descarburacão de aço produzido a partir de injecco de misturas de gases, em atmosferas CO-CO₂, com agitaco no banho. Eles demonstraram que a reaco de descarburacão na interface   de primeira ordem, e não depende da concentracco de carbono.

Pode ser representada pela expressão:



onde:

\underline{C} = Carbono dissolvido no aço.

\underline{O} = Oxigênio dissolvido no aço.

$CO_{(g)}$ = Gás produto.

A descarburacão acontece da queima do carbono pelo oxigênio, conforme equaco 3.1. O fornecimento de oxigênio determina a produtividade global do processo. Quando o teor de carbono for maior que 0,3%, a velocidade da descarburacão se dá pela oferta de oxigênio soprado através da lança. Abaixo de 0,3% de carbono, a descarburacão dependerá do transporte de carbono dissolvido na interface gás-líquido da reaco, ou seja onde o oxigênio   injetado (Patente US, 2005).

O fato   que em convertedores convencionais LD a agitaco do banho não   homognea. Então, desoxidar aços cujo carbono objetivado   menor que 0,3%, reduz

significativamente a produtividade deste processo. Além disso, o incremento de oxigênio durante a descarburização reduz o rendimento metálico do banho porque ocorre simultaneamente a oxidação de ferro e manganês. Este manganês é captado pela escória reduzindo os ganhos mensuráveis (Patente US, 2005).

3.4 Aspectos termodinâmicos da descarburização

Pode-se descrever a reação de descarburização em processos BOF através das equações termodinâmicas:



$$\Delta G^0 = -RT \ln K^1 \quad (3.2)$$

$$\Delta G^0 = -4379 - 10,17.T \text{ cal/mol} \quad (3.3)$$

$$K^1 = \frac{P_{CO}}{h_C \cdot h_O} \quad (3.4)$$

(Carvalho *at al.*, 1977)

Onde: \underline{C} é o carbono dissolvido no banho, \underline{O} é o oxigênio dissolvido h_C atividade henriana do carbono; h_O atividade henriana do oxigênio P_{CO} = pressão do CO no equilíbrio, ΔG^0 é a energia livre de Gibbs padrão R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e K^1 é a constante de equilíbrio da reação.

e

$$h_C = \%C \cdot f_C \quad (3.5)$$

$$h_O = \%O \cdot f_O \quad (3.6)$$

$$K^1 = \frac{P_{CO}}{\%C \cdot f_C \cdot \%O \cdot f_O} \quad (3.7)$$

onde: $\%C$ é o teor de carbono f_C é o coeficiente de atividade henriano do carbono, $\%O$ é o teor de oxigênio f_O é o coeficiente de atividade henriano do oxigênio.

Substituindo as equações (3.4), (3.5), (3.6) teremos equação 3.8:

$$\ln \% C = \ln\left(\frac{P_{co}}{f_c f_o \% O}\right) - \frac{2203,60}{T} - 5,118 \quad (3.8)$$

A equação 3.8 mostra a relação entre o teor de carbono e o oxigênio do aço em função da temperatura e a pressão parcial de CO. A figura 3-2 mostra diagrama de equilíbrio entre carbono e oxigênio em temperatura de 1680oC variando a pressão parcial do gás CO em 1atm, 0,1atm e 0,01atm.

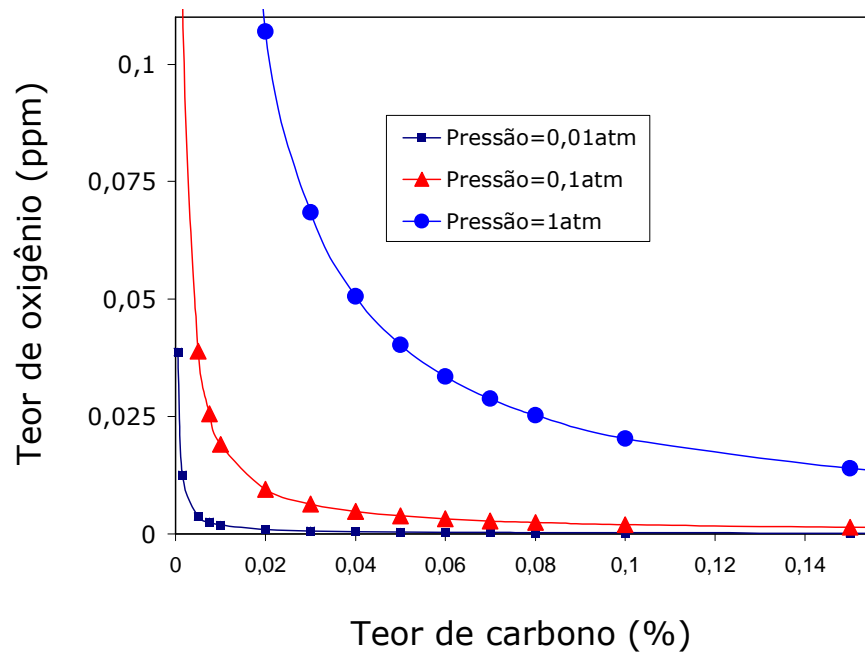


Figura 3-2 Diagrama de Equilíbrio reação de Descarburação em função da pressão total do sistema (*Carvalho et al, 1977*).

3.5 Relação entre carbono e a temperatura do banho.

Asai e Muchi *apud* Choul (1993) apresentam no diagrama de fases sistema binário ferro e carbono, uma série de experimentos variando o teor de carbono do aço e medindo a temperatura. Eles apresentam que há tendência da concentração de carbono em relação a temperatura se adequar à curva líquidus. E, quando se adiciona sucata à carga metálica, a tendência resultante é mais próxima à linha líquidus comparando aos processos sem utilização de sucata metálica. A figura 3-3 mostra esta constatação.

Burdakov e Varshavskii *apud* Chou (1993) realizaram série de experimentos industriais correlacionando temperatura do banho e teor de carbono em vários processos diferentes BOF obtendo a mesma constatação.

Embora as sucatas sejam largamente utilizadas em convertedores BOF por trazerem incentivos em termos de produtividade e custos, a temperatura do processo é reduzida. Assim o seu emprego reduz significativamente a produtividade.

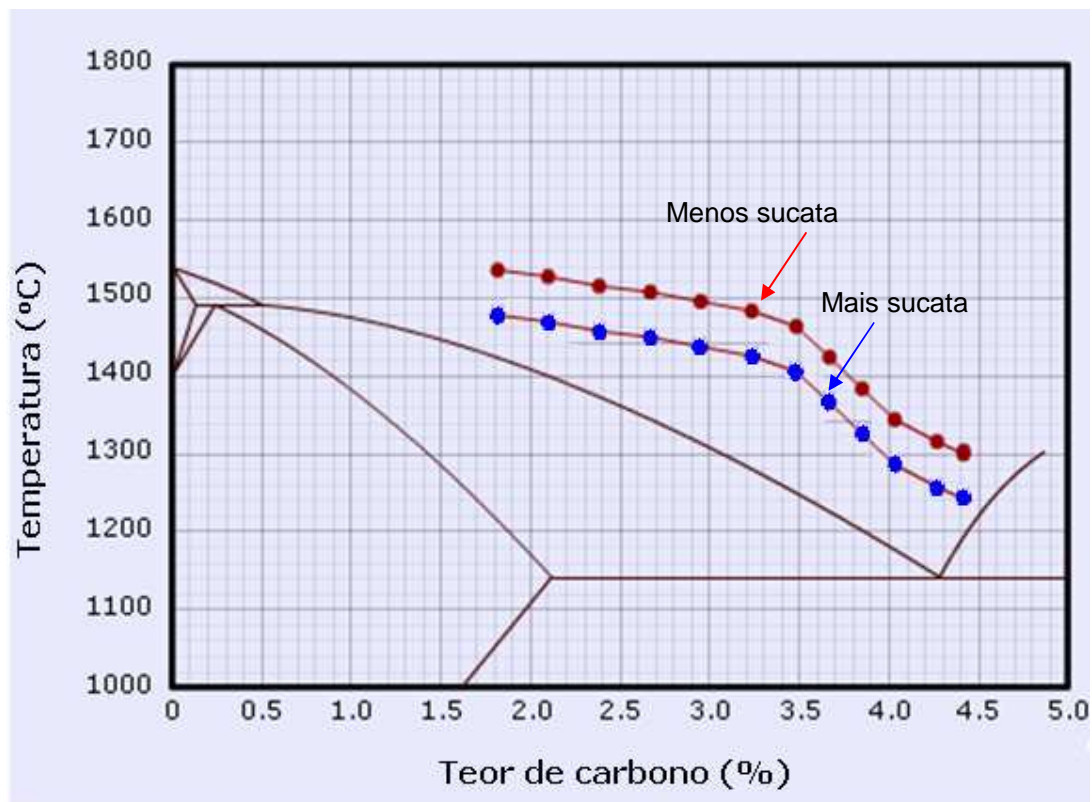


Figura 3-3 Diagrama binário Fe-C e detalhe da variação da temperatura do aço produzido em convertedores BOF (BOF Guide, 2006).

A temperatura do banho foi modelada segundo série de experimentos. As características foram arbitradas: teor de carbono no gusa de 4%, temperatura do gusa

1400°C e utilização de sucata de aço. A temperatura e o teor de carbono final do sopro seguiram a expressão (3.9):

$$T(^{\circ}C) = 1873 - 50[\% C] \quad (3.9) \text{ (Chou } et al., 1993)$$

3.6 Aspectos cinéticos da descarburização

Num convertedor BOF, o sopro de oxigênio em velocidade supersônica é capaz de provocar cisalhamento na superfície do metal, com conseqüente ejeção de gotas metálicas na direção da escória. Durante maior parte do sopro, forma-se gás monóxido de carbono, de modo que, a escória torna-se uma emulsão líquido gás, onde a fase predominante é a escória líquida. A interação destas fases é o meio pelo qual a descarburização ocorre segundo as características cinéticas deste sistema ou processo (Silva, 2008).

A figura 3-4 ilustra um modelo cinético de descarburização destacando a interface de reação existente entre as fases: escória líquida, gases produtos e metal.

O modelo propõe que a descarburização segue quatro etapas distintas. A primeira refere-se a dissolução do oxigênio do sopro ao banho. A segunda, também denominada de adsorção, o oxigênio e o carbono dissolvidos caminham em direção a camada interface entre metal e a emulsão: escória-gás. A terceira etapa é onde se dá a reação (equação 3.2) propriamente dita. Na quarta etapa há difusão da molécula gasosa produto, da interface para o seio gasoso, fenômeno denominado de desorção gasosa.

Vários estudos comprovam que a taxa de descarburização não é afetada pela concentração de carbono durante o sopro até o instante em que o banho atinge um determinado teor de carbono. A partir daí, sim, a taxa de descarburização decresce abruptamente e o teor de carbono passa a limitar a reação. (Gosh, 1975).

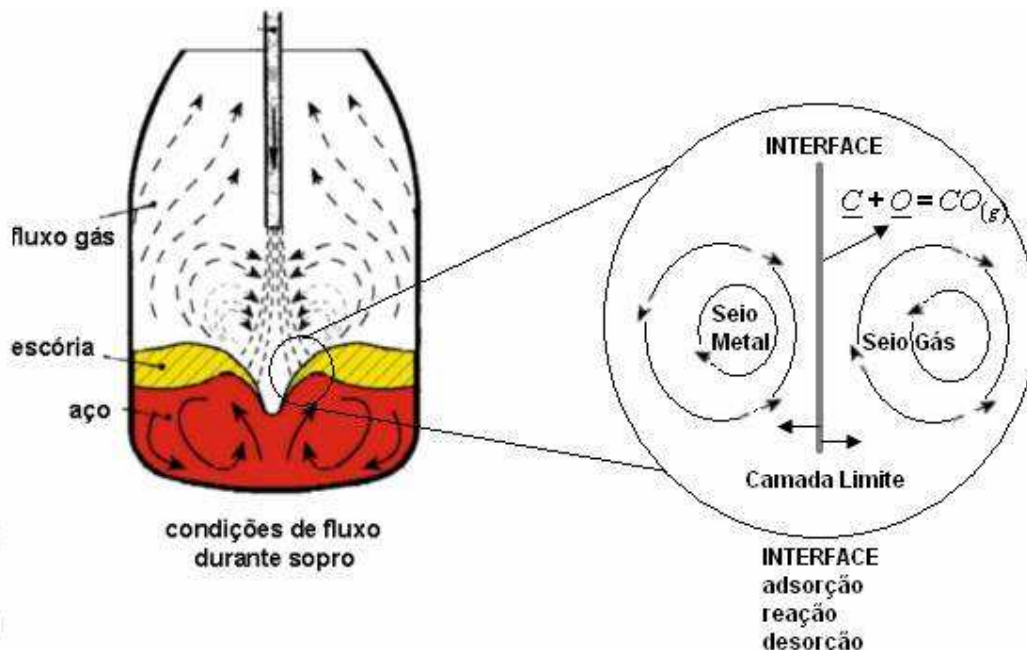


Figura 3-4 Diagrama esquemático de um modelo de descarburização segundo Silva (2008).

Fuwa e Matoba *apud* Ghosh (1975) propuseram que a descarburização acontece a partir de reações entre gases oxidantes, o metal líquido e óxido de ferro presente na escória. Isso se dá de maneira simultânea. Paderin e Phillipov *apud* Ghosh (1975) propuseram que a descarburização é controlada pela difusão de carbono na camada limite. Sagarami *apud* Ghosh (1975) conclui em seu trabalho que a formação de FeO, a dissolução de oxigênio no banho e a descarburização ocorrem simultaneamente durante o sopro. Entretanto, a descarburização é controlada pela difusão gasosa. Katarse *apud* Ghosh (1975), mostrou que, em aços baixo carbono ($\%C < 0,03$), a descarburização depende do teor de carbono instantâneo, da pressão parcial de oxigênio, da vazão total de oxigênio e a temperatura do banho.

3.7 Carbono crítico de um processo BOF.

O carbono é consumido pelo oxigênio através da reação predominante da descarburização. A velocidade desta reação varia com decorrer do processo. Ela depende de uma série de fatores. Um deles é o próprio teor de carbono contido. Como a fonte de oxigênio é praticamente constante a disponibilidade do carbono no banho vai reduzindo gradativamente.

Quando a disponibilidade de carbono deixa de suprir a demanda da descarburização a velocidade da reação cai abruptamente. Além disso, nas condições práticas, o processo apresenta gradientes de concentração e de temperatura. Então o carbono contido reduz a sua interação com o oxigênio impactando na velocidade da reação. Existe um carbono mínimo no qual a descarburização não depende destas interferências. Este teor é denominado de carbono crítico.

O carbono crítico de um processo é aquele na qual a taxa de descarburização cai abruptamente devido a queda da cinética da descarburização. Como o fornecimento de oxigênio é praticamente constante, oxigênio dissolvido irá aumentar gradativamente após o processo atingir este estágio.

Higuchi *apud* Iwamura (2008) define o carbono crítico como teor de carbono no qual a eficiência do sopro decresce abruptamente no último estágio do sopro. Ele Depende das condições do processo e da quantidade de escória presente.

Sezaki (1997) apresenta que uma vez atingido, o banho passa a oferecer dificuldades para contiuar a descaruburação. Antes do carbono crítico o oxigênio dissolvido é relativamente baixo e praticamente não varia durante o sopro.

Campos (1985) afirma que o carbono crítico terá um valor para cada processo, ou mesmo vários valores para cada processo, dependendo da maneira de operação ou produto.

Conhecer o carbono crítico de um processo é muito importante porque esta informação aponta quando há necessidade de intervenções neste processo, principalmente na agitação. O objetivo é melhorar sua performance.

O carbono crítico diminui com o aumento da agitação do banho (Junior, 2000). A maior agitação favorece a interação do carbono com oxigênio. Assim há atraso no alcance do carbono crítico e o processo ganha eficiência. Quanto mais eficiente a agitação de um processo menor é o seu carbono crítico.

Normalmente, têm-se as seguintes relações entre as concentrações do carbono crítico e o tipo de convertedor:

- LD, a concentração crítica de carbono é de 0,8 a 1,0%.
- LD- KG é de 0,6 a 0,55%
- K-BOP é de 0,35 a 0,55%
- Q-BOP é de 0,30 a 0,50%

3.8 Estudo quantitativo da descarburização

A reação de descarburização é dividida em três fases distintas. Na primeira fase o carbono disputa o oxigênio disponível com as demais oxidações do banho. O silício, manganês, fósforo e ferro presentes oxidam-se maneira simultânea. A descarburização resultante é descrita por equação conforme expressão (3.10).

$$\frac{dC}{dt} = -K^1 t \quad (3.10) \text{ (Neto, 1981) assim,}$$

Onde

C(t) é carbono dissolvido no banho em função de t, tempo, K^1 é constante que depende das condições do processo.

A descarburização representa uma reta cuja inclinação, K^1 , é função do processo estudado. O tempo necessário para o sopro atingir o segundo período depende principalmente do teor de silício do gusa (Neto, 1981). Nesta fase a velocidade de descarburização depende principalmente da velocidade de suprimento de oxigênio.

A medida em que os teores de silício e manganês do banho diminuem, a velocidade da descarburuação aumenta gradativamente até um valor máximo.

Durante esta fase é formada uma emulsão de partículas metálicas e de escória, que desempenhará papel fundamental nas reações de refino (Mundim, 1985).

A figura 3-6 apresenta a evolução qualitativa das fases de descarburuação presentes no processo BOF.

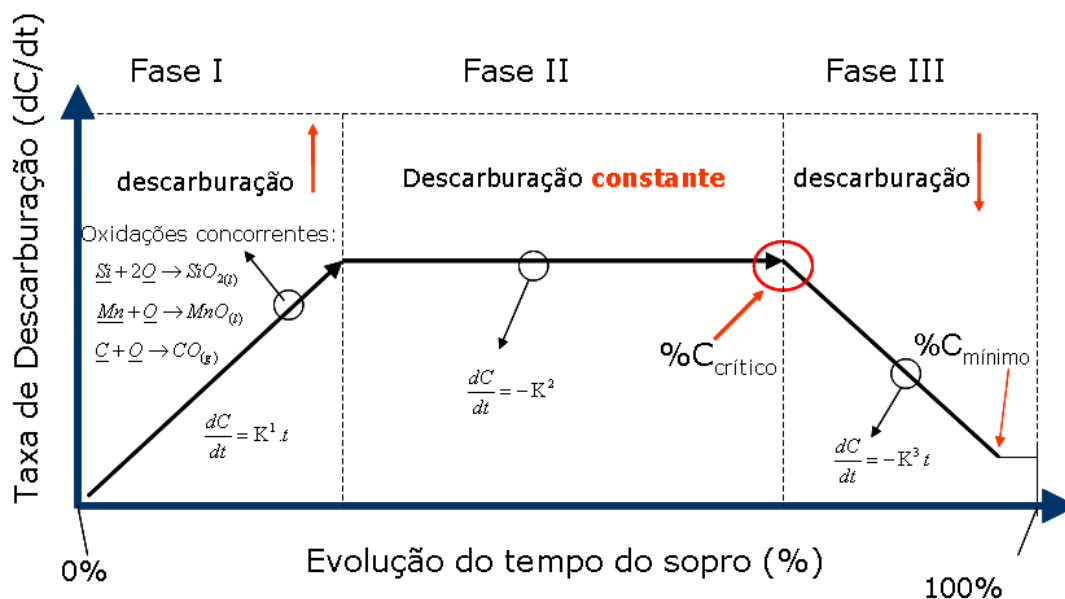
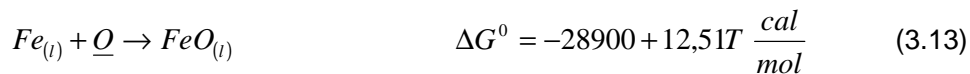
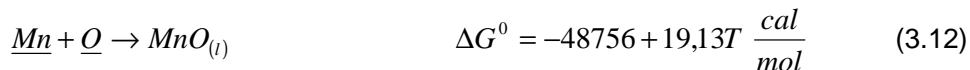
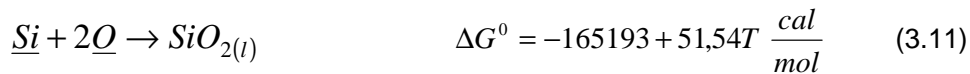


Figura 3-5 Diagrama representativo das fases da descarburuação segundo Junior(2005).

As principais reações de oxidação na primeira fase do sopro são descritas pelas expressões (3.10); (3.11) e (3.12).



(Carvalho et al, 1977)

Onde: \underline{Si} é o silício dissolvido, o \underline{O} oxigênio dissolvido, o $SiO_{2(l)}$ é a sílica líquida pura, \underline{Mn} , o manganês dissolvido, $MnO_{(l)}$ óxido de manganês líquido puro, o $Fe_{(l)}$ ferro líquido puro e o $FeO_{(l)}$ óxido de ferro líquido puro, o ΔG^0 é a energia livre padrão de Gibbs (expressa em cal/mol).

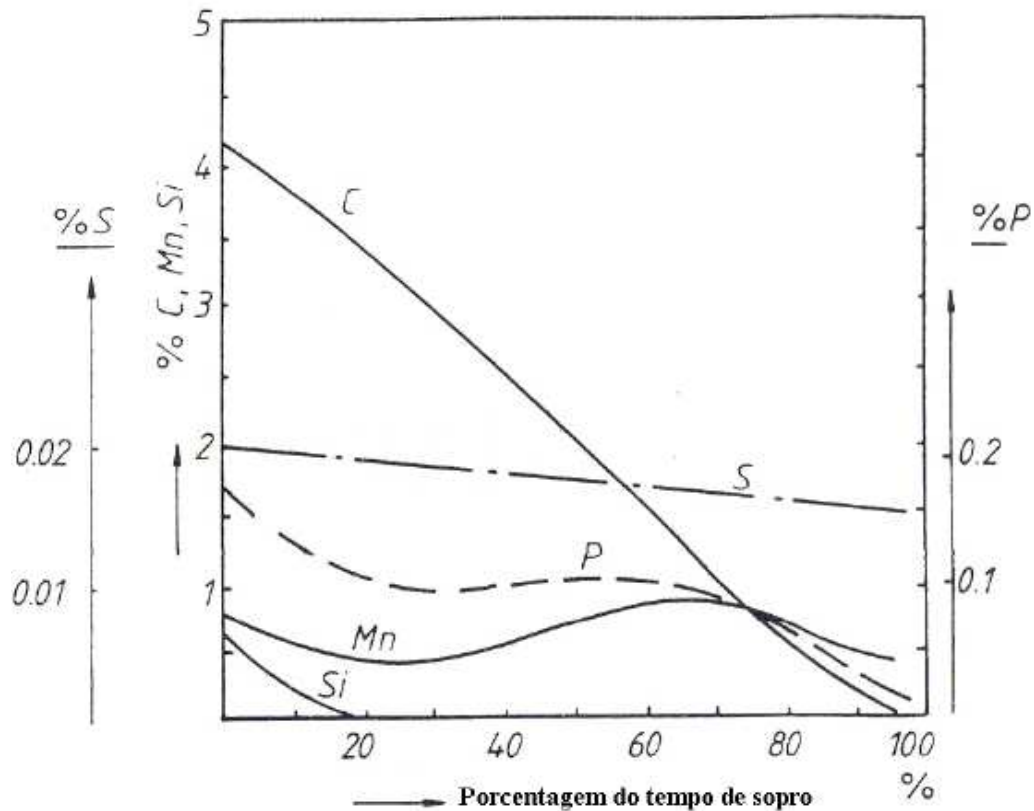


Figura 3-6 Reações de oxidação durante o sopro em processos BOF, segundo Deo apud Almeida (2008).

Mundim (1985) descreve que a primeira fase a descarburização é caracterizada pela oxidação quase completa do silício e uma oxidação acentuada do manganês. A velocidade de descarburização aumenta à medida em que os teores destes dois elementos diminuem. Experiências conduzidas por Segawa apud Mundim (1985) mostram que em condições próximas do equilíbrio o silício é totalmente oxidado após o teor de carbono ter reduzido a níveis inferiores a 1%.

Na segunda fase, a descarburacão assume comportamento máximo e constante. O aumento da temperatura e a existência de uma emulsão metal-escória criam uma condio aque a única reao importante é a descarburacão propriamente dita. Neste momento a velocidade da descarburacão depende apenas do valor disponível de oxigênio.

Neste momento os reduzidos teores de FeO e MnO da escória do origem ao aumento do teor de Manganês no metal (Mundim,1985). Figura 3-8 apresenta resultados da experiência de Smoktii (1977) mostrando a evoluo das oxidaes metálicas e da composio da escória durante sopro de oxigênio. A figura 3-7 mostra que o teor de manganês sofre acréscimo num determinado momento.

A terceira fase descarburacão é caracterizada pela velocidade de descarburacão decrescente. Nesta fase, a baixa disponibilidade de carbono deixa de suprir a demanda da descarburacão pelo oxigênio. Então a velocidade da reao cai abruptamente.  descrita pela expressão (3.14)

$$\frac{dC}{dt} = -K^3t \text{ (Neto, 1981) assim,} \quad (3.14)$$

Onde

$C(t)$ é carbono dissolvido no banho em funo de t , tempo, K^3  constante que depende das condies de agitao do processo, C_0  o carbono inicial do banho.

A fase 3 ocorre após surgimento de teor crítico de carbono (carbono crítico) já mencionado anteriormente no trabalho.

Nesta fase a dissoluo da cal é acelerada devido aumento de FeO na escória. A sua basicidade  conseqüentemente aumenta alterando sua viscosidade. A diminuo da gerao de gases provoca a gradual destruo da emulsão. Então há coalescimento das partículas metálicas, retornando ao banho. (Mundim, 1985).

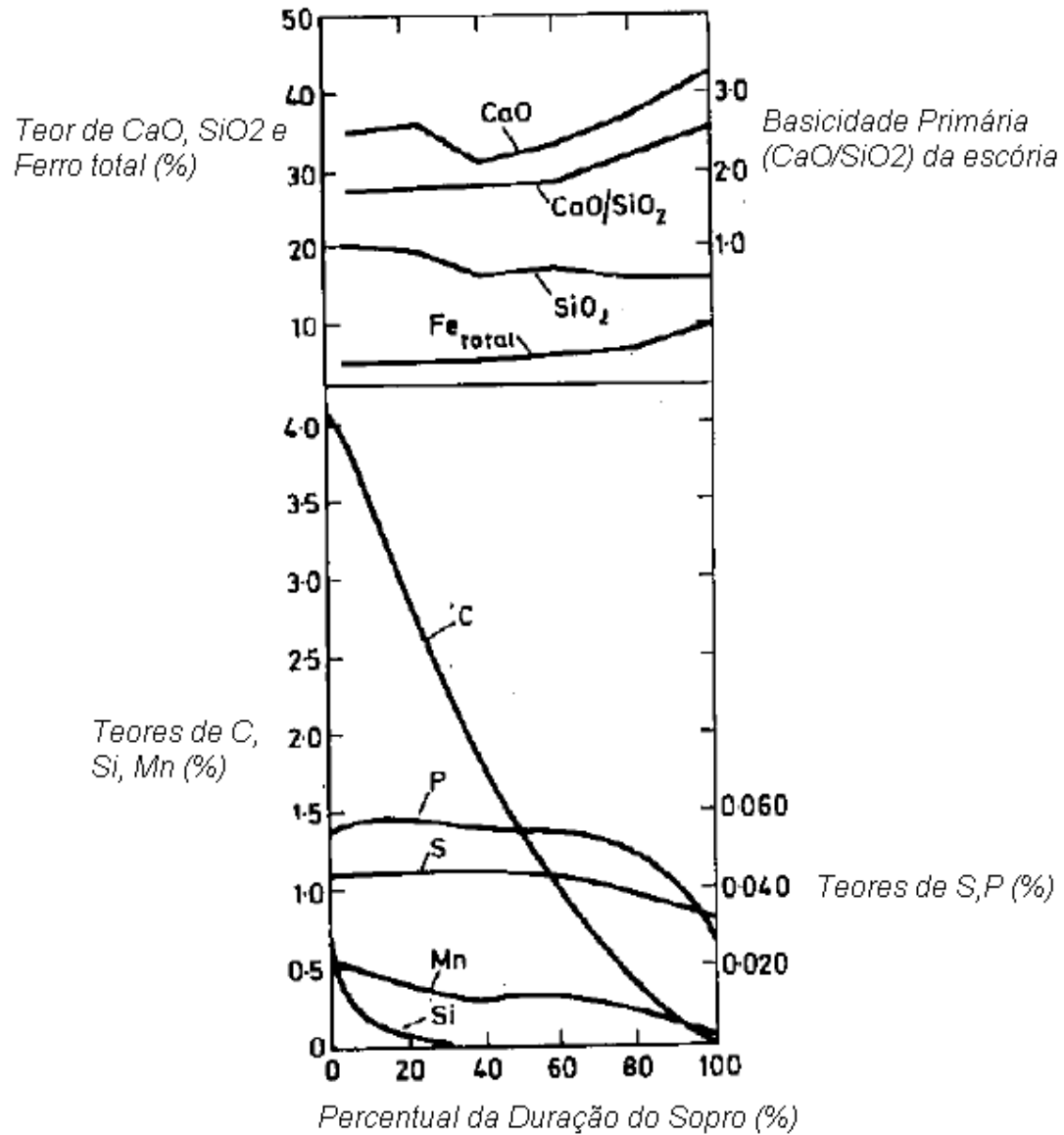


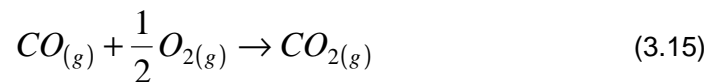
Figura 3-7 Oxidações metálicas e composição da escória durante sopro de oxigênio segundo Smoktii (1977)

3.9 Oxigênio Contido no Gás de Exaustão:

Uma maneira usual de se estimar o teor de carbono contido em um aço durante o processo é através da carbometria. A carbometria é um sistema que executa cálculos para prever o teor de carbono contido no banho durante o processo. Utiliza analisadores e cálculo de balanços de massa entre as matérias primas e os gases produto BOF (Filho, 2008).

É possível, na prática, coletar estes gases e com os cálculos da carbometria conhecer o teor de carbono instantâneo.

A figura 3-8 apresenta fotografia de um conversor aberto. Pode-se observar que há entrada de ar atmosférico na câmara de exaustão por arraste. As figuras 3-9 apresenta figura esquemática da carbometria AOD segundo Filho (2008). A figura 3-10 apresenta o gráfico de acompanhamento das tendências num sistema carbometria segundo Scipolo (2008). A reação de descarburização é descrita pela expressão (3.15).



Onde: $CO_{(g)}$ = Gás monóxido de carbono; $O_{2(g)}$ = gás oxigênio e $CO_{2(g)}$ = gás dióxido de carbono.

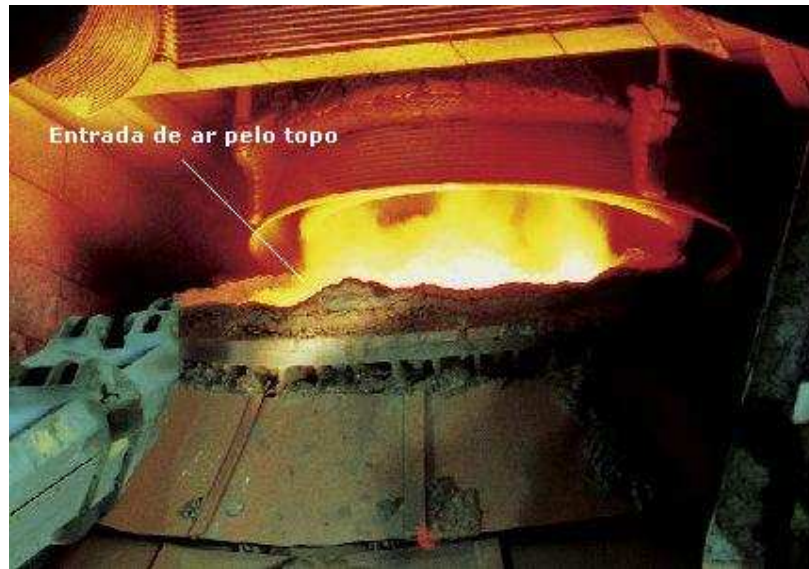


Figura 3-8: Detalhe do topo de um convertedor (www.voestalpine.com, 2011)

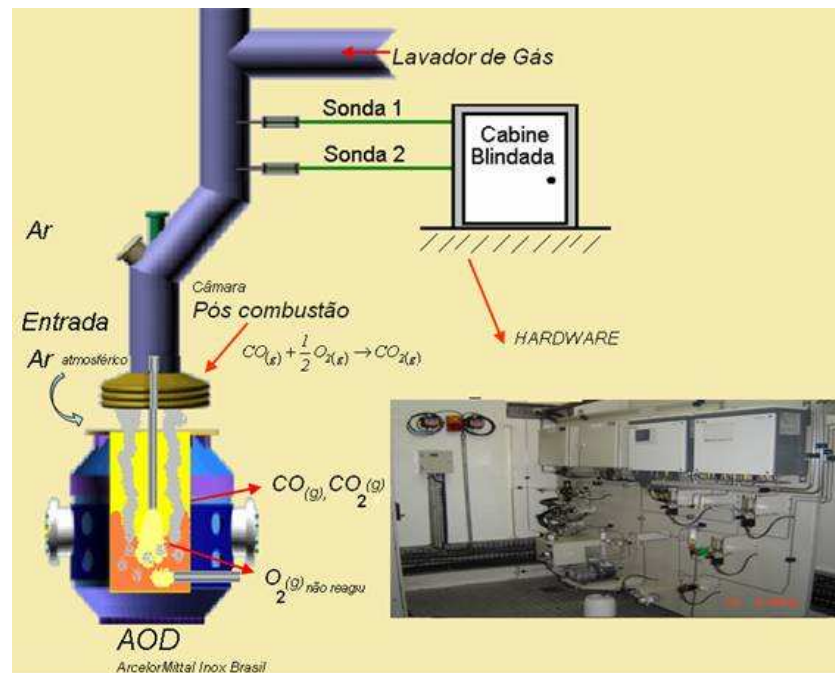


Figura 3-9 Desenho esquemático sistema carbometria do AOD da ArcelorMittal Inox Brasil segundo Filho (2008).

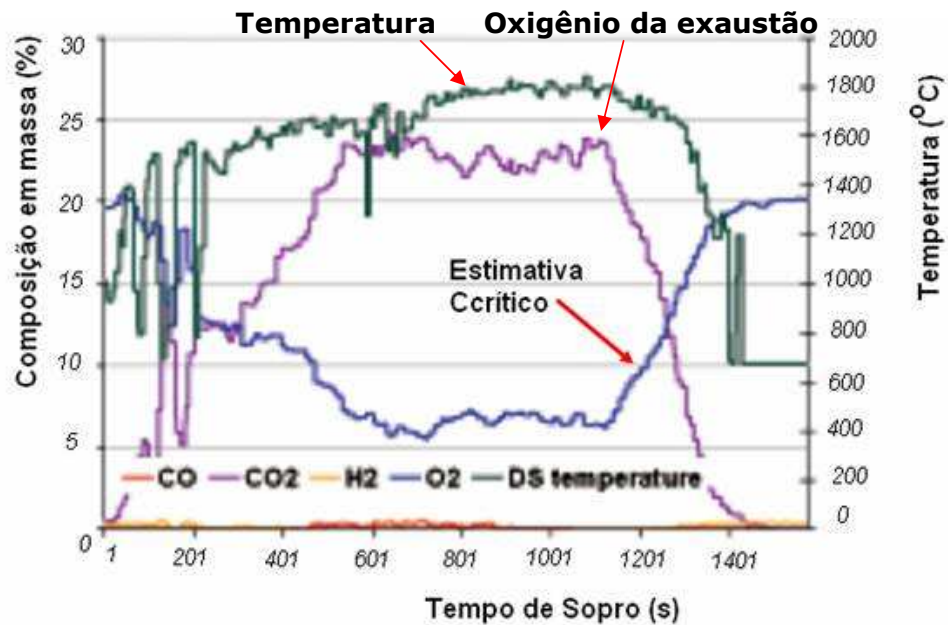


Figura 3-10 Gráfico da evolução da composição química do gás de exaustão de um conversor BOF segundo Scipolo (2008).

Após balanço de massa do carbono e oxigênio um software pode, mensurando erros (sistema), calcular a composição química real e instantânea do banho (Wahlers,2000). É possível, conhecer também, as massas dos gases envolvidos através da medição das vazões instantâneas.

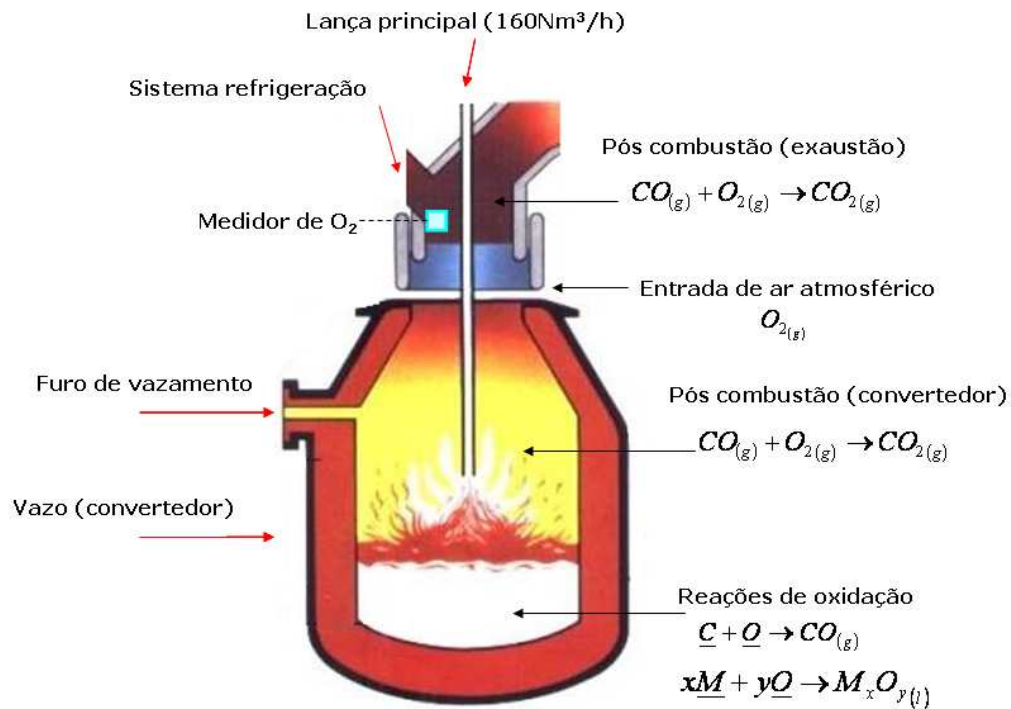


Figura 3-11 Desenho esquemático conversor BOF e principais reações envolvidas, *www.practicalmaintenance.net (2008)*.

A pós-combustão (3.15) pode acontecer dentro ou fora do conversor. Caso aconteça fora será favorecida pela entrada de oxigênio do ar atmosférico pois a “boca” ou o topo do conversor é aberta. Também acontece dentro do conversor devido a presença dos gases CO, O₂ e CO₂. A figura 3-12 mostra as reações a pós combustão dentro do conversor.

As fontes de oxigênio são condicionadas às reações de pós combustão e podem ser discriminadas.

- 1) Oxigênio injetado pela lança e não consumido na pós combustão de dentro do conversor. Esta fonte é mínima porque o conversor tende ao excesso de CO e O₂. Assim, como a reação é exotérmica $\Delta h > 0$, há tendência em se deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos (Princípio Le Chatelier).

- 2) Oxigênio proveniente do ar atmosférico não consumido na pós combustão da câmara.

O resultado final das análises de gases pode ser afetado por variáveis como a temperatura inicial do banho, a carga e a composição exata da carga metálica (ferrogusa e sucata).

Scipolo (2008) realizou experimentos em usina do grupo ArcelorMittal utilizando técnica da carbometria. Os resultados comprovam que aços cujo teor de carbono é acima de 0,3% a transferência de massa é suficientemente alta para que o processo de descarburização seja controlado pelo suprimento de oxigênio (sopro de oxigênio). No caso deste trabalho, o suprimento é praticamente constante.

Scipolo (2008) afirma que o teor crítico de carbono em processos BOF de alta produtividade tende a 0,3%.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A tendência do oxigênio contido no gás da exaustão foi estudada durante a fabricação de aços SAE1012 e SAE1016 no convertedor MRPL. A metodologia e os materiais empregados serão descritos a seguir.

4.1 Considerações iniciais

Foram fixados parâmetros de processo com objetivo de minimizar influência de variáveis fora do interesse do estudo. Para isso, utilizou-se o padrão de sopro do modelo matemático reduzindo a intervenção humana na operação.

O modelo matemático do convertedor foi desenvolvido na década de 90. Ele define e controla os principais parâmetros de processo durante o sopro. Para cada tipo de aço fabricado há um padrão definido. Este padrão leva em consideração os balanços de massa e térmico das reações envolvidas bem como os requisitos do produto. A partir deles controla o peso e o momento das adições de insumos. Controla também parâmetros como as vazões e pressões dos gases (oxigênio, nitrogênio e gases inertes) e altura de lança. O principal objetivo do modelo matemático é alcançar os requisitos especificados do produto com menor custo possível.

Os dados de entrada do modelo são a temperatura e composição química da carga metálica (gusa, sucata, minério de ferro), a composição química de fundentes (Ca, periclásio, magnesita, fluorita, dentre outros) e qual aço será produzido.

Os dados de saída são as vazões de gases (oxigênio e gases inertes), altura de lança, cargas metálica e de fundentes, tempo de processo e os requisitos do produto final (composição química e temperatura).

Não foi possível definir a composição química do gusa nos experimentos. A produção desta matéria-prima possui rotas distintas. Uma através de alto-forno a carvão vegetal e outra através de alto-forno a coque. O gusa carregado no MRPL depende da estratégia comercial adotada.

A tabela IV-1 mostra composição química média dos gusas produzidos nos altos fornos da ArcelorMittal Inox Brasil. As diferenças fundamentais são os teores de carbono e enxofre mais altos quando se produz gusa utilizando o coque como redutor. E quando se utiliza carvão vegetal o silício e fósforo são mais altos.

Conforme experiência prática tudo indica que não há interferência na composição química do gusa sobre o comportamento dos gases ao longo de uma corrida.

Tabela IV-1 Composição química média ferro-gusa produzido em 2009.

		Composição química				
Alto Forno	Fonte carbono	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (ppm)	S (ppm)
1	carvão vegetal	4,53	0,48	1,38	978	79
2	coque	4,72	0,32	0,50	894	219

4.2 Determinação das variáveis de processo

Foram escolhidos dois aços para realização dos testes. O critério da escolha foi a composição química. Então, os aços SAE1012 e o SAE1016 foram escolhidos. Eles têm carbono final de sopro menor que o carbono crítico apresentado pela literatura de 0,3%. Neles o processo atinge teores de carbono no final do sopro abaixo de 0,16%.

Os dois aços possuem padrão de sopro idênticos. Isto contribuiu para a escolha e também facilitou discussão dos resultados.

A tabela IV-2 mostra a composição química objetivada dos aços SAE1012 e SAE1016 no final do sopro. Não há diferença significativa na composição química final de sopro. As diferenças fundamentais serão mais evidentes após a metalurgia secundária.

Tabela IV-2 Composição química objetivada dos aços SAE1012 e SAE1016

		Composição química				
aço	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (ppm)	S (ppm)	
SAE1012	0,13	0,16	0,05	150	100	
SAE1016	0,15	0,16	0,04	140	100	

A tabela IV-3 apresenta o resumo dos parâmetros de processo do MRPL definidas no experimento. Alguns parâmetros não puderam ser apresentados, como mencionado. Outros foram definidos pelo padrão de sopro do modelo matemático vigente.

Tabela IV-3: Parâmetros de processo definidos nos experimentos

Parâmetro ou tarefa	Discriminação	Mínimo	Máximo
Carga metálica (kg)	Gusa (kg)	74	84
	Sucata (kg)	0	5
Carga fundentes (kg)	CaO, Fluorita, MgO, CaO-MgO (kg)	Modelo matemático	
Oxigênio na lança	Vazão (Nm ³ /min)	150	160
	Pressão (Bar)	12	16
Gas inerte nos plugs	Vazão (Nm ³ /min)	0	12,5
	Pressão (Bar)	12	16
Altura de lança (cm)	alteração altura de lança durante sopro	Modelo matemático	
Inspeção dos plugs ()	Quantidade de plugs visíveis a olho nu	final de cada corrida	máximo 1 plug obstruído
Alguns parâmetros modelo matemático ()	Gás inerte utilizado	Argônio/Nitrogênio	
	Alteração da vazão de gás inerte	aos 22 minutos processo (80% sopro)	
Composição química aço (%)	quantidade de amostras por corrida	mínimo: 1 amostra antes sopro 1 amostra depois sopro / padrão laboratório	
	Medição oxigênio dissolvido no banho	Amostradores e analisadores tipo CELOX STOHL-10-RX-1AL-DC-60-68	

4.3 Cálculos termodinâmicos.

Para realização dos cálculos termodinâmicos foi utilizada expressão (4.1). O estado padrão definido foi o oxigênio e carbono dissolvidos a 1% no ferro, temperatura do aço de 1700°C e pressão total de 1atmosfera.

$$\ln \%C = \ln\left(\frac{P_{co}}{f_c f_o \cdot \%O}\right) - \frac{2203,60}{T} - 5,118 \quad (4.1) \quad (\text{Carvalho at al., 1977})$$

Onde

%C= teor de carbono dissolvido no banho (%)

P_{CO}= pressão parcial CO (atm)

f_c e f_{co}= coeficiente de atividade oxigênio e gás CO.

T = temperatura (K)

As amostras estudadas tiveram temperatura final de sopro compreendidas entre 1650°C e 1710°C Ao todo foram estudadas 104 amostras dos aços SAE1012 e SAE1016.

4.4 Determinação do teor mínimo do oxigênio na exaustão.

Para estudar a curva do oxigênio foi realizado ajuste polinomial nos dados coletados. Este procedimento teve objetivo de eliminar os ruídos da informação (erros) facilitando análises futuras. A curva parametrizada possibilita a realização de análises qualitativas. As corridas estudadas foram produzidas pelo MRPL no período entre janeiro de 2009 a março de 2010.

Polinômios de graus 4,5 e 6 foram ajustados aos dados reais. O critério para escolha final do polinômio foi o método da regressão simples. A regressão simples estuda o relacionamento entre uma variável chamada dependente e outra variável independente. Quanto mais próximo de 1 maior a aproximação da curva parametrizada com os valores reais.

Então os polinômios foram testados em 12 corridas. Uma análise estatística simples de média e desvio padrão foram feitas com os resultados de R^2 . O grau do polinômio definido foi utilizado nos ensaios posteriores.

Foi realizado cálculo da derivada da curva parametrizada. O objetivo é conhecer os pontos de mínimo da curva. O cálculo da derivada de primeira ordem foi feito a partir dos polinômios de grau 6 obtidos em cada corrida estudada. Este cálculo é demonstrado nas expressões 4.2; 4.3; 4.4.

$$O(t) = at^6 + bt^5 + ct^4 + dt^3 + et^2 + ft + g \quad \text{expressão} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial(O(t))}{\partial t} = 6at^5 + 5bt^4 + 4ct^3 + 3dt^2 + 2et + f \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial(O(t))}{\partial t} = a't^5 + b't^4 + c't^3 + d't^2 + e't + f \quad (4.4)$$

Onde:

$O(t)$ = oxigênio contido no gás da exaustão em função do tempo.

$\frac{\partial(O(t))}{\partial t}$ = derivada primeira da função $f(x) = O(t)$

a,b,c,d,e,f e g = coeficientes do polinômio grau 6.

a',b',c',d',e' = coeficientes do polinômio derivado.

t = tempo de sopro.

O gráfico da derivada primeira $\frac{\partial(O(t))}{\partial t}$ foi construído. Ele apresenta pontos de mínimo e máximo da curva. O critério utilizado para definir o mínimo da curva foi escolha arbitrária do segundo ponto após $\frac{\partial(O(t))}{\partial t} > 0$, ou seja, quando a tendência do oxigênio começa a crescer. A partir deste valor foi coletado o teor de oxigênio correspondente através do gráfico. Este número terá fundamental importância no prosseguimento dos testes.

A injeção de gás inerte foi alterada pelo modelo matemático do sopro. As vazões utilizadas do trabalho foram 0, 8Nm³/min e 12,5Nm³/min. Estas vazões correspondem a cinco vezes a vazão nominal de cada um dos plugs citados no fundo do convertedor. Cada plug possui vazão entre 0 a 2,5Nm³/min. O somatório das vazões nominais de cada plug é a vazão de gás inerte imposta pelo modelo matemático no sopro.

Os resultados e discussões pertinentes serão apresentados a seguir.

4.5 Quantidade de corridas amostradas.

Os experimentos do trabalho foram feitos com corridas do programa de produção da empresa. Para o gráfico da relação entre os teores de carbono e oxigênio dissolvidos foram utilizadas 104 corridas.

O gráficos do teor de oxigênio na exaustão foram feitos utilizando dados coletados do sistema supervisorio. Cada gráfico é uma corrida. A taxa de amostragem é de 1 amostra do teor de oxigênio(%) a cada 30 segundos. Na média, são coletadas 54 amostras por corrida pois o tempo médio de sopro por corrida é de 26 minutos. Para estes testes foram utilizadas 146 corridas.

A tabela IV-3 apresenta o número de corridas estudadas em cada experimento do trabalho.

Tabela IV-3: Relação do número de corridas utilizadas em cada experimento.

Experimento 1: Relação entre o teor de oxigênio e carbono dissolvidos no fim de sopra.

Condição	Vazão total Ar (Nm ³ /min)	Nº corridas amostradas
A	6 (padrão modelo)	61
B	12,5	43
total		104

Experimento 2: Relação entre a vazão de gás inerte imposta pelo modelo e teor mínimo de oxigênio.

Condição	Vazão total Ar (Nm ³ /min)	Nº corridas amostradas
A	0	12
B	8	33
C	12,5	29
total		74

Experimento 3: Relação entre a vazão de gás inerte imposta pelo modelo e o tempo de processo até o teor mínimo de oxigênio.

Condição	Vazão total Ar (Nm ³ /min)	Nº corridas amostradas
A	0	12
B	8	29
C	12,5	35
D	todas	76*
total		76

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os experimentos realizados no projeto.

5.1 Relação entre carbono e oxigênio dissolvidos nas corridas estudadas.

A **figura 5-1** apresenta a relação entre os teores de carbono final de sopro e oxigênio dissolvidos nas corridas estudadas. A faixa de temperatura de final de sopro é entre 1670°C e 1710°C. Os dados amostrais foram comparados à curva de equilíbrio termodinâmico a partir dos cálculos nas condições padrão: oxigênio e carbono dissolvidos 1%, temperatura 1700°C, pressão total de 1atm, gás CO puro 1atm. Neste experimento foram utilizadas 104 corridas do programa de produção.

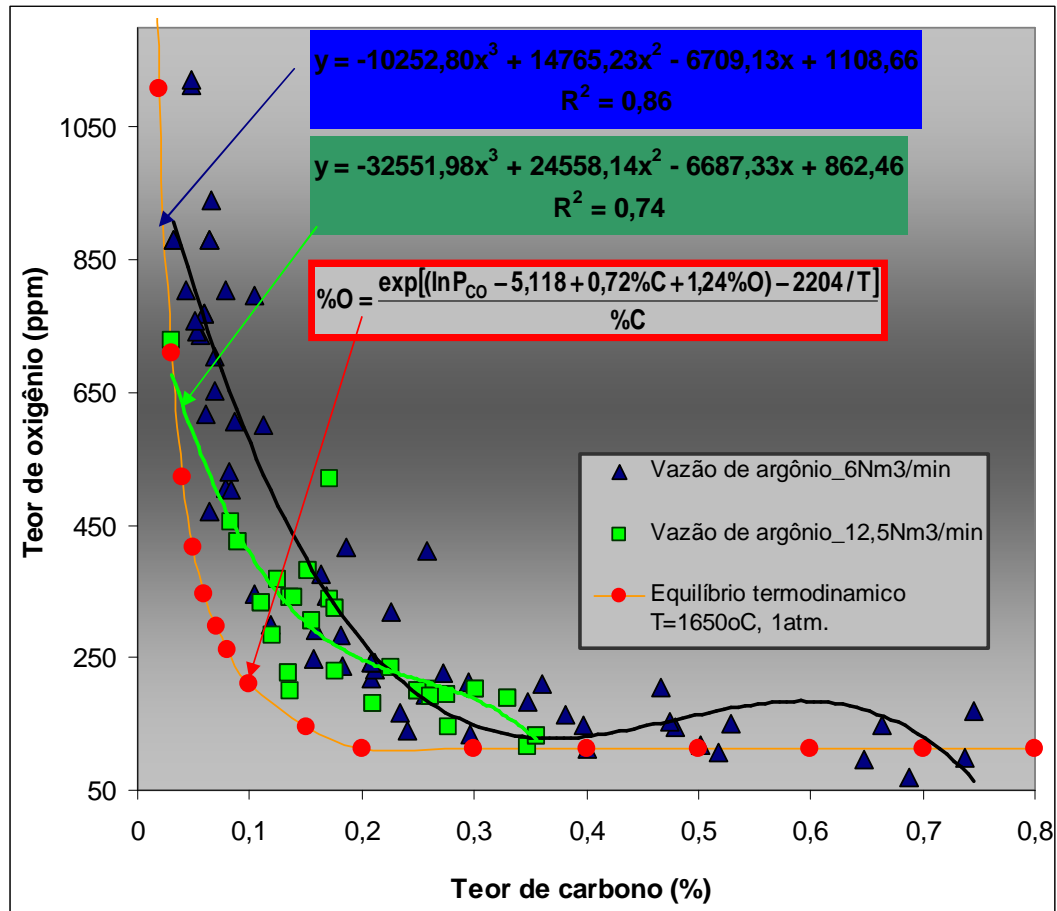


Figura 5-1 Teor de carbono(%) em função do teor de oxigênio(%) alterando a vazão de gás inerte (modelo matemático) no aço SAE1012 produzido MRPL ArcelorMittal Inox Brasil período de janeiro a julho 2010.

As três curvas apresentadas na figura mostram as condições do processo comparadas ao equilíbrio termodinâmico calculado a partir da expressão 5.1.

$$\ln \% C = \ln\left(\frac{P_{CO}}{f_c f_o \% O}\right) - \frac{2203,60}{T} - 5,118 \quad \text{expressão (5.1) (Carvalho et al., 1977)}$$

Onde:

%C = teor percentual de carbono (%) do banho

f_c e f_o = coeficiente de atividade henriana do carbono e oxigênio ().

T = temperatura do banho (K).

P_{CO} = pressão parcial do gás CO ().

As alterações da vazão de argônio nos testes foram feitas pelo modelo matemático do MRPL conforme procedimento padrão vigente.

Em ambas as condições, vazão de argônio 6Nm³/min e 12,5 Nm³/min, os coeficientes de correlação quadrática R² obtiveram resultados satisfatórios (0,86 e 0,74 respectivamente). Foi ajustado o polinômio de 3º grau aos dados experimentais.

A diferença do R² das duas condições pode ser explicada pela alteração da faixa de carbono de fim de sopro amostrada. A condição de vazão de 12,5Nm³/min apresentou coeficiente R² menor porque a amostragem da variável explicativa (atividade do carbono) é mais estreita comparativamente. Este resultado era esperado.

Quanto menor o carbono final de sopro no processo maior será o oxigênio dissolvido no banho. Este será maior ainda quando a vazão de gás inerte nos estagios finais do sopro for menor pois o processo tende a ter menor agitação. Assim, o resultado se afasta das condições de equilíbrio termodinâmico. Este resultado é previsto na literatura.

A relação entre os teores de carbono e oxigênio não está em equilíbrio termodinâmico porque, na prática, há limitações de ordem cinética. O fornecimento de oxigênio é maior que a capacidade do processo prover a descarburização a partir de determinado momento. Quando o teor de carbono assume um valor crítico sua disponibilidade à

reação decresce continuamente. Então, a descarburização passa a depender das condições de agitação do banho para contribuir na eficiência cinética do processo.

Processos com injeção de gases pelo fundo melhoram as condições cinéticas do sopro melhorando a eficiência de descarburização no período crítico do processo aproximando as condições reais do equilíbrio termodinâmico (Junior,2005).

Campos(1985), descreve ainda, que o carbono crítico do processo reduz com o aumento da agitação do sistema em momento oportuno (carbono crítico). Com a redução do carbono crítico a descarburização global é mais eficiente e o teor de oxigênio na exaustão tende a reduzir comparativamente.

5.2 Ajuste polinomial dos dados reais.

O oxigênio contido na exaustão foi estudado a partir e ajustes polinomiais de graus 4, 5 e 6. A tabela V-1 mostra os dados dos polinômios ajustados na corrida 011420G do aço SAE1012. A figura 5-2 mostra o gráfico gerado. Cada ponto plotado no gráfico representa amostra de teor de oxigênio coletado na taxa de 1 valor a cada 30 segundos.

A escolha do polinômio foi feita utilizando critério do maior coeficiente de regressão R^2 .

Tabela V-1 Ajuste polinomial da curva de oxigênio contido no gás de exaustão na corrida 011420G aço SAE1012.

Teor de oxigênio(%) na exaustão corrida 011420G					Teor de oxigênio(%) na exaustão corrida 011420G						
i	% sopro	dados reais	n=6	n=5	n=4	i	% sopro	dados reais	n=6	n=5	n=4
1	1,2%	21,00	21,82	22,66	23,45	41	50,6%	9,10	8,22	7,88	7,88
2	2,5%	21,30	20,88	21,28	21,77	42	51,9%	9,50	8,30	7,96	7,91
3	3,7%	19,50	19,90	19,98	20,22	43	53,1%	9,70	8,36	8,04	7,95
4	4,9%	19,40	18,91	18,74	18,80	44	54,3%	10,00	8,41	8,11	7,98
5	6,2%	19,20	17,91	17,59	17,49	45	55,6%	10,10	8,45	8,17	8,01
6	7,4%	18,30	16,92	16,50	16,29	46	56,8%	9,90	8,47	8,23	8,03
7	8,6%	17,80	15,94	15,49	15,19	47	58,0%	9,40	8,48	8,29	8,05
8	9,9%	15,90	15,00	14,55	14,19	48	59,3%	9,20	8,48	8,33	8,06
9	11,1%	11,70	14,08	13,67	13,28	49	60,5%	9,00	8,46	8,37	8,08
10	12,3%	10,40	13,21	12,86	12,46	50	61,7%	8,50	8,44	8,40	8,09
11	13,6%	9,00	12,39	12,11	11,72	51	63,0%	8,20	8,40	8,42	8,10
12	14,8%	8,80	11,62	11,43	11,06	52	64,2%	7,90	8,36	8,44	8,11
13	16,0%	10,60	10,91	10,80	10,47	53	65,4%	7,40	8,32	8,46	8,13
14	17,3%	10,70	10,26	10,24	9,94	54	66,7%	7,10	8,28	8,47	8,14
15	18,5%	11,20	9,66	9,72	9,48	55	67,9%	6,80	8,24	8,48	8,17
16	19,8%	10,30	9,13	9,27	9,06	56	69,1%	6,80	8,20	8,48	8,20
17	21,0%	10,10	8,65	8,86	8,73	57	70,4%	6,50	8,18	8,49	8,23
18	22,2%	9,80	8,24	8,50	8,43	58	71,6%	6,80	8,17	8,51	8,28
19	23,5%	9,30	7,88	8,19	8,17	59	72,8%	7,10	8,17	8,53	8,34
20	24,7%	9,20	7,58	7,91	7,96	60	74,1%	7,70	8,20	8,56	8,42
21	25,9%	8,70	7,33	7,69	7,78	61	75,3%	8,20	8,25	8,61	8,51
22	27,2%	8,20	7,13	7,49	7,64	62	76,5%	8,60	8,33	8,67	8,63
23	28,4%	7,70	6,98	7,34	7,53	63	77,8%	9,00	8,44	8,75	8,76
24	29,6%	7,20	6,87	7,22	7,45	64	79,0%	9,20	8,59	8,86	8,93
25	30,9%	6,80	6,81	7,12	7,39	65	80,2%	9,50	8,79	8,99	9,12
26	32,1%	6,30	6,78	7,06	7,35	66	81,5%	9,80	9,02	9,16	9,35
27	33,3%	5,90	6,78	7,02	7,33	67	82,7%	10,30	9,31	9,37	9,61
28	34,6%	5,40	6,82	7,01	7,33	68	84,0%	10,50	9,64	9,62	9,92
29	35,8%	5,20	6,88	7,01	7,34	69	85,2%	11,00	10,04	9,93	10,26
30	37,0%	5,10	6,96	7,03	7,36	70	86,4%	11,10	10,48	10,29	10,66
31	38,3%	5,50	7,05	7,07	7,40	71	87,7%	11,60	10,99	10,71	11,10
32	39,5%	6,00	7,16	7,13	7,44	72	88,9%	11,80	11,56	11,21	11,61
33	40,7%	6,30	7,28	7,19	7,48	73	90,1%	12,20	12,19	11,78	12,17
34	42,0%	6,60	7,41	7,26	7,53	74	91,4%	12,40	12,89	12,44	12,80
35	43,2%	7,00	7,54	7,34	7,58	75	92,6%	13,00	13,65	13,19	13,50
36	44,4%	7,40	7,67	7,43	7,63	76	93,8%	13,20	14,46	14,05	14,27
37	45,7%	7,70	7,79	7,52	7,69	77	95,1%	13,90	15,34	15,02	15,12
38	46,9%	8,10	7,91	7,61	7,74	78	96,3%	14,20	16,28	16,11	16,06
39	48,1%	8,40	8,02	7,70	7,79	79	97,5%	19,50	17,26	17,34	17,09
40	49,4%	8,70	8,13	7,79	7,83	80	98,8%	19,40	18,30	18,70	18,21
						81	100,0%	19,20	19,38	20,22	19,44

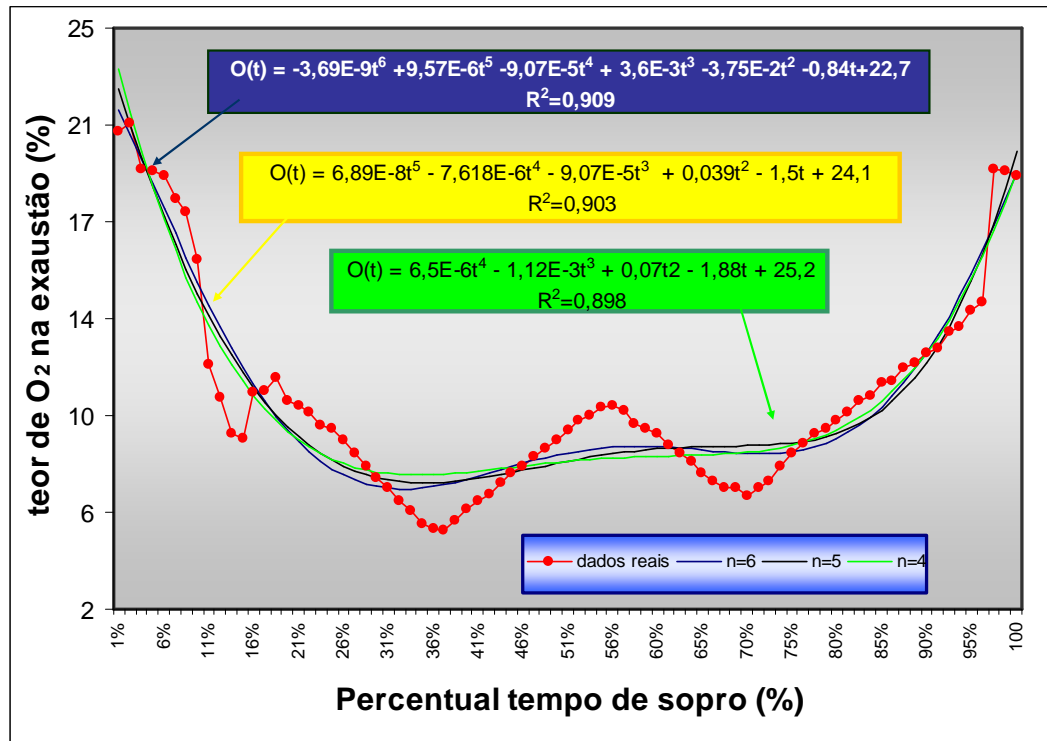


Figura 5-2 Ajustes polinomiais de graus 4,5 e 6 e os dados reais do processo da corrida 011420G do aço SAE 1012.

A figura 5- 2 mostra que os polinômios de graus 4,5 e 6 se aproximam aos dados coletados. Entretanto foi determinado critério para escolha de um polinômio para ser usado adiante. Os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

A tabela V-2 apresenta os ajustes polinomiais de graus 4,5 e 6 em 12 corridas amostradas. O critério utilizado para escolha do polinômio foi a comparação dos coeficiente R^2 das amostras e o desvio padrão da população ajustada. Inicialmente foram utilizadas 12 amostras (corridas). Com o resultado satisfatório concluiu-se que não haveria necessidade de novas amostras. A seguir será apresentada a discussão dos resultados alcançados.

Tabela V-2 R^2 nos polinômios de graus 3, 4 e 5 amostrados em corridas SAE 1012 produzidas em 2010.

Experimento	R^2 (Grau 4)	R^2 (Grau 5)	R^2 (Grau 6)
1	0,832	0,832	0,897
2	0,938	0,951	0,951
3	0,884	0,894	0,908
4	0,878	0,881	0,890
5	0,839	0,883	0,929
6	0,859	0,869	0,869
7	0,871	0,880	0,881
8	0,946	0,949	0,959
9	0,914	0,915	0,916
10	0,878	0,870	0,890
11	0,826	0,830	0,882
12	0,546	0,702	0,815
Média	0,85	0,87	0,90
desvio padrão	0,099	0,062	0,037

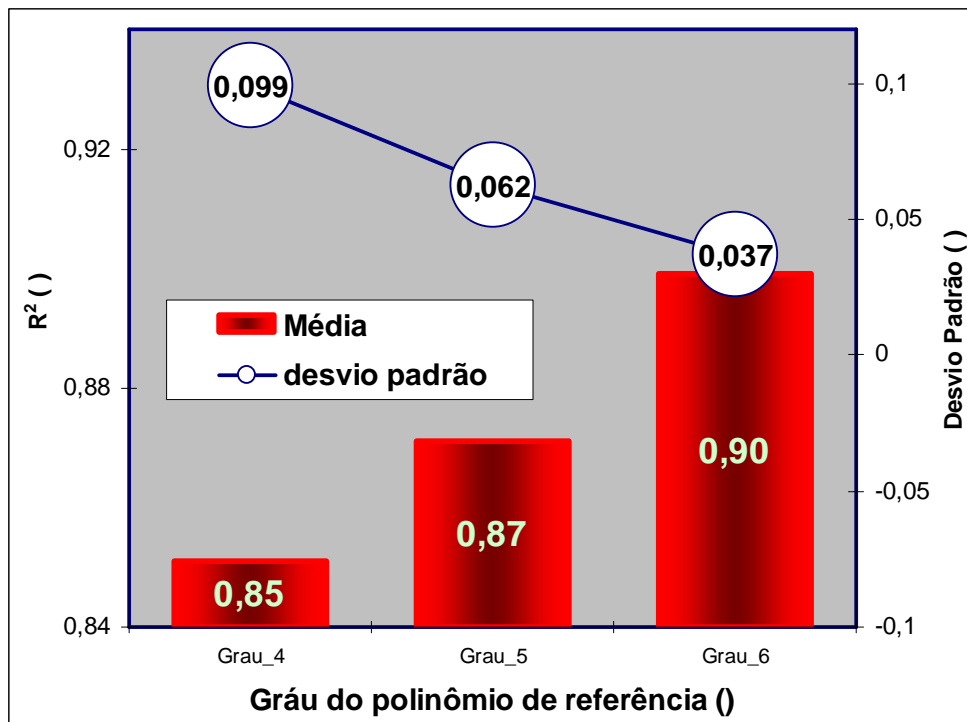


Figura 5-3 R^2 (coeficiente quadrático de regressão) dos polinômios de graus 4, 5 e 6 das amostras de corridas do aço SAE 1012 produzidas em 2010

O polinômio de grau 6 apresentou R^2 mais próximo de 1 em 91,7% dos casos. Em um caso (8,3%) a corrida apresentou R^2 igual a 0,869 nos polinômios de graus 5 e 6.

Em relação ao desvio padrão, o valor 0,0368 no ajuste com polinômio de grau 6 foi o menor resultado encontrado. O polinômio de grau 6 apresentou maior R^2 e menor desvio padrão na população amostrada. Este resultado era previsto pois a medida em que se aumenta o grau do polinômio o coeficiente quadrático R^2 tende a aumentar e o desvio padrão (variância) diminui. Com aumento do número de raízes de um polinômio a curva teórica ajustada tende a se aproximar mais aos dados reais. Por isto o resultado era previsto.

Embora o R^2 tenha sido satisfatório em todos os polinômios testados, foi escolhido o polinômio de grau 6 para os estudos do trabalho. Pelo desvio padrão e R^2 alcançado não houve necessidade de repetir os experimentos para validar resultados.

5.3 Estimativa do teor mínimo de oxigênio na exaustão.

As figuras 5-4, 5-5 e 5-6 apresentam parametrização do gráfico do oxigênio contido no gás da exaustão nas corridas 012042H, 012118F e 012120B. O aço amostrado é o SAE 1012 e as condições injeção de argônio pelo modelo é de 12,5Nm³/min, 6Nm³/min e 0 respectivamente. Cada gráfico representa uma corrida produzida. E Cada ponto plotado no gráfico representa amostra de teor de oxigênio coletado na taxa de 1 ponto a cada 30 segundos.

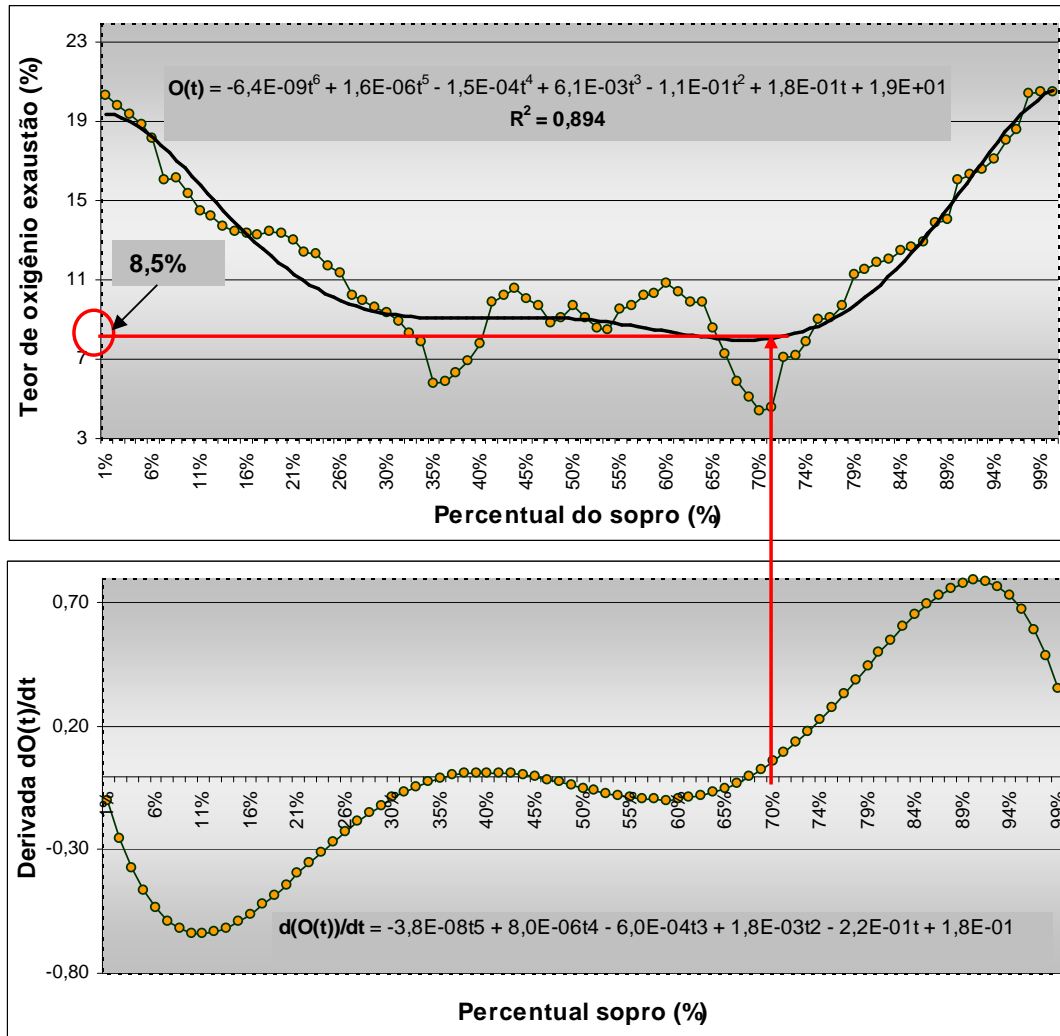


Figura 5-4 : Definição do teor mínimo de oxigênio na exaustão na corrida 012042H do aço SAE1012. Corrida produzida com injeção de argônio em 12,5 Nm³/min.

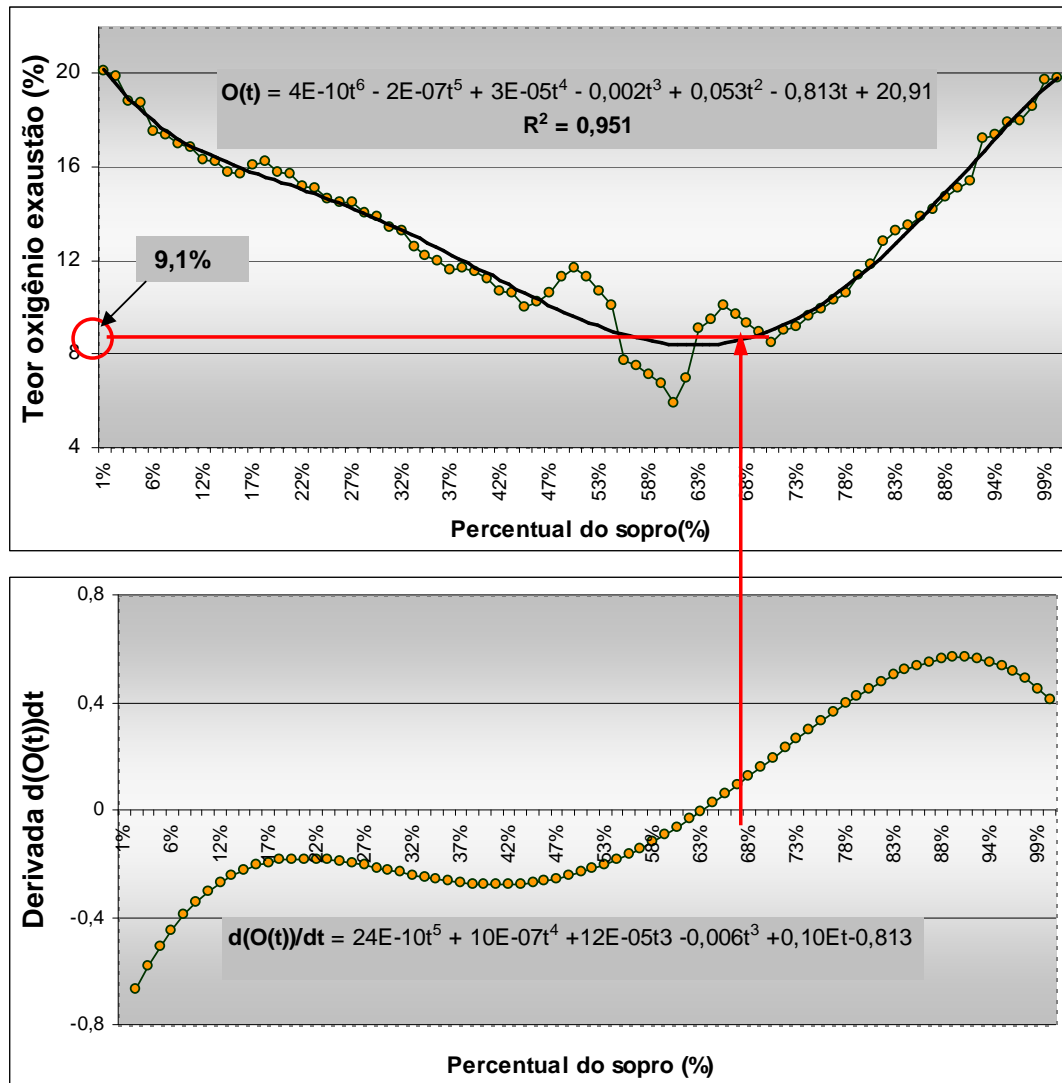


Figura 5-5 Definição do teor mínimo de oxigênio na exaustão na corrida 012118F do aço SAE1012. Corrida produzida com injeção de argônio em 6 Nm³/min.

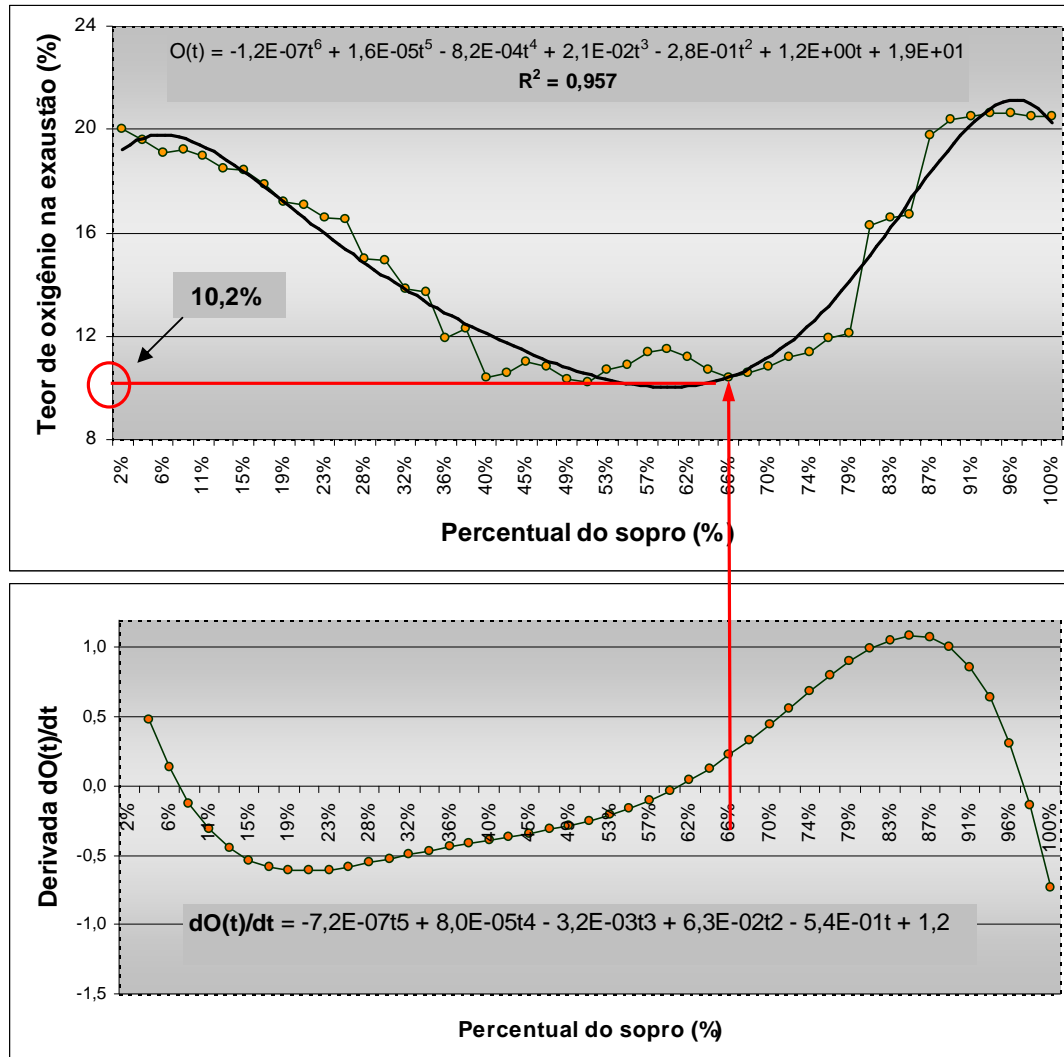


Figura 5-6 Definição do teor mínimo de oxigênio na exaustão na corrida 012120B do aço SAE1012. Corrida produzida com injeção de argônio em zero.

Os resultados revelam que há uma fase no sopro cujo teor de oxigênio na exaustão tende a um mínimo. Mostra ainda que no final do processo o teor de oxigênio tende a um valor máximo próximo a 20%. Este fenômeno é observado em todos os experimentos realizados independentemente da condição de agitação dada pela vazão de gases inertes.

A fonte de oxigênio do sistema é praticamente constante. É estabelecida pela lança principal, cuja vazão nominal é $160\text{Nm}^3/\text{h}$, e também pela entrada de ar pela chaminé. O MRPL tem sistema de exaustão aberto, assim, o oxigênio total disponível é dado pela soma do injetado pela lança mais o captado do ar atmosférico.

A figura 5-7 apresenta as fontes de oxigênio do sistema.

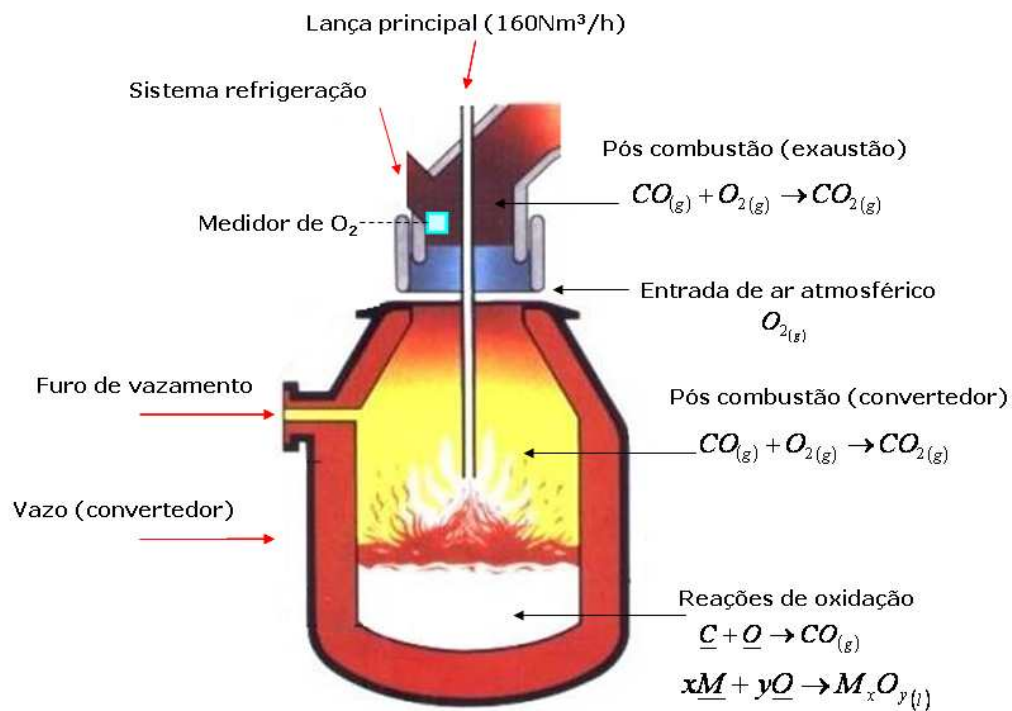
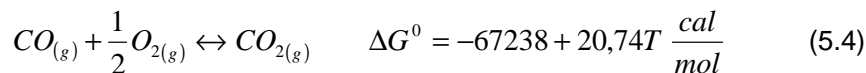
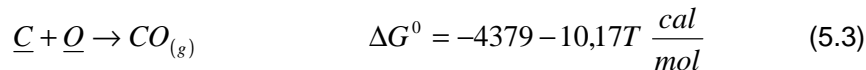
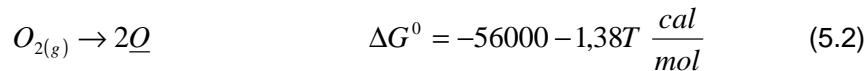


Figura 5-7 Detalhe das reações de pós-combustão em convertedores *www.practicalmaintenance.net* (2008)

O oxigênio fornecido no sistema reage como o CO, produto da descarburização seguindo as expressões 5.2, 5.3 e 5.4.



Onde

O_2 , CO_2 e CO , são os gases oxigênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono respectivamente.

\underline{C} e \underline{O} são o carbono e oxigênio dissolvidos no aço respectivamente.

(Carvalho *et al*, 1977)

A pós-combustão (5.4) acontece em dois locais distintos. Dentro do convertedor, onde o oxigênio, injetado a velocidades supersônicas, reage com o CO disponível. Adiante, o CO contido nos gases da exaustão reage com o oxigênio que entra na câmara de exaustão na forma de ar atmosférico. Em ambos a reação de pós-combustão não é completa.

A energia livre de Gibbs padrão ΔG^0 da pós-combustão possui termo independente negativo ($-67238 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$). Isto significa que a pós-combustão é uma reação exotérmica.

Ou seja, a reação libera energia para o sistema contribuindo para aumento da temperatura.

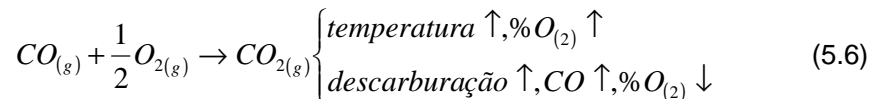
Pode-se fazer análise qualitativa da pós-combustão segundo os preceitos de *Le Chatelier* (Le Chatelier *apud* Pardo, 1993). Sua lei prescreve que "Se os vínculos externos sob os quais se estabelece um equilíbrio químico são alterados, o equilíbrio é deslocado de modo a moderar esta mudança."

Todo o processo de descarburização é feito com o convertedor aberto. Assim a pressão total do sistema é constante. Além disso, como mencionado anteriormente, o fornecimento de oxigênio é praticamente constante.

No aspecto da temperatura a pós-combustão não é favorecida ao longo do processo. A temperatura do sistema aumenta com o tempo devido às reações exotérmicas de oxidação. Como a pós-combustão é exotérmica o aumento da temperatura desloca a reação no sentido dos reagentes segundo *Le Chatelier* (*Le Chatelier apud Pardo, 1993*). O equilíbrio desta reação se deslocará para moderar seu efeito exotérmico. Neste caso, a formação de CO_2 é desfavorecida e conseqüentemente o teor de oxigênio da exaustão é favorecido.

No aspecto das concentrações vale ressaltar a existência apenas de espécies gasosas na pós combustão. Assim, o aumento da concentração dos reagentes desloca a reação no sentido da formação dos produtos segundo *Le Chatelier*. Na pós combustão o CO é reagente mas este gás é produto da descarburização. Ou seja, com aumento da descarburização há mais pós-combustão e menos oxigênio na exaustão.

Assim, temos duas influências antagônicas, a temperatura e a descarburização (pressão parcial de CO). A expressão 5.6 mostra esquematicamente esta discussão.



O resultado dos testes comprova que a influência da descarburização é a mais determinante. Qualitativamente a descarburização se apresenta próxima ao inverso do oxigênio da exaustão. As referências bibliográficas mostram coerência a este resultado.

Segundo Scipolo (2008) quanto menor a eficiência de descarburização maior será o teor de O_2 nos gases produto. A descarburização é a reação mais importante num forno BOF (Chou et al, 1993). Também outros autores citam que o oxigênio da exaustão é função da descarburização no processo.

O experimento mostra que o comportamento do oxigênio da exaustão possui três etapas distintas.

Na primeira etapa a curva assume tendência decrescente. Isto decorre da formação crescente de CO devido a evolução da descarburização. Com o aumento da pressão parcial de CO o equilíbrio da reação (5.6) desloca-se no sentido da formação do produto da descarburização, o gás CO_2 reduzindo o oxigênio na exaustão.

Na segunda etapa o oxigênio da exaustão tende a um mínimo. Este mínimo é bastante característico nos gráficos das amostras do experimento. Entretanto, vale ressaltar que nesta mesma etapa a descarburização é máxima porém constante.

A temperatura dos gases produto aumenta ao longo de todo o processo. Ela desloca o equilíbrio da reação (5.6) no sentido dos reagentes devido natureza exotérmica da reação. Ou seja, aumentando a temperatura há menor formação de CO_2 e conseqüentemente maior sobra de oxigênio. Nesta etapa, a influência da temperatura passa a ser relevante porque a descarburização é constante. Por este motivo o oxigênio apresenta um mínimo.

Na terceira etapa o oxigênio tende a um valor máximo próximo ao teor contido no ar atmosférico (em torno de 20%). É quando o processo tem a redução brusca da descarburização porque ultrapassa o carbono crítico. Com a redução da descarburização, a pressão parcial de CO cai, deslocando o equilíbrio novamente no sentido dos reagentes. Assim o gás da exaustão tem aumento gradativo do oxigênio até o final do processo quando a descarburização tende a zero.

Observa-se que a etapa crescente do oxigênio da exaustão possui inclinação maior comparado à etapa decrescente. O aumento do oxigênio no gás de exaustão (etapa III) é mais rápido que a sua redução (etapa I).

A diferença na velocidade entre as etapas I e III também se explica pela influência da temperatura. Na última etapa do processo (etapa III) a temperatura e a descarburização interferem juntos no sentido de aumentar o oxigênio na exaustão. É a única etapa em que a influência dos dois parâmetros têm o mesmo sentido. Por isto, a evolução é mais rápida comparada com a etapa I quando a descarburização impacta individualmente.

A figura 5-8 mostra a influência dos fatores temperatura e descarburização no comportamento do oxigênio na exaustão. A temperatura sempre influenciando no sentido de aumentar o oxigênio do gás de exaustão. E a descarburização influenciando no sentido contrário. A descarburização tem a influência preferencial. Porém na etapa II, quando a descarburização é constante, a temperatura passa a ter influência forte.

		Fases do sopro			
		Influência sobre o oxigênio	Etapa I	Etapa II	Etapa III
Temperatura	↑	↑	↑	↑	↑
Descarburização	↓	↓	constante	↑	↑
Resultado		↓	minimo	↑	↑

Figura 5-8 Influência da temperatura e da descarburização sobre o oxigênio contido no gás da exaustão.

A experiência mostra que é factível prever qualitativamente a descarburização do MRPL através da tendência do oxigênio contido no gás da exaustão.

5.4 Influência do gás inerte imposto pelo modelo matemático

A tabela V-3 e a figura 5-2 mostram o comportamento do teor mínimo do oxigênio na exaustão quando alterada a vazão total de argônio pelo modelo matemático. Foram utilizadas 74 corridas em cada experimento.

Tabela V-3 Levantamento do teor mínimo de oxigênio na exaustão em função da vazão de gás inerte imposta pelo modelo matemático.

Condição	Vazão total Ar (Nm ³ /min)	Nº amostras	Teor médio O ₂ na exaustão (%)	desvio padrão
A	0	12	10,2	1,0
B	8	33	10,0	1,4
C	12,5	29	9,6	1,5
total		74		

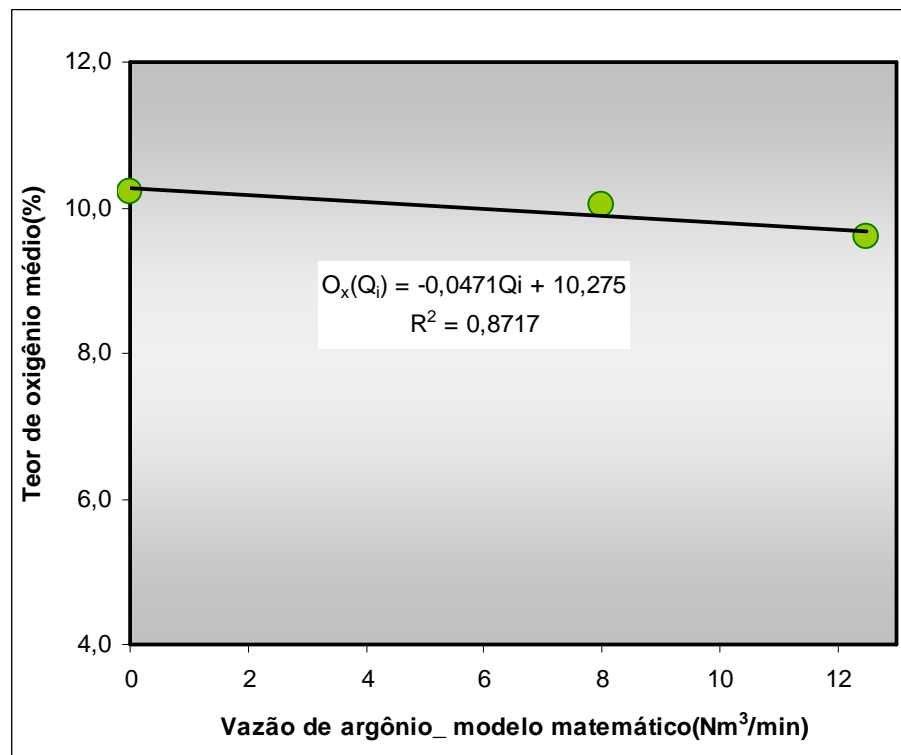


Figura 5-9 Correlação entre a vazão total de argônio imposta pelo modelo e o teor mínimo do oxigênio na exaustão dos aços SAE1012.

A gráfico da regressão elaborado pelo experimento é descrito por uma equação da reta, (5.7), com coeficiente de correlação quadrático R^2 igual a 0,8717 .

$$O_x(Q_i) = -0,0471Q_i + 10,275 \quad (5.7)$$

Onde:

$O_x(Q_i)$ = teor mínimo de oxigênio na exaustão em função da vazão de gás inerte.

O_x = teor mínimo de oxigênio na exaustão em %

Q_i = vazão de gás inerte (argônio) em Nm^3/min .

Embora os dados tenham mostrado índice de correlação R^2 satisfatório, o experimento mostra que não há correlação linear significativa. O coeficiente angular equação da reta é próximo de zero, igual a -0,0471. Isto significa que a variável independente (vazão de gás argônio média) não tem correlação com a variável explicativa (teor mínimo de oxigênio na exaustão).

Além disso, os testes individuais (0, 8 e 12,5 Nm^3/min da vazão média de argônio) apresentaram desvios padrão altos (1,0; 1,4 e 15). Comparando os resultados médios entre si (10,2%, 10% e 9,6%) os desvios padrão mostram que probabilidade do resultado ser diferente, ao se repetir o resultado, é muito alta.

O experimento mostra que o teor mínimo de oxigênio na exaustão não é afetado pela pela injeção de gás inerte imposta pelo modelo matemático.

Os novos testes realizados elucidarão este fenômeno.

O carbono crítico depende das condições do processo e da quantidade de escória presente no sistema, segundo Higuchi *apud* Iwamura (2008)

5.5 Influência da vazão de gás inerte sobre o teor mínimo de oxigênio

A tabela V-4 e a figura 5-10 apresentam tempo de sopro até o oxigênio mínimo na exaustão variando a vazão de gás inerte pelo modelo matemático.

Tabela V-4 Condições de teste para identificação do tempo de processo no qual o teor de oxigênio na exaustão é mínimo. Foram utilizadas 72 corridas em cada experimento.

Condição	Vazão total Ar (Nm ³ /min)	Nº corridas	tempo de sopro até teor mínimo oxigênio (min)	fração do total do processo(%)	desvio padrão
A	0	12	20	70	2
B	8	29	19	68	4
C	12,5	35	19	69	4
D	(todos)	72	19	69	4

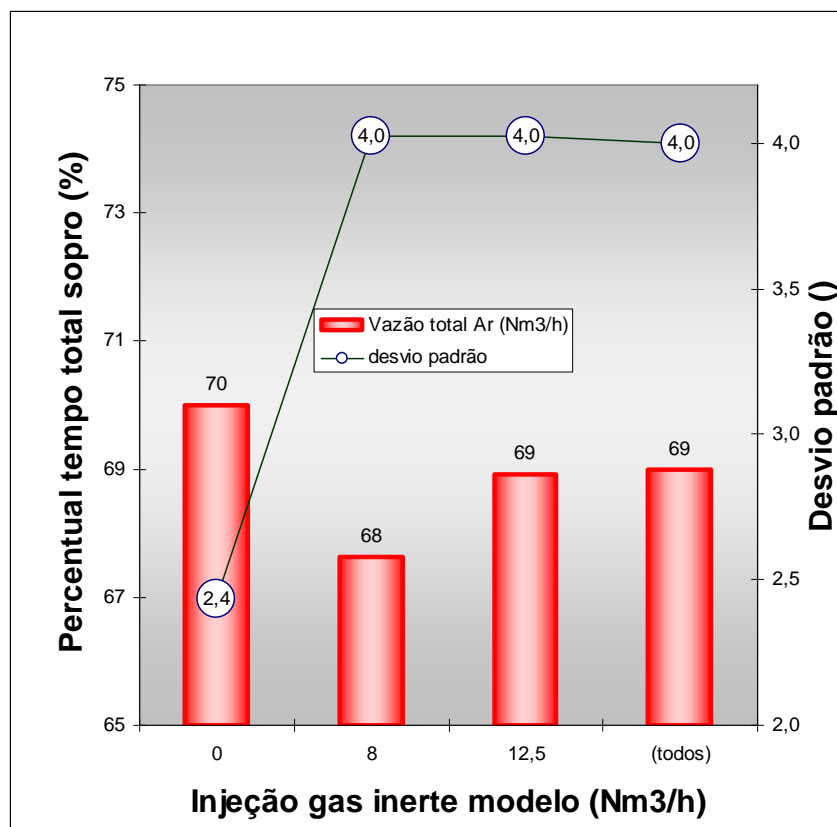


Figura 5-10 Medição do tempo de processo até o teor mínimo de oxigênio na exaustão variando vazão de argônio pelo modelo.

O gás da exaustão atinge o teor mínimo de oxigênio próximo aos 70% do processo. Isto é evidenciado nos três ensaios cuja vazão de gás inerte foi alterada pelo modelo matemático para 0, 8 e 12,5Nm³/min, ao fim do processo. Os resultados mostram também que os desvios padrão dos ensaios com 8 e 12,5Nm³/min obtiveram o mesmo valor. Já o ensaio sem injeção de gás inerte obteve desvio padrão menor comparativamente. A diferença desta condição é o menor tamanho da amostra (12 amostras) comparando às demais condições (39 e 35 amostras respectivamente). Este fenômeno era esperado.

As amostras das três condições foram agrupadas para avaliar o resultado global. O objetivo é desconsiderar o parâmetro vazão de gás inerte imposta. O resultado apresentou-se análogo aos experimentos individuais. O tempo médio de processo foi de 69% com desvio padrão de 4. O desvio padrão do resultado global é igual às condições 12, 5Nm³/min e 8 Nm³/min.

Com isso o teste mostrou que em aproximadamente 70% do sopro o teor de oxigênio na exaustão tende para o mínimo independentemente da vazão de gás inerte imposta pelo modelo. Isto reforça o resultado do experimento anterior onde não há evidência de correlação entre o valor deste teor e a vazão de gás inerte imposta.

Conforme descrito na metodologia do trabalho, o modelo de controle dinâmico deste equipamento altera parâmetros de processo durante o sopro. O objetivo é maximizar a produtividade e minimizar os custos. A maior parte destes parâmetros não foram apresentados neste trabalho por motivo de acordo entre o autor e a empresa patrocinadora. A alteração de gás inerte na etapa final do processo é feita aos 5 minutos finais ou aos 80% do tempo de sopro programado.

Todos os experimentos descritos neste trabalho foram realizados alterando a vazão de gás inerte pelo modelo. Ou seja, até os 80% do tempo total do processo todas as amostras possuem condições iguais. Assim, pode-se dizer que o teor de oxigênio mínimo apresentado nos experimentos ocorre antes da alteração da injeção de gás inerte.

Ao se comparar a tendência do oxigênio na exaustão com o inverso da taxa de descarburização esperada observa-se que os experimentos são coerentes com as referências bibliográficas.

A figura 5-11 mostra a aproximação dos dados estudados no trabalho com referência bibliográfica (Neto, 1982). Foi construído um gráfico comparativo entre a descarburização obtida do inverso da tendência do O_2 e a descarburização de referência.

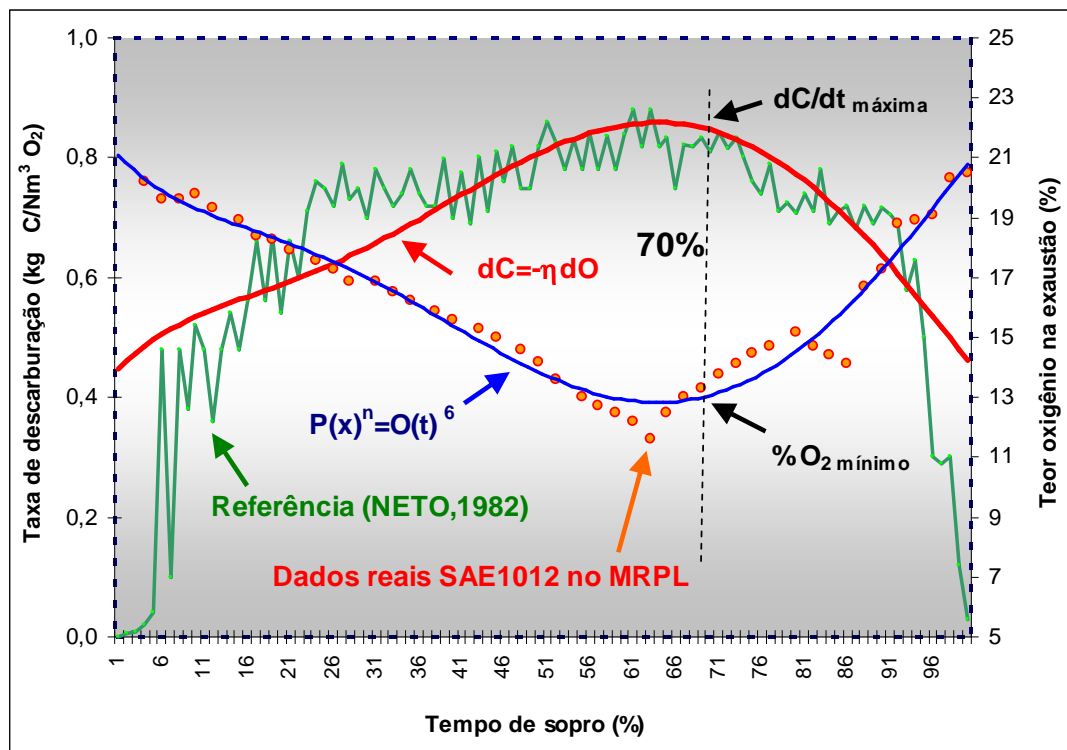


Figura 5-11 Previsão qualitativa da descarburização do processo aço SAE1012 produzido MRPL a partir da tendência do oxigênio nos gases de exaustão.

É observada correspondência entre o oxigênio da exaustão e a descarburização do processo pois as curvas plotadas são coerentes no aspecto qualitativo. O gráfico mostra a coerência entre o mínimo do O_2 na exaustão e o máximo na descarburização. Mostra ainda que a descarburização estimada se aproxima da descarburização real da referência. Aos 70% do tempo total de sopro, resultado do trabalho, a tendência de queda na descarburização é evidente nas duas curvas (teórica e prática) embora a maior queda da descarburização seja evidenciada, netes dados, a partir dos 90% do processo (Neto, 1982)

Até o teor crítico de carbono a descarburização de um processo BOF é diretamente proporcional à vazão de oxigênio (Mundim, 1985) e é controlada pelo fornecimento de oxigênio (Chou, 1993). Neste momento a descarburização é crescente e o teor de oxigênio na exaustão é decrescente. Depois deste momento, a descarburização passa a ser controlada pela disponibilidade do carbono ao oxigênio sendo proporcional à agitação do sistema (Junior, 2005). Então a descarburização passa a ser decrescente com o teor de oxigênio na exaustão passando a ser crescente.

Até os 22 minutos o sopro percorreu o equivalente a 80% do tempo total. Antes disso o sopro atinge o seu momento crítico aos 18 minutos, ou cerca de 70% do sopro. Entre os 70% e os 80% de processo não há agitação complementar pelos gases inertes. Esta fundamental alteração impacta fortemente o resultado prático do processo. A fabricação do aço SAE1012 ou SAE1016 no MRPL não sofre agitação complementar neste intervalo crucial (entre 70 e 80% do sopro).

O modelo matemático do equipamento, não acerta o momento crítico do sopro. Há, portanto, grande potencial de ganho caso se altere o instante da injeção de argônio no sopro em 3 minutos antecipadamente ou seja antecipar em 10% do tempo total do sopro.

O experimento confirma a possibilidade de se prever qualitativamente a descarburização do processo pela tendência do teor de oxigênio do gás de exaustão.

6 CONCLUSÕES

Os experimentos descritos neste trabalho mostram que quanto menor o carbono final de sopro do processo MRPL maior será o oxigênio dissolvido no banho. Este oxigênio dissolvido será maior, ainda, quando a injeção de gás inerte nos estagios finais do sopro for menor. A agitação complementar, promovida pela injeção de gás inerte pelo fundo, contribui para obtenção de teores mais baixos de oxigênio dissolvido no aço.

Os gráficos mostram que a tendência do oxigênio na exaustão possui três etapas distintas. Uma etapa onde a tendência é decrescente, uma etapa de mínimo e uma última quanto a tendência é crescente. Este comportamento é próximo ao inverso do esperado da curva de descarburacão deste processo. Isto significa que a reação de descarburacão tem influência preponderante sobre o teor de oxigênio contido no gás da exaustão.

Quando o tempo de processo do aços SAE1012 e SAE1016 no MRPL aproxima-se de 70% do total, o teor de oxigênio na exaustão tende para o mínimo. Isto significa que neste momento o processo atinge o teor crítico de carbono. Não há influência do gás inerte sobre o mínimo valor do oxigênio da exaustão porque a interferência do modelo matemático ocorre com atraso em 2 minutos no tempo total (aprox.10%).

Não há influência entre o teor crítico de carbono dos aços estudados e a vazão de gás inerte imposta pelo modelo matemático, na produção dos aços estudados. Isto porque o sopro atinge o teor mínimo de oxigênio antes da intervenção do modelo, que ocorre aos 80% do sopro.

O trabalho mostra que é possível prever qualitativamente a descarburacão do processo utilizando apenas o analisador de oxigênio do gás de exaustão.

O trabalho traz novas possibilidades para aumentar a performance de convertedores BOF através do estudo do oxigênio contido na exaustão. Entretanto, não se pretende minimizar a importância no investimento em analisadores CO e CO₂ sem o qual não é possível o estudo quantitativo da descarburacão. Este investimento é estimado no valor de 2 milhões de reais, incluindo a parte de software.

7 TRABALHO FUTURO

Sugere-se estudar a influência da vazão de gás inerte sobre o teor de oxigênio no gás de exaustão alterando a vazão de argônio antes dos 70% do tempo total do sopro.

A injeção máxima de gás inerte próximo aos 70% do tempo de sopro tenderia a aumentar a produtividade do MRPL e reduzir o oxigênio dissolvido do banho. Isto quando for produzir os aços SAE1012 e SAE1016.

Com este novo estudo espera-se aumentar a produtividade em pelo menos 5%.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, L.P. Desenvolvimento de um modelo de previsão de fósforo para convertedor LD da V&M do Brasil; Belo Horizonte: UFMG, 2005 119P. (M. Sc. Metalurgia Extrativa).

ARAÚJO, L.A., Manual de Siderurgia; São Paulo: Arte & Ciência, 1997.

BOF- GUIDE; AIST, *The University of Liverpool*, 24P, 2006.

CAMPOS, V.F. Tecnologia da fabricação de aço líquido. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Vol 1, 3ª edição, 259P. 1985.

CARVALHO, J.L.R.; ASSIS, P.S., CAMILO, R.D., FIGUEIRA, R.M., CAMPOS, V. F. Dados termodinâmicos para metalurgistas; Belo Horizonte, 1977. 279P.

CHOU, K.C; PAL, U.B.; REDDY, R. G. A General Model for BOP Decarburization; *ISIJ International*, Japan, No. 8, Vol.33, p862-868, May 1993.

FILHO, D.S.F. Sistema Carbometria No Convertedor AOD-L da Arcelormittal Inox Brasil, *39º Seminário Internacinal de Aciaria*, Curitiba, 2008. 12P.

GHOSH, D.N. Kinetics of the decarburization of Fe-C melts: Part1 high carbon levels; *Iron and Steelmaking (Quartely)*, No. 1, p36-39, 1975.

IWAMURA, K.; SAKAI, K.; KIKUCHI J.; KITADA H. Modeling of Critical Carbon Content in Decarburization in BOF and Its Application to Dynamic Control Model. *17th World Congress, The International Federation of Automatic Control*, Korea, 2p, July 2008.

JÚNIOR, J.D.G de A. Otimização da Injeção de Gás Inerte no Convertedor MRPL; Belo Horizonte: UFMG, 1998 95P. (M. Sc., Metalurgia Extrativa).

MUNDIM, M.J. Tecnologia de fabricação de aço líquido; UFMG, 3ª Edição, Volume 2, 1985, 240P.

NETO, L.C., Modelo para controle de resposros em conversores LD e avaliação estatística de sua performance; Belo Horizonte: UFMG, 1981 116P. (M. Sc. Metalurgia Extrativa).

PARDO, J.Q.; PORTOLES, J.J.J.; HERNÁNDEZ, M.C.; LÓPEZ, V.S. La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico: limitaciones del principio de le chatelier. *Enseñanza de las ciencias*, Valencia, p281-p288.

SASAKI, Y; ISHII, K. The Decarburization of Liquid Iron in Low Carbon Content by CO₂-CO gas Mixtures. ; *ISIJ International*, Japan, No. 10, Vol.37, p1037-1039, 1997.

SCIPOLO, V. at all. Application of EFSOP Holistic Optimization Technology to oxygen steelmaking, *Steel and Metallurgy*, .2008. p38-44.

SILVA, C.A. Cinética de processos químicos. Belo Horizonte. *Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais ABM*. Capítulo 3, p143-273.2008.

SMOKTII, V.V.; LAPITSKII, V.V.; VYSHIVANYI, A.G.; TEVEROVSKAYA, A.B.; VINNIK, N.Yu.; LYSENKO, N.I. L. An investigation of the process of bottom blowing with oxygen in a laboratory converter. *Izvestia VUZ Chemaya Metalurgia*, 1977, Cap.6, p42-45.

SMOKTII, V.V.; LAPITSKII, V.V.; VYSHIVANYI, A.G.; TEVEROVSKAYA, B.; VINNIK, N.Yu.; LYSENKO, N.I. An investigation of the process of bottom blowing with oxygen in laboratory converter; *Izvstiya VUZ Chemayaa Metalurgiya*, No.6, p42-45.

UNITED STATES, *Patent Publication*, no US 2005/01608A, 28 Jul, 2005.

WAHLERS F.J., SHUBERT, H.K., BURKAT, C. Observation and control of AOD process with exhaurt gas measurement, *58th Eletric Fournance Conference*, Orlando USA, 2000, p893-904.

9 BIBLIOGRAFIA

BARRETO,A.F.M. Controle Estatístico d Fim de Sopro do Conversor LD;Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG,1981.146P (*Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Metalurgia Extrativa*).

FILHO,D.S.F. Avaliação do efeito do volume e da vazão de gás na recuperação de metais oxidados no processo de produção do aço inoxidável em conversores AOD; Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008.112P. (*Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Metalurgia Extrativa*).

IIDA,Y; NAGA,J; EMOTO,K; OHNISHI,M; YAMADA,H; OGAWA,M; HIRAYAMA,K; MASUDA,Y. Sistema Automático de Sopragem no Conversor com Técnica de Controle de Formação de Escória; *Metalurgia ABM*, No. 326,Vol.41, Janeiro 1985.

KATO, Y.; OKUDA, H. Reaction Model for Carbon, Manganese, and Oxygen in Bottom Blowing With Mixed Gas in Final Stage of Refinig in Converter. *ISIJ International*, Japan, No. 11,Vol.43, p1710-1714,May 2003.

KIDTAGAWA, N., OSANAI, H., SUITO,M. Development of Refinig Process for Production of High Purit Ultra-low-carbon Stell,The *Iron and Steel Institute of Japan(ISIJ)*, 1990, 8P.

LIMA, F.A. Otimização do Processo “Slag Splashing” em convertedores. Belo Horizonte:UFMG,2000 85P. (*M.Sc., Metalurgia Extrativa*).

MARIN, H. Modelamento matemático do refino do aço inoxidável em conversores AOD-L; Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 146P. (*Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Metalurgia Extrativa*).

ROSENQVIST,T. Principles of Extrative Metalurgy.McGraw-Hill series in materials science and engineering, *University of Trondheim*, Noruega,1974, Cap13, p375-391.

SUMI, I.OKUYAMA,G.NABESHIMA,S.MATSUNO,H.KISHIMOTO,Y; Behavior of top-blown jet under reduced pressure. *ISIJ International* , Vol.47(2007),No.1,p73-79.