

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

Dissertação de Mestrado

Condicionamento de escórias em forno elétrico a
arco para otimização das condições de espumação
da escória e refino do aço

Autor: Thiago Augusto Ávila
Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Junho/2011

Thiago Augusto Ávila

Condicionamento de escórias em forno elétrico a arco para otimização das condições de espumação da escória e refino do aço

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2011

A958c

Ávila, Thiago Augusto.

Condicionamento de escórias em forno elétrico a arco para otimização das condições de espumação da escória e refino do aço [manuscrito] / Thiago Augusto Ávila .– 2011.

xii, 157 f., enc. : il.

Orientador: Roberto Parreiras Tavares.

Co-orientador: Simão Pedro de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui anexos.

Bibliografia: f.120-127

1. Engenharia metalúrgica – Teses. 2. Metalurgia extrativa – Teses. I. Tavares, Roberto Parreiras. II. Oliveira, Simão Pedro de. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)

A

Deus e minha esposa dileta,
Vanessa Modelski Schatkoski
e meus estimados pais,
Tânia Mara Paixão Ávila e
José Antônio de Ávila.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece àqueles, que direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho e, em particular:

- A Deus por me guiar até aqui e pelas amizades e companhias que muito me ajudaram nesta jornada;
- À Magnesita e seus colaboradores pela confiança, apoio e oportunidade de realizar este trabalho, em especial ao Neivson José de Carvalho pela ajuda na elaboração de parte dos resultados e execução dos testes, bem como ao Guilherme Lenz e Rodrigo Nazareth, pelo apoio e empenho na disponibilização dos recursos financeiros destinados a esta pós-graduação.
- Aos clientes e parceiros que por questões de confidencialidade não puderam ter seus nomes citados, porém participaram ativamente deste projeto, aos amigos Hermano e Jefferson, este trabalho sem dúvida tem muito de vocês;
- À UFMG por todos os recursos nestes anos de academia, professores qualificados, visibilidade e conhecimento, que tem sido fundamental no meu aprimoramento profissional;
- À UFSCAR pela contribuição técnica e parceria nos estudos sobre espumação de escória em forno elétrico, em especial à Ana Paula Luz e Vítor Pandolfelli;
- À minha esposa Vanessa Schatkoski e cunhada, Aline Schatkoski, pela incansável contribuição, colaboração e paciência nas revisões deste texto; a vocês duas a minha imensa gratidão;
- Ao Roberto Parreiras Tavares pela orientação e confiança durante todos estes anos na universidade e por me estimular na busca da ciência mostrando-me o tamanho da minha capacidade;
- Ao Simão Pedro de Oliveira pela co-orientação e pelos ensinamentos, além do exemplo profissional de competência e ética, com qual eu tenho me espelhado;

- A todos aqueles que me inspiraram e contribuíram com a minha formação profissional e acadêmica, Roberto Parreiras Tavares, Simão Pedro de Oliveira, Breno Totti Maia e Jean Lehmann, por me impulsionarem a dar o melhor de mim nas minhas atividades;
- À minha família, avós e tios, em especial e em memória de Raimundo Borba de Ávila, por me fornecerem as bases e o conforto de uma família, bem como a força e suporte em todos os momentos de dificuldades, sem dúvida alguma, não seria possível atingir sozinho este estágio e por isso agradeço a vocês por mais esta vitória;
- Aos amigos, Carlos Eduardo Passagli Barral, Herbert Amarildo de Souza, Bruno Augusto Ribeiro, Rubens Alves Freire, Paulo Santos, José Geraldo da Costa, Aloysio Simões Ribeiro, Paulo Vinicius, Ricardo Satuf Freire, Marck Leão, Wagner Moulin, Pedro Kayser, Raimundo. Foi um imenso prazer trabalhar com vocês e também conhecê-los.

“Cuide bem da escoria e o metal cuidará de si próprio”

(Autor desconhecido)

SUMÁRIO

	PÁGINA
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS.....	VIII
NOTAÇÃO	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	13
OBJETIVO	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Introdução.....	16
3.1.1. História do aço	18
3.1.2. História do forno elétrico.....	19
3.2. Prática de Escórias Espumantes no FEA	23
3.3. Índice de Espumação	33
3.3.1. Influência da viscosidade molecular e tensão superficial no índice de espumação	34
3.3.2. Efeito do tamanho das bolhas no índice de espumação	39
3.3.3. Efeito da basicidade no índice de espumação	39
3.3.4. Efeito da concentração de FeO no índice de espumação	42
3.3.5. Efeito da temperatura na espumação	43
3.3.6. Efeito dos precipitados no índice de espumação	44
3.4. Modelos de Espumação de Escória	53
3.4.1. Modelo de JIAGN e FRUEHAN(1991)	54
3.4.2. Modelo de ZHANG e FRUEHAN(1995)	54
3.4.3. Modelo de GHAG <i>et al.</i> (1998)	55
3.4.4. Modelo de MATSUURA e FRUEHAN(2009)	55
3.4.5. Modelo dos diagramas de isoestabilidade de PRETORIUS	56

3.5. Influência do MgO nas Reações do Refino Primário	57
3.6. Relação entre a Escória e o Desgaste de Refratário	59
3.7. Representação Termodinâmica de Escórias	65
3.7.1. Diagramas de fases e diagramas ISD	66
3.8. Modelamento de Escórias.....	70
3.8.1. Modelos iônicos e estruturais de escórias	71
3.8.2. Modelo de células.....	75
4. METODOLOGIA.....	81
4.1. Levantamento e Análise Preliminar dos Dados	81
4.2. Parâmetros de Avaliação das Escórias.....	83
4.3. Ferramentas e Materiais.....	85
4.4. Desenvolvimento do Modelo	87
4.5. Avaliação dos Resultados	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
5.1. Avaliação Preliminar do Processo e das Escórias.	92
5.1.1. Aciarias de pequeno porte (A e B)	92
5.1.2. Aciarias de médio porte (C e D)	94
5.1.3. Aciarias de grande porte (E e F)	96
5.2. Propostas de Adições	97
5.3. Estudos Termodinâmicos e Testes Industriais	100
6. CONCLUSÃO.....	117
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
9. BIBLIOGRAFIA.....	128

UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS A BASE DE MgO PARA CONDICIONAMENTO DE ESCÓRIA E SEUS BENEFÍCIOS PARA O PROCESSO, REATORES E REFINO DOS AÇOS.¹.....	129
10. APÊNDICE A – Cálculo da velocidade terminal de uma bolha na escória considerando o coeficiente de arraste.....	145
11. APÊNDICE B – Diagramas ISD à pressão atmosférica de O₂ para basicidades ternárias inferiores a 1,5	147

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 3.1 - Evolução da tarifa energética média industrial (DIEESE- Análise do autor).	17
Figura 3.2 - Evolução da carga tributária incidente na tarifa de energia elétrica (BNDES).	17
Figura 3.3 - Consumo e tendências de energia em fornos elétricos (STUBBLES,2009).	21
Figura 3.4 - Evolução e tendência do consumo de energia elétrica em FEA PFEIFER(2005).	22
Figura 3.5 - Perdas térmicas relativas para as paredes do forno em função da espumação da escória (JONES, 1996).....	24
Figura 3.6 - Eficiência da transferência de calor em função da cobertura do arco elétrico (AMELING,1986, <i>apud</i> PFEIFER <i>et al.</i> 2005).....	27
Figura 3.7 - Taxa de fusão para escórias espumantes e não espumantes (MORALES <i>et al.</i> 1995).	27
Figura 3.8 - Distribuição térmica da potência fornecida ao FEA (SANCHEZ <i>et al.</i> 2009)	28
Figura 3.9 - Potência em função do comprimento do arco a 1210V para diferentes gases (SANCHEZ <i>et al.</i> 2009).	29
Figura 3.10 - Fluxo total de calor do arco elétrico para o banho em diferentes atmosfera (RAMÍREZ-ARGAÉZ, 2009).....	30
Figura 3.11 - Redução no consumo de refratário após adoção de espumação da escória em Pacific Steel (SANFORD <i>et al.</i> 2004).....	31
Figura 3.12 - Relação entre a viscosidade e índice de espumação para escórias do sistema CaO-SiO ₂ -FeO e PbO-SiO ₂ (ITO e FRUEHAN, 1989).....	35
Figura 3.13 - Tensão superficial estimada em função da basicidade e da concentração de FeO (STADLER <i>et al.</i> 2007).....	38
Figura 3.14 - Efeito da basicidade e temperatura no índice de espumação (STADLER, EKSTEEN, ALDRICH,2007).	40

Figura 3.15 - Relação entre a basicidade ternária e a espumação (PRETORIUS e CARLISLE, 1998)	41
Figura 3.16 - Índice de espumação em função da concentração do FeO (STADLER, EKSTEEN, ALDRICH, 2007).....	42
Figura 3.17 - Curvas de isoestabilidade para o índice de espumação (MORALES <i>et al.</i> 1995).....	43
Figura 3.18 - Efeito da temperatura no índice de espumação e na viscosidade da escória (OZTURK e FRUEAHN,1995).	44
Figura 3.19 - Área de composição química de escórias para espumação e redução (MORALES <i>et a.</i> 1995)	45
Figura 3.20 - Influência da quantidade e tipo de precipitados na espumação da escória (STADLER <i>et al.</i> 2007).....	46
Figura 3.21 - Relação entre o índice de espumação e a viscosidade efetiva da escória, (PRETORIUS e CARLISLE,1998).....	47
Figura 3.22 - Diagrama de isoestabilidade, B3=1.6 a 1600°C (PRETORIUS e CARLISLE,1998).	48
Figura 3.23 - Relação entre a saturação em MgO e a basicidade binária da escória (ÁVILA <i>et al.</i> 2009)	48
Figura 3.24 - Efeito da basicidade na espumação da escória (PRETORIUS e CARLISLE, 1998).	49
Figura 3.25 - Diagrama de isoestabilidade %CaO/[%Al ₂ O ₃ +%SiO ₂]=1.1 e T=1550°C (LUZ <i>et al.</i> 2010).....	50
Figura 3.26 - Solubilidade do MgO em função do FeO e da basicidade a 1600°C e P _{O₂} =10 ⁻⁴ atm (LUZ <i>et al.</i> 2010)	51
Figura 3.27 - Dependência da solubilidade do MgO com a pressão parcial de O ₂ a 1650°C (REITER <i>et al.</i> 2008).	51
Figura 3.28 – Efeito da adição de MgO em escórias do sistema CSMF a 1600°C (PRETORIUS, [199?-200?]).....	53
Figura 3.29 - Diagrama de fases de uma escória típica de FEA (REITER <i>et al.</i> 2008)..	61

Figura 3.30 - Dependência da temperatura <i>liquidus</i> da escória na pressão parcial de O ₂ (REITER <i>et al.</i> 2008)	62
Figura 3.31 - Quantidade de óxido dissolvido do refratário em 100 gramas de escória (REITER <i>et al.</i> 2008)	63
Figura 3.32 - Limite de solubilidade do MgO e o Δ MgO para diferentes escórias (REITER <i>et al.</i> 2008).	63
Figura 3.33 - Equilíbrio entre o revestimento refratário e a escória líquida (REITER <i>et al.</i> 2008)	64
Figura 3.34 - Quantidade de refratário dissolvido em diferentes escórias (REITER <i>et al.</i> 2008)	65
Figura 3.35 - Combinação dos diagramas de fases cartesianos para a construção da superfície <i>liquidus</i> no espaço tridimensional (TRÖMEL <i>et al.</i> 1969).....	67
Figura 3.36 - Diagrama de fases do sistema CaO-FeO-MgO-SiO ₂ , projeções paralelas da superfície <i>liquidus</i> com traços de olivina e magnésio wustita (TRÖMEL <i>et al.</i> 1969)	68
Figura 3.37 - Diagrama de fases do sistema CaO-FeO-MgO-SiO ₂ , projeções da superfície <i>liquidus</i> com traços de C ₂ S, CaO, 2CaO.SiO ₂ e 3CaO.SiO ₂ (TRÖMEL <i>et al.</i> 1969).....	68
Figura 3.38 - Entalpia e entropia molar de mistura para o sistema A-B calculado a 1000°C, apresentando ordenação em X _a =X _b =0.5 (PELTON,1984;1997)	71
Figura 3.39 - Ânions complexos em escórias a base de silicatos. (WARD,1962)	73
Figura 3.40 - Estrutura tetraédrica SiO ₄ ⁴⁻ . (KLEIN, 1999)	73
Figura 3.41 - Estrutura Sílica líquida: (a) rede sílica (b) rede com cátions. (GAYE, 2003)	74
Figura 3.42 - Célula assimétrica M-O-Si (SIQUEIRA, 2005).....	75
Figura 3.43 - Célula simétrica Si-O-Si (SIQUEIRA, 2005)	76
Figura 4.1 - Efeito da temperatura na razão líquido/sólido da escória.....	84
Figura 4.2 - Produtos para saturação e espumação da escória.	86
Figura 4.3 - Tela demonstrativa do aplicativo Optimizer	88
Figura 4.4 - Tela demonstrativa do software FMB 3.	89

Figura 4.5 - Tela demonstrativa do software Thermo-calc 5	91
Figura 5.1 - Escórias da usina A no diagrama do sistema CaO-SiO ₂ -FeO.	94
Figura 5.2 - Diagrama ISD mostrando as premissas do cálculo para usina A	98
Figura 5.3 - Influência do MgO na atividade do CaO para escórias de FEA, 20% FeO	101
Figura 5.4 - Influência do MgO na atividade do CaO para escórias de FEA, 30% FeO	101
Figura 5.5 - Viscosidade das escórias líquidas (VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE, 1995).	102
Figura 5.6 - Influência do MgO no teor de líquido e precipitados na escória a 1600° .	103
Figura 5.7 - Delta de MgO para diferentes modos de cargas.	104
Figura 5.8 - Alteração da basicidade binária em função do carregamento do forno ...	105
Figura 5.9 - <i>Power on</i> em função da proporção de cales carregada no forno.....	105
Figura 5.10 - Quantidade de material injetado vs <i>power on</i> (min).	106
Figura 5.11 - Consumo de energia (kWh/t) vs quantidade de material injetado.....	106
Figura 5.12 - Consumo específico de oxigênio durante o teste	107
Figura 5.13 - Temperatura de vazamento do aço durante o teste.	107
Figura 5.14 - Escórias da aciaria A durante o teste e situação anterior ao teste.	108
Figura 5.15 - Ganhos com a utilização de produto espumante na usina A	108
Figura 5.16 - Enxofre residual no aço após refino primário FEA	109
Figura 5.17 - Diagrama ISD com as escórias da usina C.	111
Figura 5.18 - Proposta de carga sugerida pelo aplicativo FMB3 à usina C.	112
Figura 5.19 - Comparação tempo de processo e consumo de energia com utilização do espumador de escória nas usinas C e D.	112
Figura 5.20 - Campanha do revestimento refratário da usina D	113
Figura 5.21 - Indicadores de processo e consumo da aciaria E.	114
Figura 5.22 - Taxa de aquecimento anterior e durante o teste na usina E	115
Figura 5.23 - Indicadores de processo e consumos da aciaria F	115

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela III.1 - Custo benefício da espumação na Pacific Steel (SANFORD, 2004).	31
Tabela III.2 - Efeito da viscosidade da escória na velocidade de uma bolha de CO.	35
Tabela III.3 - Propriedades do monóxido de carbono e da escória típica de FEA.	36
Tabela III.4 - Composição das escórias simuladas por REITER <i>et al.</i> (2008).....	52
Tabela III.5 - Coeficientes de regressão, função partição de fósforo, (OLIVEIRA,2005).	58
Tabela III.6 - Diferentes modelos para partição de fósforo, (DEO <i>et al.</i> 2005).....	59
Tabela III.7 - Composição química das escórias estudadas por REITER <i>et al.</i> (2008)..	61
Tabela IV.1 - Produtos para condicionamento de escória vs utilização por usina.	86
Tabela V.1 - Composição média e características das escórias das aciarias, A e B. ...	93
Tabela V.2 - Amostras de escórias tomadas em diferentes momentos, aciaria C	95
Tabela V.3 - Características das escórias da aciaria D.....	96
Tabela V.4 - Características das escórias da aciaria E.....	96
Tabela V.5 - Proposta de alteração de carga de fundentes usina A.....	97
Tabela V.6 - Proposta de alteração na carga de fundentes da usina B.....	98
Tabela V.7 - Proposta de mudança da carga de fundentes usina C	99
Tabela V.8 - Proposta de mudança da carga de fundentes usina D	99
Tabela V.9 - Proposta de mudança da carga de fundentes usina E.....	99
Tabela V.10 - Comparação dos parâmetros das escórias da usina B.....	110
Tabela V.11 - Resultados das testes realizados na usina B.	110

NOTAÇÃO

Σ = índice de espumação (s);

Δh = diferença de altura da escória provocada pela passagem de um gás (m);

V_g^s = velocidade superficial do gás em regime estacionário (m/s);

V_g = velocidade real do gás (m/s);

V_t = velocidade terminal (estado estacionário);

Q_g = vazão de gás (m³/s);

ΔMgO = diferença entre o MgO contido na escória e o teor de saturação;

ΔT = diferença entre a temperatura *liquidus* da escória e a temperatura de processo;

B_2 = basicidade binária;

B_3 = basicidade ternária $CaO/[SiO_2 + Al_2O_3]$;

MgO_{sat} = limite de solubilidade do MgO (%peso);

MgO_{ref} = Teor de MgO de referência;

C_2S = silicato de dicálcio ($2CaO.SiO_2$);

μ_{O_2} = potencial químico do oxigênio;

T = temperatura (°C);

D_b = diâmetro de bolha (m);

M = massa atômica do elemento i (g/mol);

μ = viscosidade (P);

μ_a = viscosidade aparente;

ρ = densidade (kg/m³);

Φ = fração de sólidos;

α = fração de gás na escória;

σ = tensão superficial;

ε = fração de gás na escória;

F_k = força de arraste (N);

f = coeficiente de arraste;

Re = número de Reynolds;

$a, b, c, d, e, f, c1$ = coeficientes de ajuste empírico;

R = constante universal dos gases;

a_i = atividade de um dado elemento;

D = coeficiente de difusividade efetiva;

C_s e C_0 = limite de solubilidade e teor de um dado elemento;

δ = espessura da camada limite.

ν^- = carga do ânion ou número de oxidação da espécie;

G^0 = energia livre padrão;

G_t = energia livre no estado qualquer;

\overline{G}_i = energia livre parcial molar;

x_i = fração molar da espécie i;

D_x = constante de dissociação da espécie x;

k = constante de equilíbrio;

n_i = número de moles da espécie i;

u_i, v_i = coeficiente estequiométrico;

$R_{ij}, 2R_{ij}$ = número de células i-O-i e i-O-j;

E_{ij} = energia de interação entre células;

W_{ij} = energia de formação de células.

RESUMO

Atualmente, o maior desafio das indústrias siderúrgicas é aumentar a produção sustentavelmente a fim de obter competitividade com os produtos orientais e subsidiados, causando o mínimo impacto ambiental possível devido às suas atividades. Assim, as aciarias elétricas, unidades produtoras de aço nas *mini-mills* (siderúrgicas elétricas), empregam demasiado esforço na melhoria da eficiência do forno elétrico a arco, cuja responsabilidade é a fusão e elaboração primária do aço. A formulação e o condicionamento da escória no forno elétrico permitem espumá-la, atingindo seu volume máximo sem aumentar a adição de fundentes, e conseqüentemente, reduzir as perdas térmicas, impurezas do aço, tempo de processo, consumo de energia e refratário. No presente estudo, informações do processo do forno elétrico a arco de seis diferentes usinas foram coletadas. Dessa maneira, elaborou-se um balanço de massa acoplado a modelos termodinâmicos para cada usina a fim de estabelecer a receita de fundentes de menor custo, atendendo as restrições de pureza do aço, saturação em MgO e viscosidade da escória, ambas propícias à espumação. Um material rico em magnésia (MgO) foi utilizado como fonte de MgO por causa de suas características de óxido refratário, como: elevado ponto de fusão e baixa solubilidade. Devido a estas propriedades, uma pequena adição do material rico em MgO, calculada através do balanço de massa e modelos termodinâmicos, propicia à escória manutenção adequada da viscosidade e da saturação requerida à espumação. Além disso, cada formulação e receita em particular foram testadas em suas respectivas usinas. Os resultados experimentais mostraram uma melhoria considerável na eficiência térmica do forno, consumo específico de energia elétrica, tempo de processo, desgaste de refratário e qualidade do aço. Este último está atrelado à melhoria na composição final da escória, cuja avaliação também foi realizada através de cálculos termodinâmicos. Os cálculos mostraram uma relação positiva entre o teor de MgO e a atividade do CaO na escória, aumentando a capacidade de dessulfuração desta, bem como, uma forte relação entre a quantidade de MgO, precipitados e a viscosidade efetiva (considerando as fases sólidas e líquida) da escória, todas elas correlacionadas e dependentes da basicidade.

ABSTRACT

Currently the greatest challenge for the steel industry is to increase the production in a sustainable way in order to be competitive with the Asian and also the subsidized products in the global market, while causing the least possible environmental impact due to their activities. Hence, the smelting shops, steel-producing unit in mini-mills (Electric Mills), employ significant effort to improve the electric arc furnace efficiency, which is responsible for melting and carrying out the first stages of the steel refining. The appropriate formulation and conditioning of the electric arc furnace slag enhance its foaming, achieving its maximal volume without increasing flux additions, and consequently decreasing the thermal losses, steel impurities, process time, energy and refractory consumption. In the present study, the process information of six different electric steel plants was collected. A mass balance coupled with thermodynamic models was created for each plant in order to determine the lowest cost flux recipe, given the steel impurity restrictions, MgO saturation and slag viscosity, both prone to foaming. Magnesia rich material was used as the MgO source, because of its refractoriness oxide characteristics, such as high melting point and lower solubility. Due to these properties, a small addition of the MgO-rich material, calculated by using mass balance and thermodynamic models, allows the slag to maintain its viscosity and saturation required for foaming. Furthermore, each formulation and recipe in particular was tested in their respective plant. The experimental results showed a considerable improvement in furnace thermal efficiency, electrical energy savings, process time, refractory wear and steel quality. The latter is related to improvements in the final slag composition properties, which was also assessed by using thermodynamic calculations. The calculations showed a positive relation between the CaO activity and MgO content in the slag, increasing its desulfurization capacity, as well as a strong relation among the precipitated MgO amount and the effective viscosity (considering solid and liquid phases) of the slag, all of them correlated and basicity dependent.

1. INTRODUÇÃO

A busca pelo aprimoramento na arte da confecção de produtos metálicos teve origem nos tempos primórdios das civilizações, propiciando a evolução e as bases da atual civilização. Da manufatura praticada por artesãos até a produção em escala industrial, o domínio na arte de trabalhar o metal era retido e praticado por grupos isolados. Contudo, o surgimento do capitalismo e da globalização estabeleceu uma demanda mundial e competição com mercados emergentes e subsidiados, obrigando as usinas a aprimorarem a qualidade e reduzirem o custo de seus produtos. Além disso, a crescente discussão sobre o efeito estufa e a sustentabilidade das matrizes energéticas, agravada pelo recente desastre na usina nuclear do Japão, estabeleceram para as indústrias diretrizes estratégicas e regras quanto à emissão de gases, resíduos e eficiência de seus processos.

O surgimento das *Mini-mills*, durante a segunda guerra mundial, possibilitou a utilização de sucata em 100% da carga do forno como uma alternativa ao ferro-gusa, instalações de baixo custo quando comparado ao processo Bessemer e implantação de sistemas para captação de partículas e gases, reduzindo assim, a emissão de gases e particulados, bem como, a reciclagem de sucata. Logo, a participação do Forno Elétrico a Arco (FEA) em usinas produtoras de aço expandiu no período pós-guerra, devido ao aumento da disponibilidade de energia elétrica e a possibilidade de reciclagem, tornando-se responsável por 34% da produção de aço atual.

No entanto, a crise do petróleo na década de 70 assolou o mundo mostrando que os recursos energéticos eram escassos e finitos, dando origem a várias diretrizes e políticas de racionalização de energia. Estas diretrizes foram retomadas particularmente no Brasil e alguns países da América do Sul nas últimas décadas com os incidentes de “apagão” após um período de escassez de chuva. Além disso, a crescente demanda por recursos energéticos e a incapacidade do estado em provê-la, levou o governo a uma reestruturação, através da privatização de suas matrizes energéticas. As siderúrgicas elétricas tiveram que se adequar a tarifas mais elevadas traçando como estratégia o aprimoramento na eficiência de seus processos. Dessa forma, o forno elétrico tornou-se o principal foco dos trabalhos para redução de custo nas siderúrgicas elétricas. Nesse sentido, equipamentos como: injetora de oxigênio, de carbono e queimadores a combustível foram introduzidos no FEA para substituição de

parte da energia elétrica por química, aumentando a eficiência do reator. No entanto, parte da energia empregada no forno é perdida e dissipada nos gases e paredes do forno por radiação de calor. Surgiram então, novas práticas no manejo e controle da escória a fim de conferir espumação e aumento de seu volume para maior cobertura do arco elétrico. Esta cobertura é responsável pela redução de parte da energia dissipada e perdida através dos gases e parede do forno, com consequente aumento na eficiência do FEA. No entanto, para conferir estabilidade na espumação, é necessária a utilização de materiais geradores de gás e que mantenham a viscosidade da escória.

A prática de escórias espumantes no FEA possibilita, em muitos casos, trabalhar com uma carga menor de fundentes, reduzindo o custo de insumos e de energia, bem como diminuir o ruído do arco elétrico e o tempo de processo. Esta prática não só é benéfica para o consumo de energia, mas também para o consumo do revestimento refratário, uma vez que a escória se encontra saturada em óxidos, presentes na composição dos refratários, minimizando, portanto, a dissolução do revestimento. Estudos anteriores mostraram que a quantidade de MgO necessária para saturar a escória depende da basicidade, temperatura e composição desta. Todavia estes estudos se limitaram a basicidades ternárias superiores a 1.5, condições normalmente impraticáveis em usinas da América do Sul. Dessa forma, estudou-se o condicionamento de escórias, de basicidades ternária ($\%CaO/(\%SiO_2+\%Al_2O_3)$) inferiores a 1.5, através da adição de MgO para correção da espumação a fim de reduzir o consumo energético, desgaste do refratário e o tempo de processo.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é otimizar a espumação da escória no FEA (forno elétrico a arco), através da adição de MgO para correção e manutenção de sua viscosidade, garantindo plena espumação e volume adequado para cobertura total do arco elétrico. Dessa maneira, pode-se aumentar a eficiência do FEA, reduzindo consideravelmente as perdas térmicas e exposição do refratário à radiação do arco elétrico, alcançando baixo consumo energético e de refratário, além da redução no tempo de processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução

O conhecimento das propriedades e transformação dos minerais apresentou tamanha importância para civilização que dividiu eras históricas. Em um primeiro momento, motivado por suas necessidades, o homem aprendeu a moldar e confeccionar artefatos a partir de argila e fragmentos metálicos de meteoritos. A descoberta deste metal, aço contendo cromo, propiciou ao homem um material mais versátil, resistente e moldável a frio. Registros arqueológicos mostram que o aço era conhecido e utilizado na confecção de artefatos pré-históricos, milhares de anos antes de Cristo. Esta descoberta possibilitou ao homem superar seus limites, o desenvolvimento da agricultura, a confecção de armas e o desenvolvimento da metalurgia. Esta era ficou marcada com o que se conhece como idade do ferro. A versatilidade do aço conferiu ao homem o poder de construir desde o mais simples dos utensílios domésticos, como adornos e talheres, até a mais complexa das naves espaciais, que exigem propriedades específicas de resistência ao calor, corrosão e pressão. Dessa forma, o aço passou a ser um dos materiais mais utilizados no mundo atual. A obtenção deste em escala industrial ocorre via diferentes processos, sendo a rota *mini-mills* uma das mais utilizadas atualmente na obtenção do aço. Isto ocorre, pois nesta rota é possível a reciclagem de sucata no forno elétrico e redução da emissão de gases quando comparado à rota integrada (alto-forno e convertedor), tornando possível a mitigação dos impactos ambientais junto às agências reguladoras. No entanto o consumo de eletricidade é mais expressivo nas aciarias elétricas (*mini-mills*).

Contudo, a crise energética que abateu o Brasil em 2001 reduziu a produção industrial como um todo, afetando principalmente os setores eletro-intensivos como no caso da siderurgia, em especial as *mini-mills*. Esta crise suscitou discussões a respeito da capacidade do atual parque instalado em suprir as crescentes demandas dos setores mais intensivos de energia elétrica. O crescimento do consumo de energia elétrica no setor industrial entre 1996 e 2001 foi de 6,18%, enquanto que para o mesmo período, o aumento da demanda por eletricidade dos setores eletro-intensivos foi de 13,74%. Isso, considerando-se a retração ocorrida em função da crise energética de 2001, onde, com relação a 2000, a indústria eletro-intensiva teve uma queda de 9,08% no

seu consumo energético, enquanto o setor industrial como um todo teve um decréscimo de 5,84%. Estas ocorrências levaram à privatização das matrizes energéticas e, conseqüentemente, à elevação das tarifas. A figura 3.1 mostra a evolução média das tarifas industriais de energia elétrica.

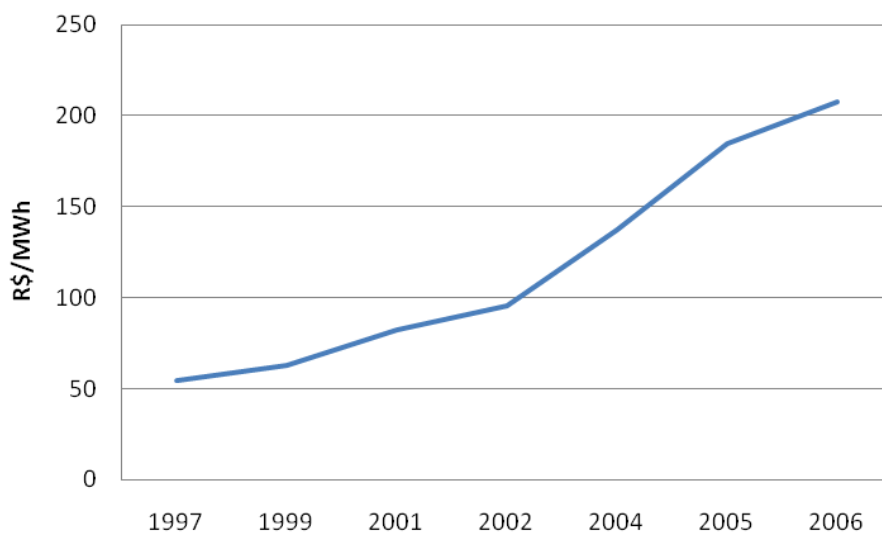


Figura 3.1 - Evolução da tarifa energética média industrial (DIEESE- Análise do autor).

O aumento dos preços na energia elétrica não ocorreu de forma isolada por parte da iniciativa privada, mas também com o aumento da carga tributária incidente sobre estas, conforme mostra a figura 3.2.

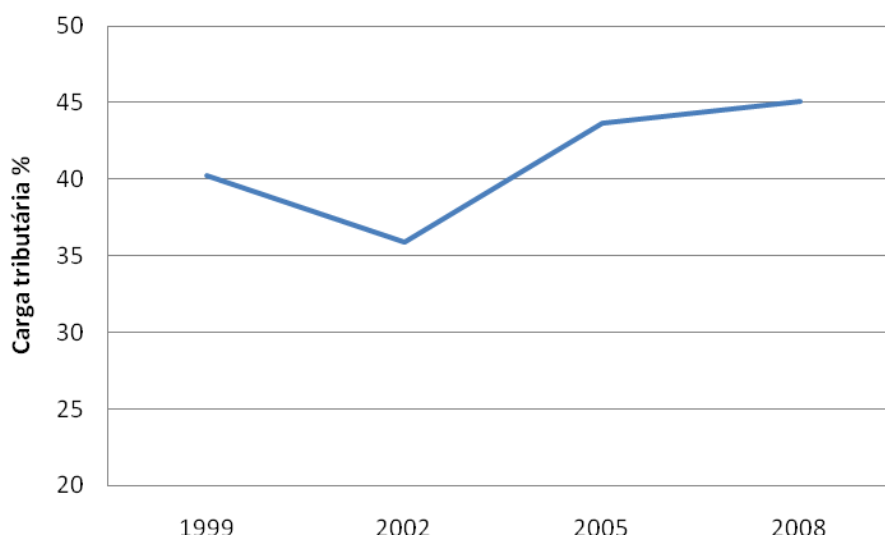


Figura 3.2 - Evolução da carga tributária incidente na tarifa de energia elétrica (BNDES).

Sendo assim, o principal desafio das siderúrgicas passou a ser o custo de energia. Logo, a chave para ter competitividade no mercado está no aprimoramento da eficiência de processo de suas unidades.

Além disso, a atual concessão de licenças ambientais e sua conseqüente renovação para exercício das atividades produtivas foi condicionada por rotinas de fiscalização e cumprimento de metas ambientais. Desta maneira, as usinas foram obrigadas a classificarem seus resíduos além de dispor adequadamente os mesmos, sujeitas a penalidades se descumprido. Por este motivo, a disposição em barragens de contenção de rejeitos tornou-se extremamente onerosa por causa dos altos investimentos exigidos na aquisição de áreas aptas para captação, bem como, a preparação destas e dos rejeitos a serem descartados. Todavia, esta prática torna o terreno estéril e inutilizável, apresentando uma solução não sustentável. Os órgãos ambientais e governos têm estimulado a prática de reciclagem e reaproveitamento, como uma alternativa a este problema, contudo ainda não existe legislação específica para tal, mas sim intenções e facilidades para aqueles que se propõem a fazê-lo. Sendo assim, a redução na geração de rejeito é um fator fundamental para redução dos custos das companhias e novamente atribuído ao desempenho e performance dos materiais, equipamentos e processos das usinas.

3.1.1. História do aço

Embora a metalurgia tenha propiciado ao homem a capacidade de talhar ferramentas e armas, o desenvolvimento na obtenção do metal a partir do minério foi retardado. A geologia e extração mineral eram bem conhecidas, porém a fusão do minério e purificação eram praticadas por fundidores, *smelters*, que encontravam-se espalhados, cujo conhecimento era passado de gerações. Conforme AGRICOLA(1556), isto retardou o desenvolvimento na obtenção do aço líquido. O primeiro processamento de metais aconteceu provavelmente por acaso, devido ao contato de pedras utilizadas para rodear fogueiras, que modificavam sua cor com o tempo devido ao contato com o carbono contido no carvão, que promovia a redução do minério de ferro dando origem ao produto aço (ferro com até 2% de carbono). O primeiro registro de equipamentos para fusão foram os fornos de lupa, encontrados em Altena na Alemanha para produção de aço, datados de 100 a.C. Neles, a entrada do ar para queima do carvão vegetal acontecia naturalmente via ventaneira, enquanto o carvão e minério eram

carregados por cima do forno. Dessa maneira, uma massa sólida metálica (aço) era obtida, devido às baixas temperaturas alcançadas. A escória era então retirada do metal através de batidas. Fornos semelhantes a estes foram encontrados na Inglaterra 800 d.C., onde foles eram utilizados para insuflar o ar para o interior do forno, em substituição às ventaneiras. Estes últimos ficaram conhecidos como baixos fornos, devido ao tamanho reduzido. Nos séculos XI e XV, as forjas Catalãs passaram a dominar a produção de ferro. Tratava-se de lareiras feitas de pedras enfileiradas, que usavam para o sopro foles manuais e, mais tarde, trompas d'água. A soleira era coberta de carvão e o minério carregado pela parte superior do forno. Posteriormente surgiu o alto-forno, cujo produto é o ferro-gusa. A criação do alto-forno provocou uma dicotomia no processo de obtenção do aço, que por sua vez passou a ser obtido de maneira indireta, via oxidação e refino do gusa. O primeiro forno de refino, que se tem notícia, é o *Finery Oven*, onde o gusa sólido era fundido em uma atmosfera oxidante, resultando em um produto semelhante aos obtidos no processo catalã. Posteriormente este forno evoluiu para o forno Siemens-Martin, precedido do Bessemer e forno elétrico a arco. O forno Siemens-Martin foi o principal processo utilizado na fabricação do aço durante as duas guerras mundiais. Este consistia de um forno horizontal aberto de atmosfera oxidante, utilizava como carga metálica, sucata, ferro-gusa sólido e/ou líquido bem como minério. A principal fonte de calor vinha de queimadores a combustíveis sólidos e líquidos. No entanto, as novas regulamentações ambientais sobre emissões e o elevado tempo de processo, de aproximadamente 8 horas, incentivaram a substituição do Siemens-Martin pelo convertedor LD e forno elétrico (ambos, aprox. 40min.). O convertedor LD consiste em um vaso, onde é carregado majoritariamente ferro-gusa líquido e em proporção menor, sucata ou mistura de ferro-gusa sólido, geralmente inferior a 30%, então oxigênio é soprado via lança gerando oxidação e calor no banho. O forno elétrico a arco é discutido no item 3.1.2 do presente trabalho.

3.1.2. História do forno elétrico

O primeiro homem a fundir o aço com corrente elétrica foi Willian Von Siemens, que construiu em 1878 um forno com dois eletrodos inseridos na posição horizontal do cadinho, criando um arco elétrico sobre a carga metálica e aquecendo-a indiretamente, via radiação do arco elétrico, (TAYLOR, 1985 e LANKFORD *et al.*1985). Ainda no mesmo ano, Willian Von Siemens obteve a patente de fusão via arco direto

projetando um eletrodo sobre a abóboda do forno e um simples condutor no fundo da sola. Outros desenvolvimentos como o forno de corrente alternada de três eletrodos e corrente contínua (um eletrodo na abóboda e outro no fundo do forno) surgiram na sequência. No entanto, o desenvolvimento desta tecnologia demorou a alcançar os âmbitos comerciais, travancado pelo fornecimento escasso e de elevado custo da energia. Inicialmente estes fornos eram de pequeno porte, utilizados para a fabricação de ligas e aços ferramenta em um processo extremamente ineficiente. Neste processo 36 a 45 kg de materiais cuidadosamente selecionados eram colocados em cadinhos de argila ou grafite e o calor produzido com o auxílio da queima de combustível durante o aquecimento e refino. A qualidade do aço produzida dependia muito do material do cadinho e da habilidade do operador em determinar o ponto de temperatura e composição para vazamento do aço. No início dos anos 40, com a maior disponibilidade de energia elétrica a um custo mais acessível, mais variedades de aço começaram a ser produzidas em fornos elétricos. Isto ocorreu principalmente durante a segunda guerra mundial, para atender a corrida armamentista, devido ao custo inferior e rapidez na instalação deste tipo de usina. Iniciou-se então, a substituição do processo conhecido como Siemens-Martin, pelo forno elétrico. A esta altura, o fornecimento e custos de energia deixava de ser um problema. A rapidez e o baixo investimento para instalação de uma *mini-mill* passou a ser o principal propulsor desta tecnologia, conferindo às usinas maior versatilidade ao permitir utilização de até 100% de carga fria, reduzindo portanto os investimentos e tempo de instalação já que a rota alto-forno tornava-se dispensável. Desta maneira, a utilização de eletricidade no processo de produção e refino do metal tem evoluído significativamente. Em termos de utilização, o forno a arco e o forno de indução são os mais comuns. Sendo que praticamente todo aço produzido em aciarias elétricas provém de forno a arco, pois o forno de indução apresenta dificuldades para o aquecimento e fusão da escória, concentrando sua utilização em fundições.

Segundo SILVA(2006), o forno elétrico a arco é um dos reatores mais versáteis para produção do aço e vem se tornando um dos mais eficientes nas últimas décadas. Algumas vantagens do forno elétrico são:

- Alta eficiência energética;
- Produção de praticamente qualquer tipo de aço, em função do controle do aquecimento virtualmente independente de reações químicas;

- Flexibilidade de carga metálica, podendo ser operado com até 100% de carga sólida;
- Possibilidade de operação intermitente e mudanças rápidas na produção, em escalas desde dezenas até centenas de toneladas.

O gráfico da figura 3.3 mostra o consumo e tendência de consumo de energia de fornos elétricos para produção de aço.

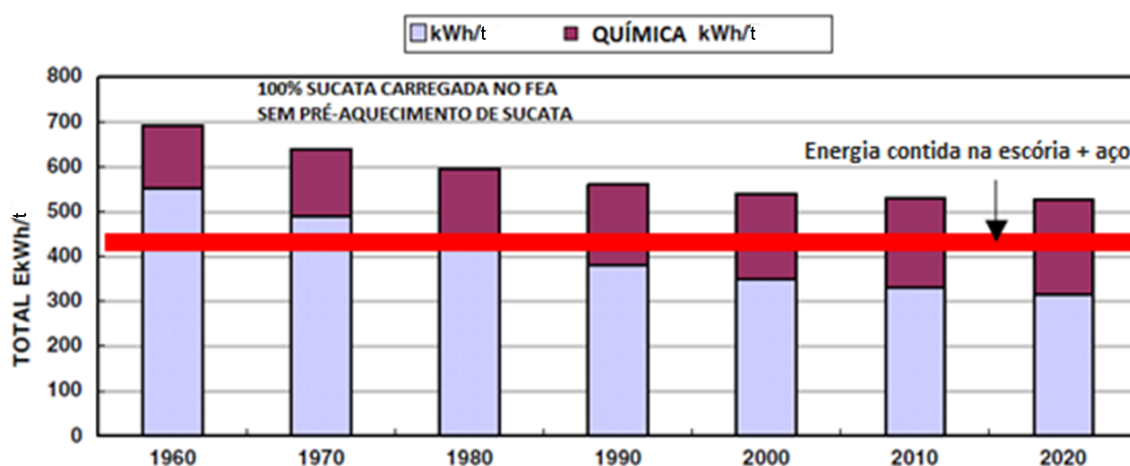


Figura 3.3 - Consumo e tendências de energia em fornos elétricos (STUBBLES,2009).

O consumo de energia elétrica vem diminuindo ao longo dos anos, incentivado pelo aumento no custo desta, e resultando em modificações no projeto do forno e o desenvolvimento de novas tecnologias, como injeção de oxigênio e queimadores, que permitiram substituir parte da energia elétrica por química.

As modificações no projeto do forno e no processo aumentaram a sua eficiência térmica nas últimas décadas, possibilitando a redução do consumo energético e de insumos, conforme mostra a figura 3.4.

A instalação de fornos de alta potência UHP (*Ultra High Power*) permitiu reduzir os tempos de fusão, porém trouxe novos desafios, uma vez que os refratários das paredes e abóboda eram expostos a uma maior quantidade de radiação, aumentando o consumo do revestimento e de eletrodo devido à alta corrente elétrica utilizada. A utilização de painéis refrigerados tanto na parede como na abóboda foi essencial.

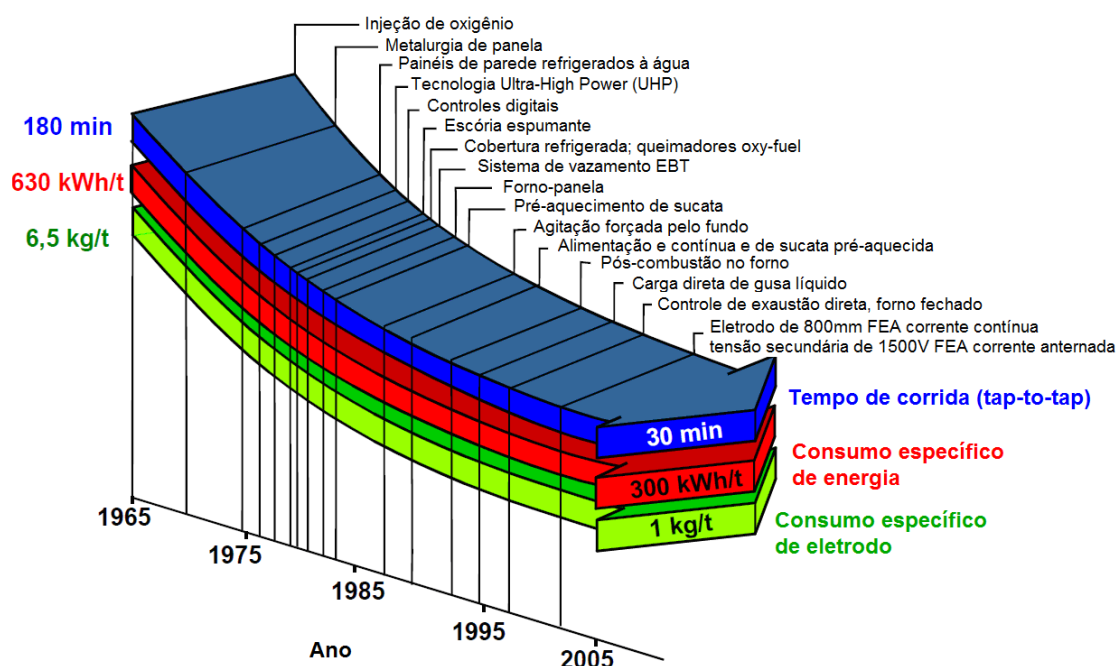


Figura 3.4 - Evolução e tendência do consumo de energia elétrica em FEA PFEIFER(2005).

Contudo, estas soluções não reduziram significativamente a energia e o consumo de eletrodos, pois boa parte da energia irradiada era perdida para as paredes e o oxigênio no interior do forno, sob altas temperaturas, aumentava a taxa de oxidação dos eletrodos de grafite. Dessa maneira, a redução da corrente do arco necessária para redução do consumo de eletrodos, sem comprometer a sua potência, requer o aumento do comprimento do arco, que levou às elevadas tensões de arco hoje empregadas. O sucesso na redução do consumo energético e de insumos foi viabilizado com o desenvolvimento da escória espumante. Uma vez que, a espumação promove a cobertura do arco elétrico através do aumento no volume da escória. Assim, os painéis e refratários permanecem protegidos pela escória da exposição à radiação do arco elétrico, enquanto os eletrodos têm seus pontos quentes isolados do contato com o oxigênio reduzindo a taxa de oxidação destes.

O número crescente de fornos elétricos instalados, com capacidades cada vez maiores, e a participação crescente destes fornos na produção de aço mundial são fortes evidências da importância deste processo. Embora no Brasil os fornos elétricos a arco sejam, predominantemente, de corrente alternada, cerca de 45% da capacidade instalada de fornos elétricos a arco, em siderurgia, é de corrente contínua. O sucesso destes reatores foi tamanho que atualmente representam mais de 50% da produção de aço nas Américas.

3.2. Prática de Escórias Espumantes no FEA

No início da fusão, a irradiação pelo arco elétrico para as paredes é desprezível, pois os eletrodos estão rodeados por sucata. Conforme a fusão prossegue, a eficiência na transferência de calor reduz e mais calor é irradiado do arco para as paredes. Com o objetivo de amenizar este problema, os eletrodos são imersos na camada de escória com a intenção de cobrir o arco elétrico. Porém, caso a espessura da escória não seja suficiente para cobrir completamente o arco, parte dessa energia é perdida e a taxa de oxidação dos eletrodos elevada, obrigando a redução na potência do forno e no comprimento do arco elétrico. Com o advento da escória espumante esta operação deixou de ser necessária, aumentando o rendimento térmico do processo e a eficiência do forno. A figura 3.5 mostra a comparação das perdas térmicas para a prática com escória espumante e sem espumação.

Segundo SILVA(2006), a redução da corrente de arco necessária para redução do consumo de eletrodos, sem comprometer a sua potência, requer o aumento do comprimento do arco, resultando nas elevadas tensões de arco atualmente empregadas. Sendo assim, para aumentar a potência e estabilidade do arco sem expor o refratário e abóboda à radiação deste, desenvolveu-se a aplicação de escórias espumantes.

Inicialmente a aplicação de escória espumante estava associada ao uso de ferro esponja, cujo carbono e FeO reagem no banho formando CO. Este gás promoveria a espumação permitindo trabalhar com potências mais elevadas. Com a necessidade de aumentar a capacidade e produtividade, a prática de escórias espumantes foi adaptada e expandida para o processo convencional, que utiliza apenas sucata no lugar de ferro esponja.

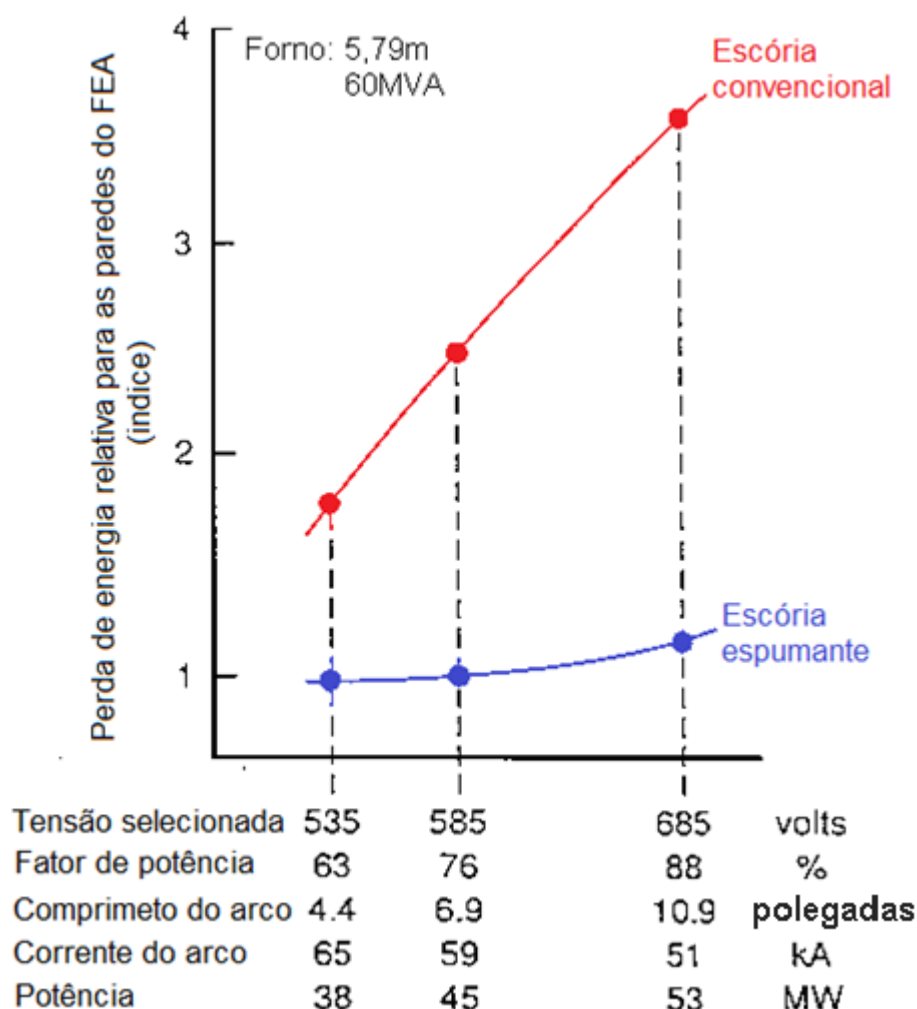


Figura 3.5 - Perdas térmicas relativas para as paredes do forno em função da espumação da escória (JONES, 1996)

De acordo com JONES(1996), em alguns casos a espumação é tão intensa que a escória sai pelas portas de eletrodo (*sic*), aumentando a eficiência do forno para valores de 60 a 90%, enquanto que a prática com escória não espumante apresenta uma eficiência térmica de 40%. Neste caso, é possível aumentar consideravelmente a tensão do arco elétrico, permitindo o emprego de potências elevadas no forno. Frequentemente, a prática de espumação é exercida durante o refino, ou em outras palavras, banho plano. Todavia, operações com pé líquido permitem a espumação precoce.

A seguir, é apresentada uma listagem de alguns benefícios atribuídos à escória espumante:

- Redução das perdas térmicas para as paredes;

- Melhoria na transferência de calor do arco para o aço, permitindo maior potência de operação;
- Redução da flutuação da potência e tensão (maior estabilidade);
- Redução dos ruídos elétricos e sonoros;
- Aumento no comprimento do arco elétrico em até 100%, sem elevar as perdas térmicas;
- Redução do consumo de eletrodos e de refratários.

Basicamente, apenas dois requisitos são indispensáveis para promover a espumação da escória: reação ou processo capaz de gerar pequenas bolhas e propriedades físico-químicas adequadas da escória para manter as bolhas e a espumação estável.

O processo de espumação no forno elétrico tem início a partir da formação de wustita ou FeO na escória. Este óxido tem origem tanto da carga fria, previamente oxidada, como pela reação entre o oxigênio injetado no banho metálico, conforme equação 3.1.



Quando carbono, dissolvido no metal ou injetado, entra em contato com a escória do forno, contendo FeO, este óxido é reduzido formando bolhas de gás monóxido de carbono (CO), conforme equação 3.2.



Parte do CO formado no forno também é fruto da reação de descarburização, onde o carbono dissolvido no metal é oxidado pelo oxigênio, conforme expressão 3.3.



Sendo que a reação, dada pela equação 3.2, prevalece na interface entre o metal e a escória, e as reações 3.1 e 3.3 na área de contato entre o oxigênio e o metal. Adicionalmente, as reações expressas pelas equações 3.4 e 3.5 podem ocorrer na interface entre o gás e a escória, como também na interface entre o carbono e o gás.



As reações citadas anteriormente influenciam as fases gasosas presentes, alterando a transferência de massa entre o metal e escória, bem como a agitação. Estes gases formados a partir da redução da wustita líquida são indispensáveis para o aumento de volume da escória almejado na espumação. Uma vez que as bolhas de gás, originadas no seio da escória ou interface desta com o metal, atravessam a camada líquida de escória gerando um aumento em seu volume. Contudo, segundo AVILA(2010), este volume somente será significativo para escórias que apresentam uma viscosidade adequada (consistência cremosa) de modo a oferecer máxima resistência ao movimento ascendente das bolhas. Assim, a evasão das bolhas na escória será de forma lenta e conjunta a uma retenção parcial de bolhas, cuja função é fornecer estabilidade e sustentação do volume da escória. Dessa forma, a altura da escória aumenta devido ao empuxo causado pelas bolhas que escapam e a sustentação criada por aquelas que permanecem retidas, reduzindo a densidade aparente da escória e aumentando seu volume. Uma escória líquida ou fluida por sua vez, permitirá que as bolhas de gás escapem rapidamente sem oferecer grande resistência ao movimento destas, logo, poucas bolhas também serão retidas tornando instável e pequeno o volume da escória. Já uma escória dura (viscosa) ou contendo elevado teor de sólidos não fornecerá estabilidade suficiente para formação de bolhas, devido à alta tensão superficial, que impede a formação ou favorece o colapso destas.

AMELING(1986), *apud* PFEIFER *et al.*(2005), mostrou que a prática de escória espumante melhora a transferência de calor para o banho, reduzindo as perdas térmicas, conforme mostra a figura 3.6.

Esta redução das perdas térmicas ocorre à medida que aumenta a cobertura do arco, sendo a radiação de calor para as paredes, abóboda e atmosfera reduzida e a transferência de calor para a escória e banho maximizada.

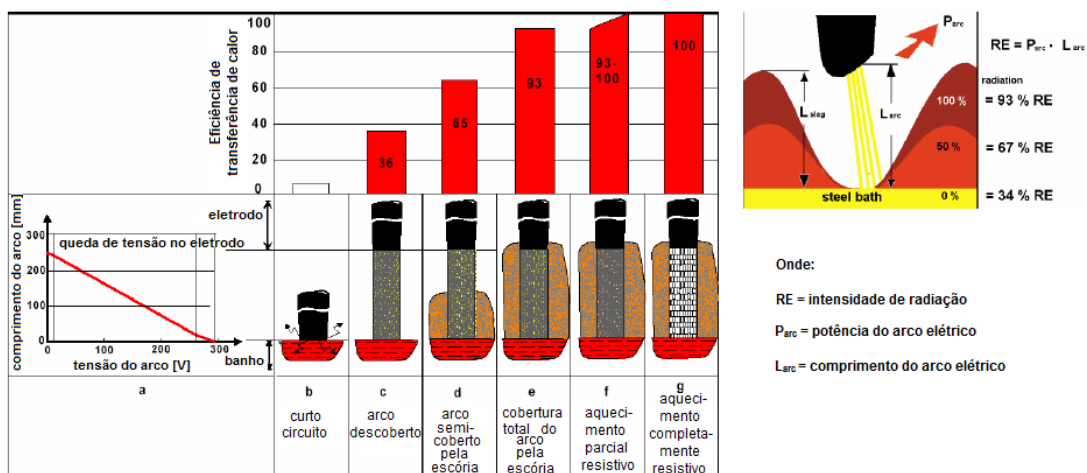


Figura 3.6 - Eficiência da transferência de calor em função da cobertura do arco elétrico (AMELING, 1986, *apud* PFEIFER *et al.* 2005).

De acordo com MORALES *et al.* (1995), a transferência de calor para o banho metálico ocorre predominantemente devido à quantidade de movimento convectivo gerada pela agitação, criada pelo campo magnético, queda da carga de ferro esponja e da ascensão das bolhas de gás originadas na escória espumante. Estas bolhas favorecem a cinética das reações, transferência de calor e contribuem na redução do consumo de eletrodo. Sendo que uma atmosfera menos oxidante é instaurada no interior do forno devido à presença do monóxido de carbono (CO) que diminui a pressão parcial do oxigênio, responsável pela oxidação dos eletrodos. A figura 3.7 mostra que a taxa de fusão é superior com a prática de escória espumante.

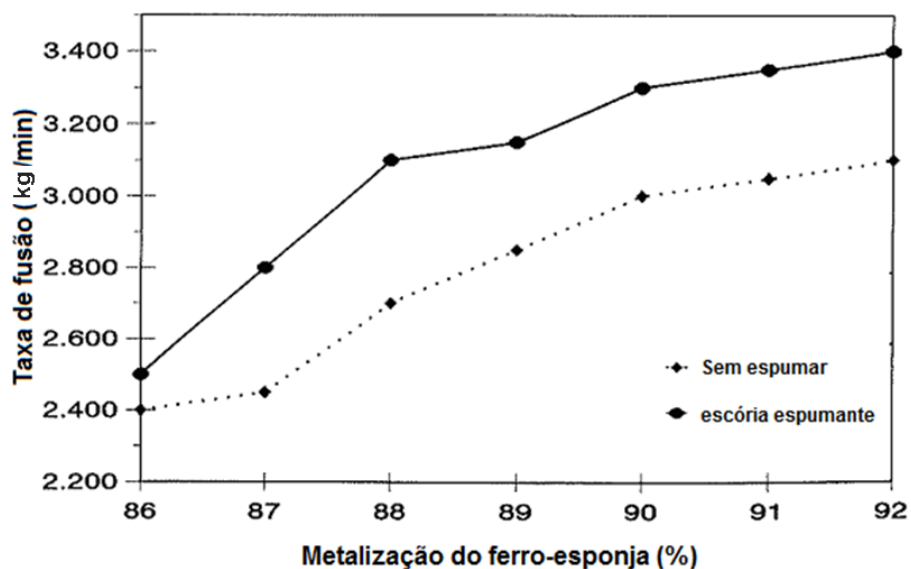


Figura 3.7 - Taxa de fusão para escórias espumantes e não espumantes (MORALES *et al.* 1995).

Segundo SANCHEZ, RAMÍREZ-ARGAEZ e CONEJO(2009), que estudaram a influência da composição do plasma na potência disponibilizada ao forno, o mecanismo de transferência para o banho é predominantemente convectivo distribuído segundo os resultados da figura 3.8, obtidos via simulação e validados com outros trabalhos da literatura. No entanto, a parcela de calor irradiada torna-se maior com o aumento da potência do forno, aumentando a necessidade da escória espumante.

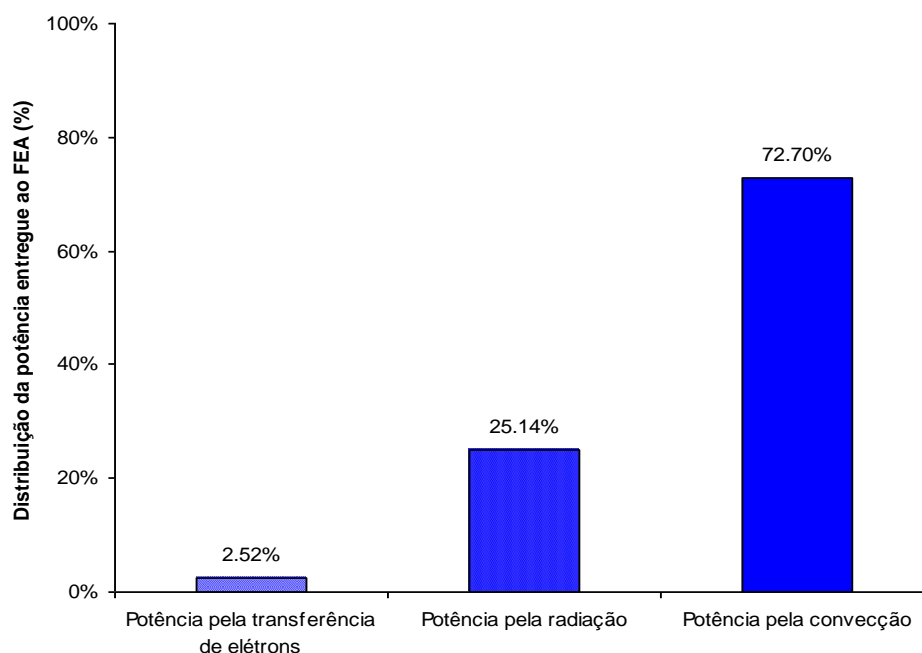


Figura 3.8 - Distribuição térmica da potência fornecida ao FEA (SANCHEZ *et al.* 2009)

A escória espumante reduz a perda térmica por radiação, propiciando estabilidade ao arco elétrico através de sua cobertura e da alta concentração de monóxido de carbono, fruto das reações, na composição do plasma. Segundo SANCHEZ *et al.*(2009), o monóxido de carbono permite uma maior potência disponível no arco quando comparado ao ar, produzindo uma diferença de 8 a 10MW de potência a mais ao banho. De acordo com eles, esta diferença pode estar associada ao calor específico superior do CO, uma vez que as demais propriedades como densidade e condutividade são similares às do ar (sic). Contudo, nenhuma explicação intrínseca ao calor específico foi fornecida de forma a sustentar tal conclusão. A figura 3.9 mostra o comprimento do arco elétrico em função do tipo de gás no plasma e da potência do forno.

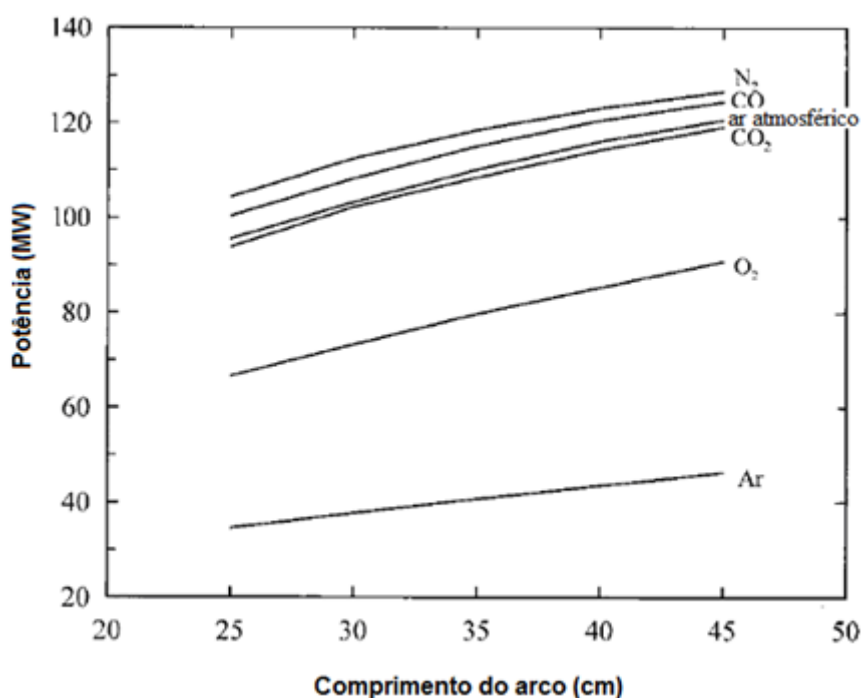


Figura 3.9 - Potência em função do comprimento do arco a 1210V para diferentes gases (SANCHEZ *et al.* 2009).

Diferentemente dos estudos de SANCHEZ *et al.*(2009), que estudaram a potência dissipada pelo arco em função dos parâmetros elétricos e magnéticos em diferentes atmosferas, RAMÍREZ-ARGÁEZ, GONZÁLEZ-RIVERA e TRÁPAGA(2009) avaliaram os fenômenos envolvidos na transferência de calor do arco para o banho, via modelagem matemática, considerando constantes a corrente e o comprimento do arco (44kA e 0,3m, respectivamente) em diferentes atmosferas. Eles observaram uma queda de tensão menor para o argônio (560V), enquanto o ar, CO e CO₂ apresentaram quedas de tensões próximas (700V, 673 e 747V, respectivamente). O nitrogênio produziu a maior queda de tensão (770V). A queda de tensão em um fluxo elétrico constante é causada pela resistência do plasma à passagem de corrente elétrica, que depende da condutividade e do comprimento do arco. Uma vez que o arco é mantido constante, a tensão será determinada pela condutividade do gás contido no plasma. Sendo assim, pode-se concluir que a maior tensão no arco é devida a condutividade da espécie gasosa, permitindo maiores comprimentos de arco, ou no caso de um comprimento fixo, o aumento da potência. Isto explica e confirma os resultados anteriores obtidos por SANCHEZ *et al.*(2009), mostrando que a pequena diferença existente na condutividade dos diferentes gases é suficiente para produzir diferenças no comprimento do arco e não o calor específico, conforme supôs SANCHEZ *et al.*(2009). O calor específico atuará na transferência direta ao banho e

nas saídas de calor do balanço energético do reator. Estes aspectos foram abordados por RAMÍREZ-ARGAÉZ *et al.* (2000;2009) nos seus estudos através da modelagem fluidodinâmica, considerando o fluxo magnético e seus efeitos na transferência de massa, quantidade de movimento e calor nos gases para o banho. Conforme mostra a figura 3.10, o fluxo total de calor do arco para a superfície do banho em diferentes atmosferas, considerando uma corrente constante de 44kA e o comprimento de arco igual a 0,3m, é mais intenso para atmosfera composta de ar, seguido pelas atmosferas de CO e CO₂.

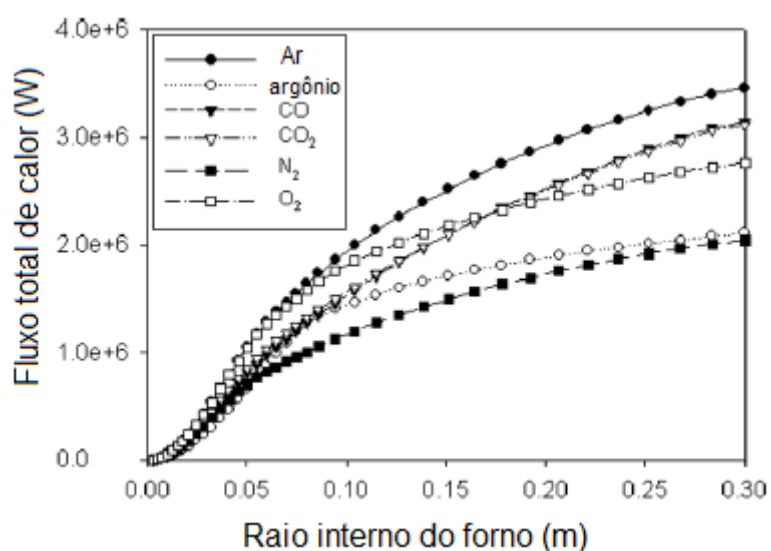


Figura 3.10 - Fluxo total de calor do arco elétrico para o banho em diferentes atmosferas (RAMÍREZ-ARGAÉZ, 2009)

MORALES *et al.*(1995) mostraram que a prática de espumação de escória na IMEXSA Steel, mesmo com o aumento na carga de ferro esponja, reduziu o consumo de eletrodo de 2,25kg/t para 1.81kg/t (~20%), de energia de 730kWh/t para 640kWh/t (~12%), tempo de corrida em 27% e o FeO da escória cerca de 38% aumentando substancialmente o rendimento metálico. Resultados similares foram obtidos por KOKO *et al.*(1997) com ganhos de 10% em energia elétrica, 15% de redução no tempo de fusão e 30 a 40% no consumo de refratários. SANFORD *et al.*(2004) obtiveram 47% de redução no consumo total de refratário (de 3,59 para 2,25kg/t), resultando em uma redução de custo de USD0,5/t e um aumento na campanha de refratário de 1046 para 2614 corridas, após a introdução da escória espumante. O consumo de refratário, discriminado por itens, pode ser visualizado na figura 3.11.

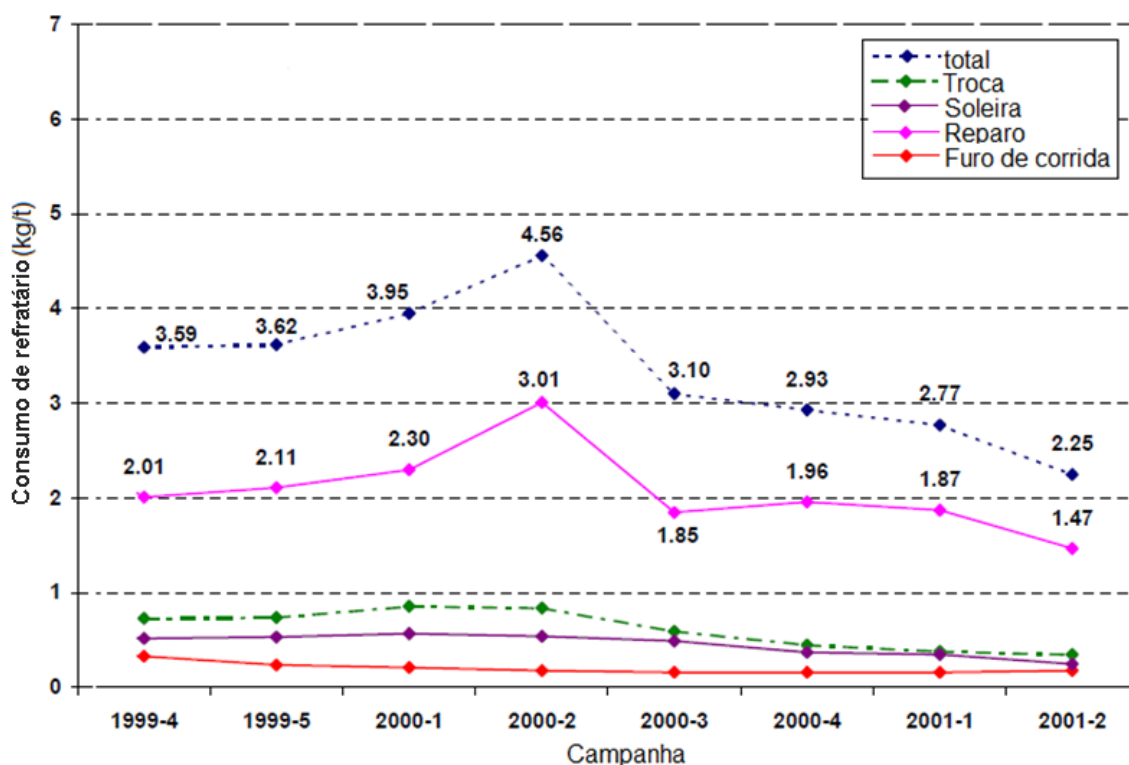


Figura 3.11 - Redução no consumo de refratário após adoção de espumação da escória em Pacific Steel (SANFORD *et al.* 2004)

Embora, os ganhos em desempenho de refratário obtidos por SANFORD *et al.* (2004) tenham sido substanciais, estes representaram apenas 10% dos outros ganhos provenientes desta prática, conforme mostrado na tabela III.1 em moeda local da Nova Zelândia.

Tabela III.1 - Custo benefício da espumação na Pacific Steel (SANFORD, 2004).

Material	Prática anterior	Nova prática	Diferença	Economia anual (NZ\$)
Cal Calcítica (kg)	1200	800	400	259875
Magnesita (kg)	160	300	-140	-184669
Rendimento metálico (%)	89	91,9	-2,9	1118124
Eletrodo (kg/t)	2,6	2,4	0,2	90720
Eletricidade (kWh/t)	465	454	11	114345
Revestimento refratário (kg/t)	3,59	2,25	1,34	151200
Ganho total				1549595

KOKO *et al.*(1997) realizaram a injeção de uma mistura de material contendo antracito, carbonatos de cálcio e de magnésio pela abóboda do forno nas proporções 50%, 30% e 20%, respectivamente. Segundo eles, a injeção de carbono entre os eletrodos promove uma atmosfera ionizada durante a fusão, devido à alta condutividade elétrica do carbono, reduzindo o tempo de processo. Os carbonatos de cálcio e magnésio

seriam responsáveis por propiciarem maior estabilidade na espumação, além de conferir MgO suficiente para reduzir o desgaste do revestimento refratário.

SAHAJWALLA *et al.*(2009) estudaram a substituição do coque e grafite, normalmente utilizados para injeções em FEA, por polímeros na tentativa de reciclagem deste material. Eles mostraram que é possível obter resultados superiores à utilização de coque puro através da dosagem deste com polietileno. Embora a mistura tenha um teor maior de cinzas devido ao polietileno, este também aumenta a quantidade de voláteis resultando em uma maior formação de gás no interior do forno e por um tempo superior, dependendo da proporção empregada. Em outros termos, aumentando o volume de escória por um tempo mais longo. Os resultados industriais em Onesteel Sydney Steel Mill confirmaram os testes piloto reduzindo em 4% o consumo energético, 18% no consumo de carbono e aumento de 4% na produtividade.

A utilização de materiais contendo voláteis ou carbonatos foi principalmente aplicada à produção de aços especiais, devido às restrições do uso de carbono para estes aços. Contudo, a utilização de carbono, oriundo de coque, mostrou-se superior às demais fontes como grafite e moinha de carvão devido à alta reatividade, densidade e quantidade de carbono fixo, responsável pela formação de CO.

De acordo com ZHANG e FRUEHAN(1991;1995), que estudaram espumação em *Bath smelting process*, quando materiais carbonáceos, como partículas de coque e carvão estão presentes na escória líquida, a estabilidade de espumação da escória será significativamente reduzida, devido à baixa molhabilidade do carbono. Eles chegaram a esta conclusão ao observarem que a adição de carbono por cima da escória reduzia a espumação. Dessa forma, a espumação dependerá da reação deste material com escória, ou em outras palavras, da razão entre a área da seção reta das partículas pela área superficial da escória.

A relação entre o tipo de gás e a espumação não foi amplamente estudada, no entanto segundo ZHANG e FRUEHAN(1991), a substituição do ar por gases como argônio, nitrogênio e CO, provoca um aumento na espumação.

A redução no consumo de refratário causada pela prática de espumação pode ser maximizada quando se utiliza MgO para correção da escória. Este óxido permite uma

fácil correção da viscosidade, tendo em vista a baixa solubilidade em escórias de FEA. Além disso, a escória remanescente no forno após interrupção no fornecimento de energia possui uma temperatura menor, devido às perdas térmicas nas operações de vazamento e carga do forno. Logo, a queda de temperatura reduzirá a solubilidade do MgO, conferindo saturação ou supersaturação à escória. Esta escória por sua vez é atirada ou arremessada nas paredes do forno pela queda de sucata e dos fundentes, nas operações de carregamento, formando uma camada protetora no revestimento refratário. Esta camada é em grande parte responsável pelo aumento no desempenho e campanha do revestimento refratário do forno.

3.3. Índice de Espumação

O índice de espumação, Σ , ou tempo médio de travessia de um gás na escória é obtido pela razão entre a diferença de alturas, Δh (m) anterior à injeção de gás e a altura pós injeção do gás em regime estacionário, e a velocidade superficial do gás, V_g^s (m/s). Este parâmetro permite quantificar a espumação da escória e está relacionado com as propriedades físicas da escória, como viscosidade, tensão superficial e densidade. A relação entre estes parâmetros pode ser visualizada pelas equações 3.6 e 3.7.

$$V_g^s = \frac{Q_g}{A} \quad (3.6)$$

$$\Sigma = \frac{\Delta h}{\Delta V_g^s} \quad (3.7)$$

Onde, Q_g (m³/s) é vazão de gás e A (m²), a área da seção transversal do forno ou cadinho.

A velocidade superficial do gás e a altura da espumação, L , também podem ser relacionadas à fração de gás na escória, α , conforme as equações 3.8 e 3.9.

$$V_g^s = \alpha V_g \quad (3.8)$$

$$h = \alpha L \quad (3.9)$$

Onde, V_g (m/s) é a velocidade real do gás e L (m) é a espessura da espumação. ITO e FRUEHAN(1989) consideraram a fração de gás constante e entre 0,7 e 0,9. Desta maneira, eles expressaram a espessura de espumação em função da velocidade real do gás, alterando as grandezas Δh por L e V_g^s por V_g . Eles concluíram que a espumação aumenta com o aumento da vazão de gás e ou velocidade superficial do gás, e que uma espumação ideal é caracterizada por aquela onde o tempo de vida, τ (tempo necessário para retornar de uma altura específica em condições estacionárias sob injeção de gás para altura inferior após interrupção do fluxo de gás) ou estabilidade é igual ao índice de espumação.

A explicação acima deixa claro que o índice de espumação está relacionado com quantidade de gás retido na escória, velocidade ascendente das bolhas e a altura da escória. Cada um destes itens será detalhadamente abordado nas próximas seções deste texto.

3.3.1. Influência da viscosidade molecular e tensão superficial no índice de espumação

Segundo FRUEHAN *et al.*(1989;1995), o índice de espumação se eleva com o aumento da viscosidade, diminuição da tensão superficial e redução da temperatura. Sendo esta última um parâmetro de difícil avaliação isoladamente, pois a alteração da temperatura afeta as demais propriedades intrínsecas da escória, como a viscosidade e tensão superficial.

ITO e FRUEHAN(1989) confrontaram estudos anteriores de efeito da tensão superficial no sistema PbO-SiO₂ com estudos no sistema CaO-SiO₂-FeO, cuja influência no índice de espumação é inversamente proporcional à tensão superficial. No sistema PbO-SiO₂, o aumento na quantidade de SiO₂ eleva tanto a tensão superficial, quanto a viscosidade, contrário ao sistema CaO-SiO₂-FeO, cujo aumento de SiO₂ eleva a viscosidade e diminui a tensão superficial. Sendo assim, com base nestes estudos, pode-se concluir que o índice de espumação é mais sensível à viscosidade do que à tensão superficial, uma vez que o índice de espumação aumenta em ambos os sistemas devido à presença da sílica. No entanto, ITO e FRUEHAN preferiram evitar tal afirmação sugerindo que o índice de espumação se eleva com o aumento da viscosidade, sendo a estabilidade da espumação no sistema PbO-SiO₂

afetada pelo aumento da tensão superficial. Todavia, nenhum experimento elaborado por eles que comprovasse tais sugestões foi detalhadamente abordado. A figura 3.12 mostra a relação entre o índice de espumação e a viscosidade para ambos os sistemas.

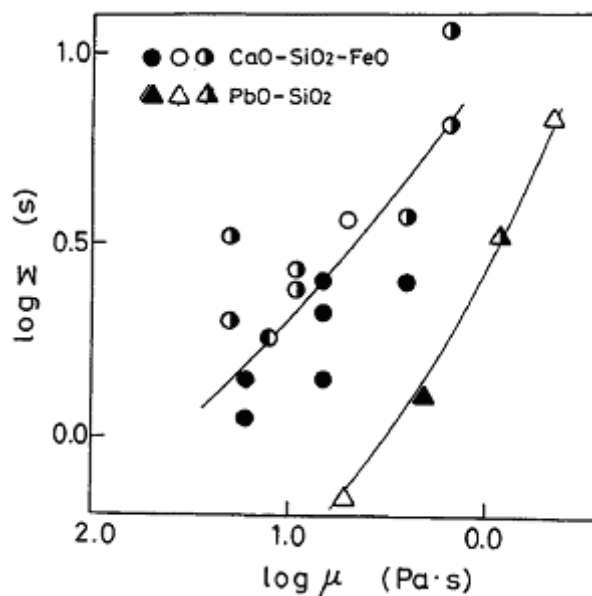


Figura 3.12 - Relação entre a viscosidade e índice de espumação para escórias do sistema CaO-SiO₂-FeO e PbO-SiO₂ (ITO e FRUEHAN, 1989).

De acordo com a lei de Newton para o escoamento, tensão de cisalhamento ou força exercida de um fluido sobre o outro é proporcional à viscosidade do fluido. Como a força de arraste do fluido ou escória que atua nas bolhas é constante, o aumento da viscosidade reduz a velocidade terminal das bolhas, elevando o tempo de travessia destas na escória, em outras palavras, aumenta a estabilidade de espumação, pois eleva α , a fração de gás da escória. A tabela III.2 mostra o resultado de uma simulação do escoamento de uma bolha formada no seio de uma escória típica de FEA (35%CaO, 30% FeO, 20%SiO₂, 10%MgO, 5%Al₂O₃), considerando a bolha como uma esfera rígida e a variação na viscosidade da escória, inicialmente igual a 2P, para a escória em questão.

Tabela III.2 - Efeito da viscosidade da escória na velocidade de uma bolha de CO.

μ (P)	2	3	4	10
Re	1,55	0,636	0,358	0,0572
V_t (m/s)	0,0960	0,0589	0,0441	0,0177
f	14,195	37,76	67,128	419,55
F_K (N)	0,0166	0,0166	0,0166	0,0166

As condições de temperatura e propriedades físicas utilizadas nos cálculos encontram-se na tabela III.3.

Tabela III.3 - Propriedades do monóxido de carbono e da escória típica de FEA.

Propriedades	Bolhas	Escória
$T (^{\circ}\text{C})$	800	1600
$D (\text{m})$	0,01	-
$\rho (\text{kg/m}^3)$	0,421	3240
$\mu (\text{P})$	4,02E-04	2, 3, 4, 10

Conforme mencionado anteriormente e obtido nos cálculos, a força de arraste, F_K , é constante, pois não é influenciada pela viscosidade. Nota-se, portanto, que a velocidade terminal, V_b , o coeficiente de arraste, f , e o número de Reynolds, Re , são diretamente afetados por esta grandeza de forma a manter constante a força atuante na bolha. A princípio estes resultados são contraditórios com as conclusões obtidas por ITO e FRUEHAN(1989), onde, a redução na velocidade real do gás reduziu o índice de espumação. Assim, uma análise mais detalhada deve ser considerada sobre as experiências em questão a fim de prevenir o leitor de conclusões precipitadas. Os estudos realizados por ITO e FRUEHAN(1989) utilizaram injeção de gás em cadinhos de laboratório contendo quantidades de escórias conhecidas. Logo, o aumento da quantidade de gás é possível através do aumento da vazão injetada e conseqüentemente da velocidade superficial do gás, que eleva o volume desta fase presente na escória, ou seja, aumenta a fração de gás, α , e o índice de espumação. Novamente, este fenômeno pode ser explicado recorrendo-se à física, onde a lei da ação e reação explica que um número maior de bolhas exerce uma força ascendente maior sobre a escória, que responde igualmente com aumento na força contrária ao movimento das bolhas, ocasionando na redução da velocidade destas e no arraste parcial de escória para cima. Obviamente, um aumento na velocidade inicial das bolhas e de sua população promove um arraste maior de escória para cima, que reagirá reduzindo a velocidade das bolhas na tentativa de retê-las em seu interior. A retenção parcial das bolhas no seio da escória ocasiona uma redução da densidade aparente desta e no aumento de seu volume. Ainda que as bolhas possuam uma velocidade inicial criada pelo sistema de injeção, esta velocidade será reduzida proporcionalmente à viscosidade da escória durante a travessia das bolhas na camada de escória, que se em espessura suficiente para alcançar o regime estacionário resultará na velocidade terminal da bolha. Assim, os experimentos realizados por ITO e FRUEHAN(1989) revelam o resultado do mesmo fenômeno, porém, a velocidade

referida por eles é a velocidade aplicada ou medida no experimento e não a velocidade terminal, ou seja, a velocidade da bolha no seio da escória em regime estacionário. No caso da simulação, as bolhas foram tratadas como frutos de possíveis reações formadoras de gás sem movimento inicial (velocidade nula), devido ao auxílio de uma injetora como no experimento citado por exemplo. Logo, o movimento da bolha de CO é causado apenas pela diferença de densidade, ou empuxo, sendo tratada a velocidade terminal da bolha, em outras palavras, a velocidade constante da bolha após o equilíbrio das forças de arraste e empuxo sobre ela. Sendo assim, o aumento da viscosidade reduz a velocidade terminal das bolhas, aumentando o tempo de travessia destas na escória, conferindo maior estabilidade na espumação. De maneira similar, o aumento na velocidade de injeção de gás também terá a velocidade da bolha reduzida para uma escória mais viscosa, entretanto, uma quantidade maior de gás será introduzida na escória aumentando ainda mais seu volume. Maiores detalhes dos cálculos realizados podem ser encontrados no Apêndice A deste texto.

STADLER, EKSTEEN e ALDRICH(2007) sugeriram o uso da tensão superficial molar, obtida pela inclinação da curva da tensão superficial em função da fração molar do FeO, no lugar da tensão superficial em seu modelo. Contudo para sistemas multicomponentes, essa medida é difícil tendo em vista a influência de cada fator independente. A tensão superficial varia em função de diversos fatores, como concentração do FeO e basicidade. Conforme pode ser visto na figura 3.13, aparentemente o efeito na tensão superficial é maior para escórias ácidas do que básicas. Uma observação deve ser apontada com relação à nomeação “fração molar do FeO” do eixo das abscissas (sic), nota-se que a escala aplicada apresenta valores superiores a 1, em desacordo com o intervalo de variação da fração molar (0 a 1). Acredita-se porém, que houve um erro de grafia, sendo a escala deste eixo em valores fracionados ou a nomeação do mesmo como “porcentagem”.

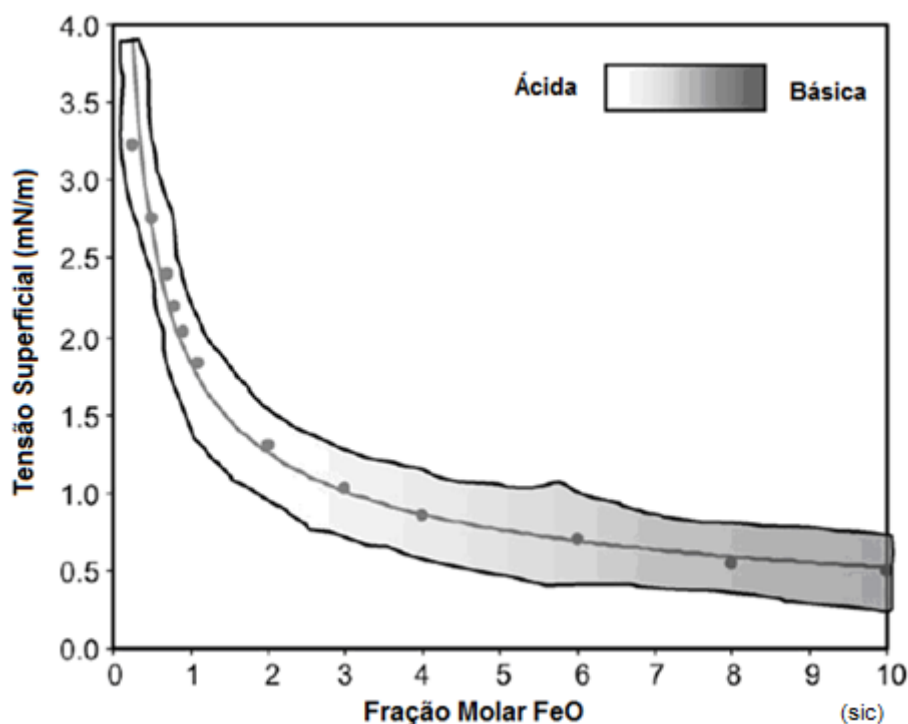


Figura 3.13 - Tensão superficial estimada em função da basicidade e da concentração de FeO (STADLER *et al.* 2007).

Alguns estudos na literatura mostram que a tensão superficial afeta o tamanho das bolhas. Porém a presença de CaS e P₂O₅ deveria reduzir a tensão superficial diminuindo o tamanho das bolhas, por se tratarem de compostos tensoativos. No entanto, estes compostos produzem comportamento diferente na espumação. Apesar da controvérsia envolvendo a tensão superficial, não se pode desprezar o seu efeito no tamanho da bolha, mesmo que este ainda não tenha sido completamente estudado. A mudança no tamanho da bolha altera a força de arraste entre os fluidos, impactando na velocidade terminal da bolha e no coeficiente de arraste. Conseqüentemente, a espumação será indiretamente afetada.

Embora a tensão superficial seja introduzida em vários modelos e estudos de espumação, o real efeito desta variável no índice de espumação não está claro para o presente autor. A dificuldade de mensuração e variação isolada desta variável sem alterar as demais propriedades geram dúvidas quanto ao seu efeito.

3.3.2. Efeito do tamanho das bolhas no índice de espumação

De acordo com ZHANG e FRUEHAN(1995), o índice de espumação é inversamente proporcional ao tamanho das bolhas, que é dependente das propriedades físicas da escória, diâmetro do orifício se originada por sistema de injeção de gás, ângulo de contato se fruto de reações entre metal e escória, podendo ainda ser afetado pela turbulência, gradiente de tensão superficial e de temperatura. Contudo, turbulência e gradiente de tensão superficial são parâmetros difíceis de mensurar.

Segundo ITO e FRUEHAN(1989), a adição de P_2O_5 na escória diminui o diâmetro das bolhas, devido ao pentóxido de fósforo reduzir a tensão superficial da escória, resultando em um leve aumento do índice de espumação, enquanto o CaS reduz o índice de espumação. Esta observação está em acordo com HARA e OGINO *et al.*(1992), *apud* MORALES *et al.*(1995). Este comportamento é curioso, uma vez que ambos os elementos P e S são componentes tensoativos, devendo portanto abaixar a tensão superficial da escória. Dessa maneira, pode se concluir que este comportamento contraditório de ambos os elementos é indicativo de que somente a tensão superficial não apresenta grande efeito na espumação.

O enxofre no metal líquido diminui a tensão superficial e aumenta o ângulo de contato, sendo que este último é o fator principal para determinar o tamanho máximo de bolha na interface onde esta é nucleada. Neste sentido, o enxofre no metal é o principal responsável pelo aumento no diâmetro das bolhas de CO, fruto de reações na interface metal e escória (ITO e FRUEHAN; 1989).

Conforme apontaram ITO e FRUEAN(1989), bolhas de diâmetros pequenos apresentam aspecto esférico e são muito estáveis enquanto que bolhas de diâmetros maiores apresentam formato poliédrico e são menos estáveis. Dessa forma, bolhas menores conferiram à espumação maior estabilidade devido ao seu longo tempo de vida e menor velocidade terminal, quando comparada a bolhas maiores.

3.3.3. Efeito da basicidade no índice de espumação

A alteração da basicidade modifica outras propriedades intrínsecas da escória, como a viscosidade por exemplo. De acordo com ITO e FRUEHAN(1989), o aumento da

basicidade para escórias líquidas, resulta em uma escória com maior tensão superficial e menor viscosidade, desestabilizando a espumação. Porém, o aumento da basicidade em escórias saturadas provoca um aumento no índice de espumação, causado pelo aumento da quantidade de precipitados. Isto ocorre pois o aumento da quantidade de cátions em escórias à base de sílica quebra a rede polimérica, reduzindo a viscosidade, conforme modelo polimérico de MASSON *et al.*(1965; 1968; 1970; 1971; 1972; 1974), apud GAYE(1976). Esta tendência continua até o ponto de precipitação dos sólidos, que causam um aumento na viscosidade aparente devido à sua presença. A figura 3.14 mostra o efeito da relação $[\%CaO + \%Al_2O_3] / \%SiO_2$ sobre o índice de espumação, confirmando o comentário anterior (STADLER, EKSTEEN e ALDRICH, 2007).

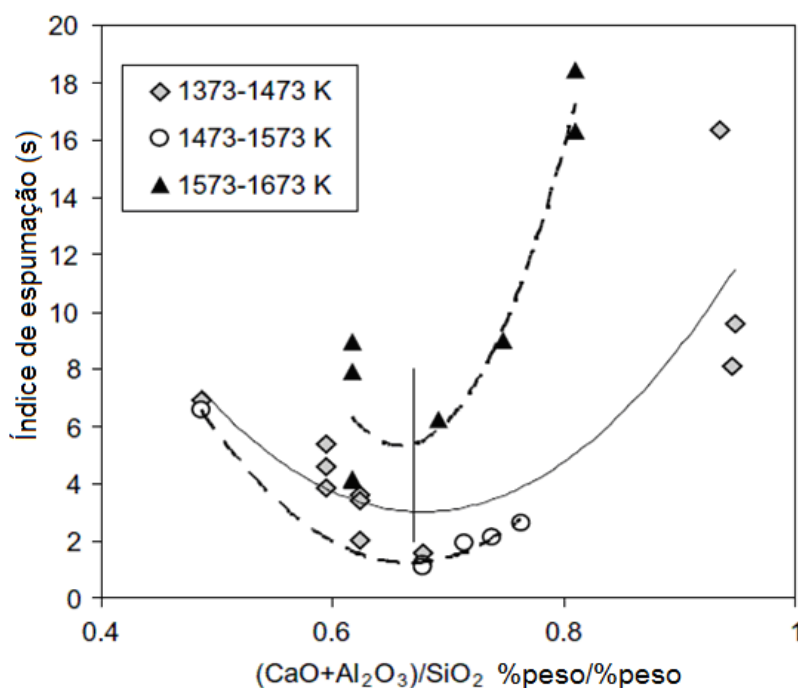


Figura 3.14 - Efeito da basicidade e temperatura no índice de espumação (STADLER, EKSTEEN, ALDRICH, 2007).

O mesmo resultado foi encontrado por ITO e FRUEHAN(1989), porém estes utilizaram para o cálculo da basicidade ternária a alumina no denominador. Isto está associado ao caráter anfótero da alumina, comportando-se como um óxido ácido ou básico dependendo da basicidade da escória. Todavia no presente texto a basicidade ternária será tratada pela razão entre a quantidade de CaO e a soma da sílica com a alumina ($\%CaO / [\%Al_2O_3 + \%SiO_2]$), já que normalmente no FEA opera-se com escórias básicas

($B_2 > 1$) e alumina assume o papel de ácido nestas condições, sendo mencionado quando este não for o caso.

PRETORIUS e CARLISLE(1998) mostraram que o aumento da basicidade da escória no forno elétrico atrasa a espumação e reduz o teor de saturação em MgO, uma vez que maior quantidade de FeO é necessária no forno para alcançar a viscosidade necessária para uma ótima espumação, figura 3.15.

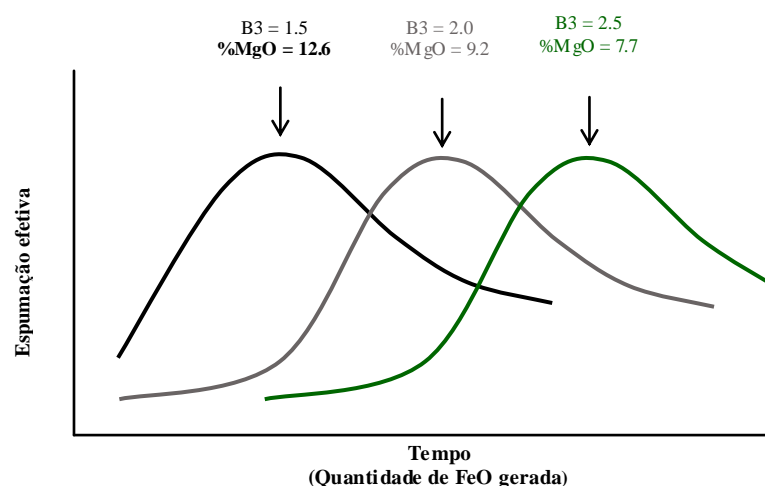


Figura 3.15 - Relação entre a basicidade ternária e a espumação (PRETORIUS e CARLISLE, 1998)

Nota-se pelo gráfico da figura 3.15 que toda escória possui uma boa espumação em um determinado momento. Isto ocorre, pois inicialmente a carga de fundentes encontra-se sólida, tornando a escória dura (viscosa). O aumento da temperatura e da quantidade de FeO, no decorrer do processo, diminui a viscosidade aparente da escória até o momento em que a escória adquire um aspecto cremoso característico para uma boa espumação. A continuação do processo eleva ainda mais a temperatura e porcentagem de FeO na escória, tornando esta completamente fluida e reduzindo a espumação. O aumento da basicidade neste caso aumenta a quantidade de sólidos para uma dada temperatura, através da elevação da temperatura *liquidus* da escória. Dessa forma, maiores quantidades de FeO serão necessárias para reduzir o ponto de fusão da escória e corrigir sua viscosidade aparente (viscosidade contemplando a presença de sólidos).

3.3.4. Efeito da concentração de FeO no índice de espumação

Altas concentrações de FeO reduzem a espumação devido à queda na viscosidade, porém altas concentrações deste óxido aumentam a quantidade de gás gerada pela reação com o carbono, cujo efeito é superior para a espumação. ITO e FRUEHAN(1989), calcularam a altura de espumação considerando que a reação entre FeO e carbono determina a velocidade do gás no forno. Eles previram que uma altura máxima é obtida com FeO entre 25 a 30% para uma escória de basicidade binária igual a 3. No caso de basicidades binárias na faixa entre 1 a 1,25, o índice de espumação diminui com o aumento do FeO de 2 até 15%. Este último comportamento também é atribuído à baixa viscosidade da escória associada com o aumento do FeO. Resultados similares foram alcançados por STADLER, EKSTEEN e ALDRICH(2007) e estão mostrados na figura 3.16.

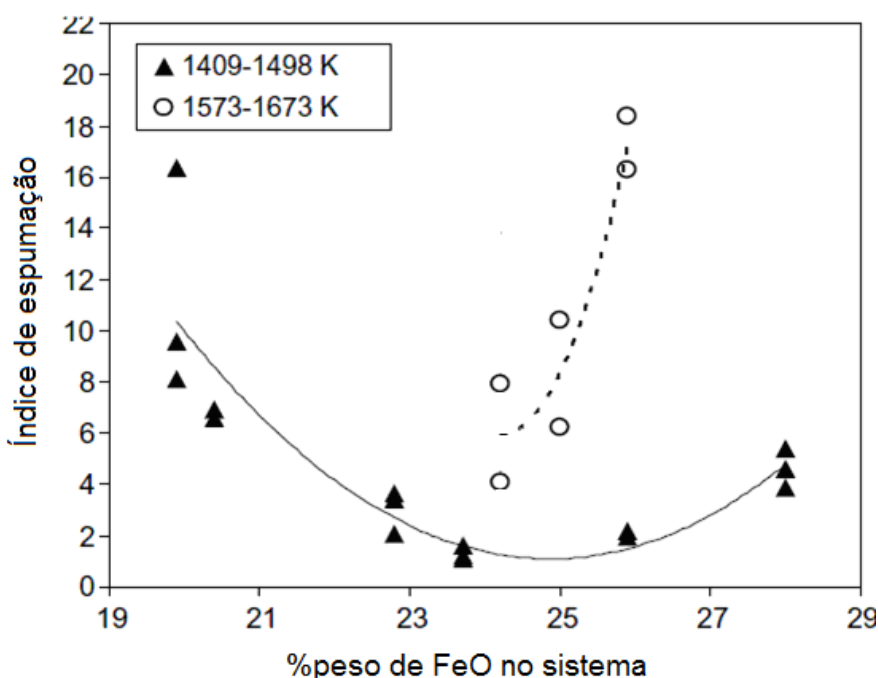


Figura 3.16 - Índice de espumação em função da concentração do FeO (STADLER, EKSTEEN, ALDRICH, 2007).

MORALES *et al.*(1995) analisaram escórias complexas via cálculo do índice de espumação, mapeando estes valores no diagrama de fase, figura 3.17. Pode-se concluir pela análise da figura 3.17 que escórias ácidas possuem maior índice de espumação que escórias básicas, e que escórias com menos de 10% de FeO produzem uma espumação mais estável que escórias contendo mais de 40% deste

óxido. Porém não é possível observar o valor de máximo próximo a 30%, relatado por ITO e FRUEHAN(1989).

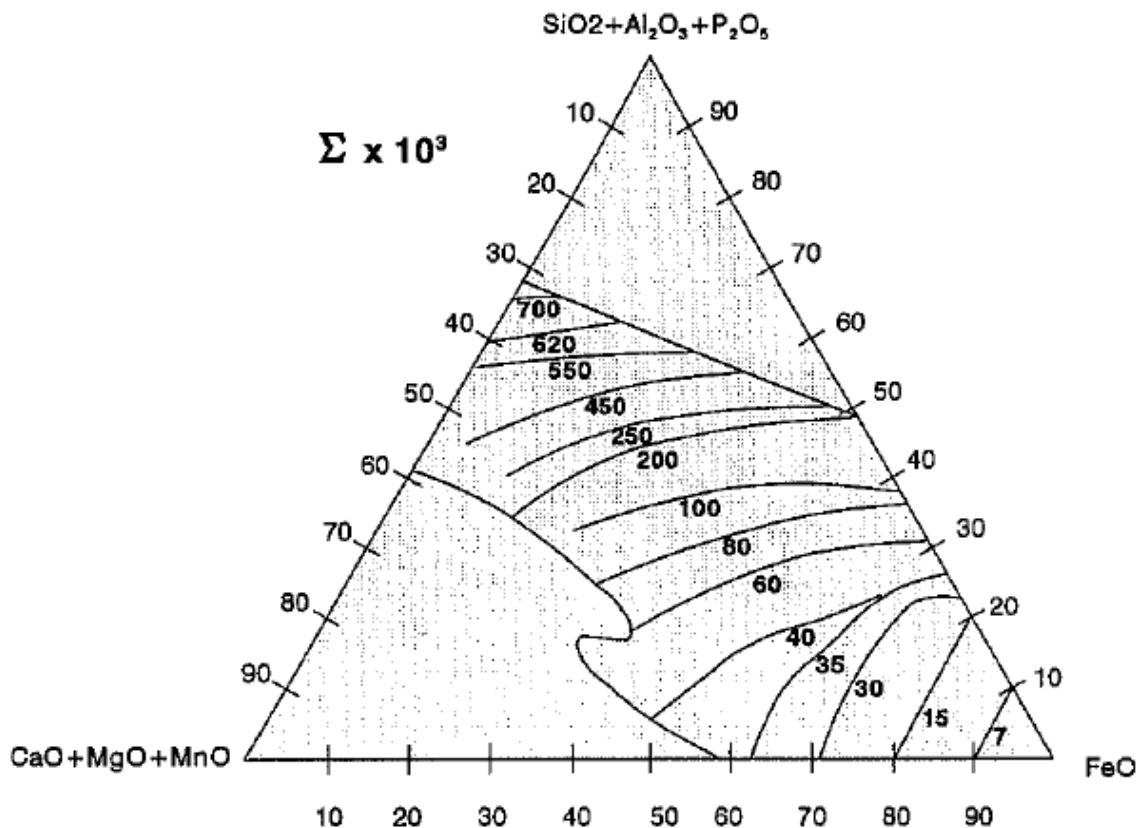


Figura 3.17 - Curvas de isoestabilidade para o índice de espumação (MORALES *et al.* 1995).

De acordo com MORALES *et al.*(1995), escórias com FeO inferior a 10% demonstram grande resistência para redução do carbono, não somente pela baixa atividade mas também pela baixa atividade de superfície de escórias a base de silicato. Segundo ele, a redução do óxido de ferro nesta região é controlada principalmente pela transferência de massa. Contudo em altas concentrações de FeO, este óxido seria facilmente reduzido pelo carbono, gerando gás sem contudo produzir uma boa estabilidade de espumação.

3.3.5. Efeito da temperatura na espumação

OZTURK e FRUEAHN(1995) mostraram que o aumento da temperatura reduz o índice de espumação, afetando a viscosidade da escória, conforme mostra a figura 3.18.

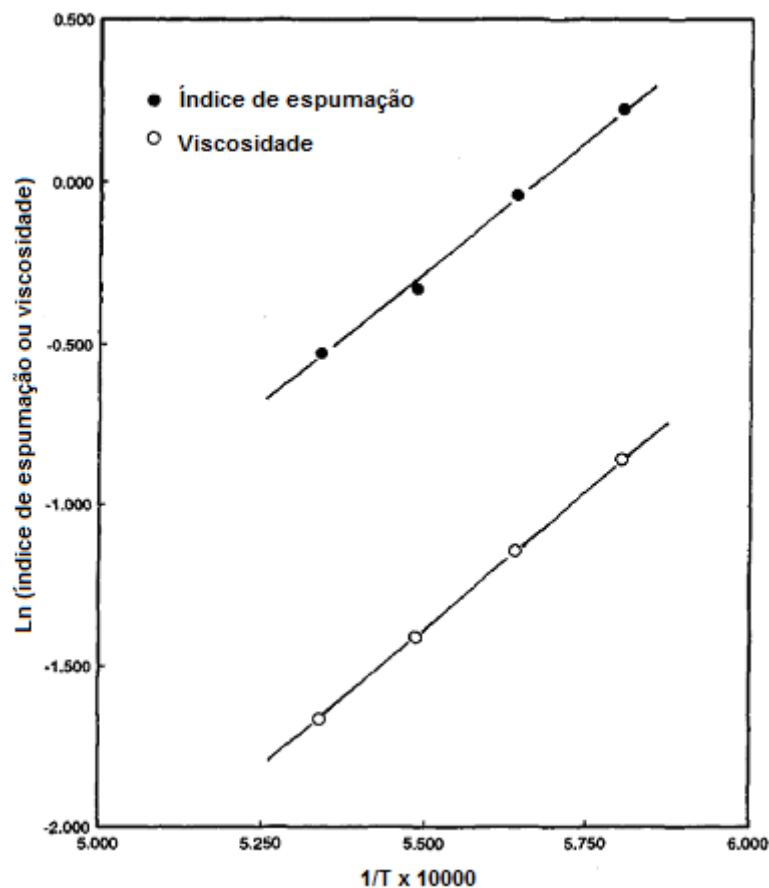


Figura 3.18 - Efeito da temperatura no índice de espumação e na viscosidade da escória (OZTURK e FRUEAHN,1995).

A temperatura também é responsável pela alteração da solubilidade dos elementos na escória alterando, portanto, a razão entre líquidos e sólidos nesta.

3.3.6. Efeito dos precipitados no índice de espumação

A presença de sólidos afeta, entre outras propriedades, a viscosidade. Particularmente, a presença de precipitados sólidos eleva a viscosidade aparente da escória. Isto pode ser verificado pela equação 3.10 de ROSCOE(1952), *apud* KONDRATIEV e JAK(2001).

$$\mu_a = \mu(1 - 1.35\Phi)^{-2.5} \quad (3.10)$$

onde μ e μ_a são a viscosidade do líquido e viscosidade aparente, e Φ a fração de sólidos. Pode-se notar pela equação 3.10, que 20% de sólidos duplica a viscosidade da escória aumentando consideravelmente a área heterogênea de espumação, a qual abrange boa parte da região de não espumação, área delimitada pela linha vermelha no diagrama da figura 3.19.

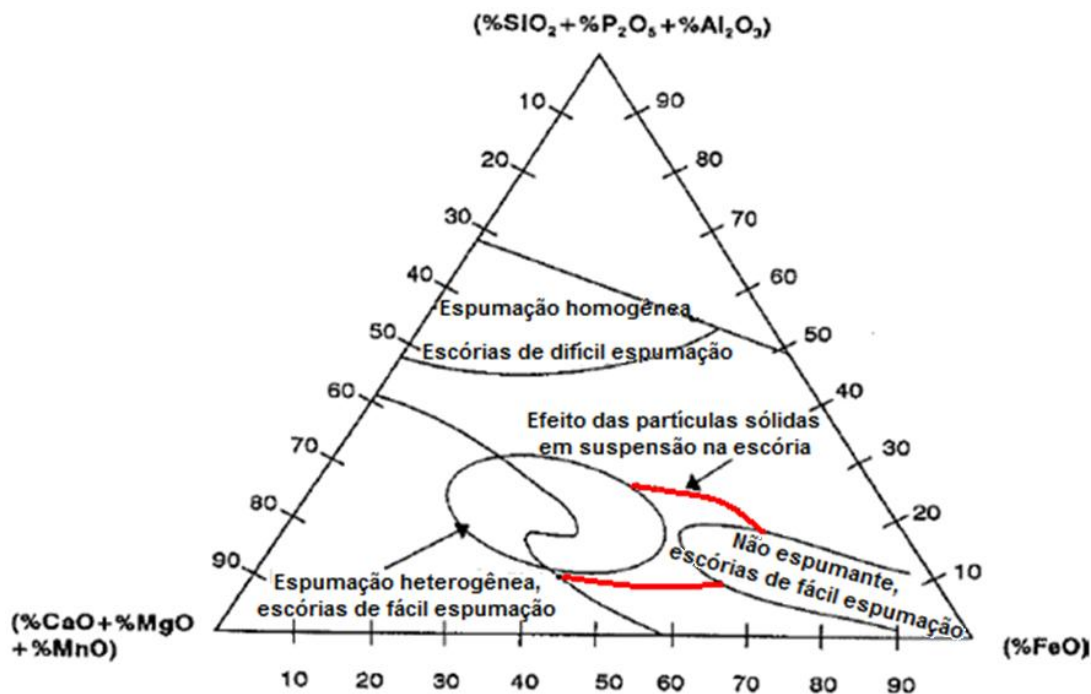


Figura 3.19 - Área de composição química de escórias para espumação e redução (MORALES *et al.* 1995)

STADLER *et al.* (2007) estudaram o índice de espumação para os possíveis sólidos do sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-Al₂O₃ em escórias ácidas contendo altas concentrações de FeO. A presença destes sólidos foram confirmadas por amostras retiradas do experimento de espumação e analisadas por difração de raios-X, além da confirmação via cálculos de equilíbrio termodinâmico realizados no aplicativo FACTSAGE. Assim, de posse das quantidades de sólidos e suas respectivas densidades, retiradas da base de dados FACTSAGE, é possível calcular o índice de espumação. A figura 3.20 mostra um aumento no índice de espumação quando a quantidade de sólidos aumenta. Contudo eles sugeriram que pequenas quantidades de magnetita estabilizam a espumação, enquanto o aumento da quantidade de wollastonita e anortita parecem desestabilizá-la, fato que eles atribuíram à natureza cristalina dos diferentes sólidos presentes. Porém, nenhuma informação detalhada ou indicativa se

tal afirmação foi obtida dos cálculos, ou se dos experimentos físicos, sugerindo que estas conclusões foram obtidas visualmente durante o experimento.

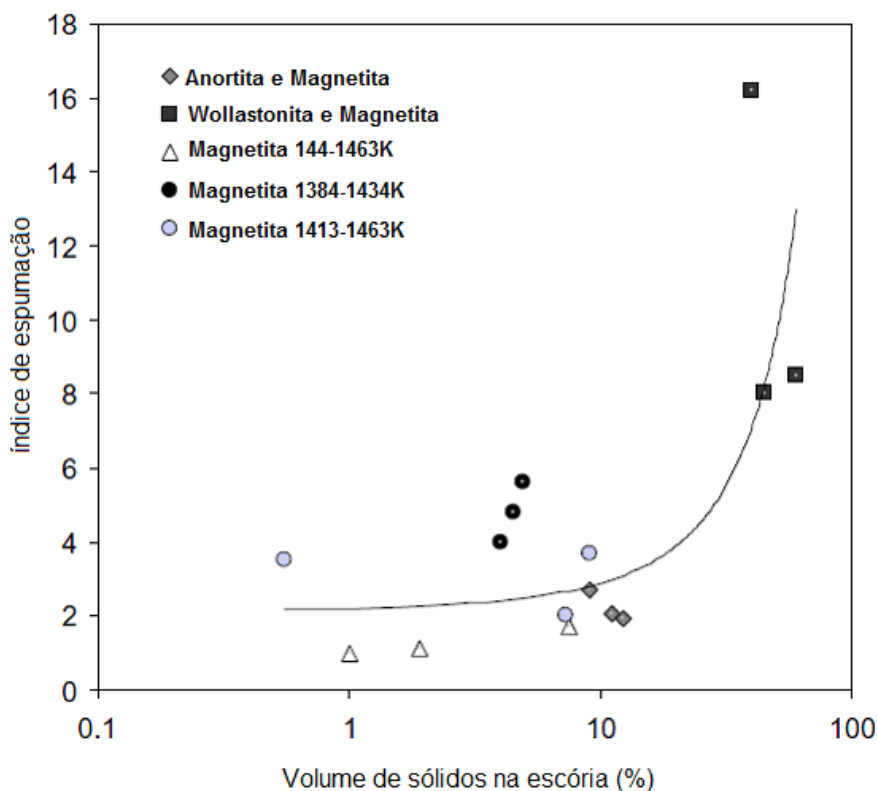


Figura 3.20 - Influência da quantidade e tipo de precipitados na espumação da escória (STADLER *et al.* 2007).

Segundo ITO e FRUEHAN(1989), a presença de precipitados como $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ aumenta a tensão superficial, porém o efeito na viscosidade causado por este composto é superior em relação à espumação, aumentando portanto a espumação, conforme relatado anteriormente por STADLER *et al.*(2007).

De acordo com PRETORIUS e CARLISLE(1998), existe uma quantidade máxima de sólidos que produz a espumação ótima. Quantidades maiores de sólidos prejudicariam a estabilidade da espumação devido ao aumento excessivo da viscosidade efetiva. A figura 3.21 exibe a relação do índice de espumação com a viscosidade efetiva da escória.

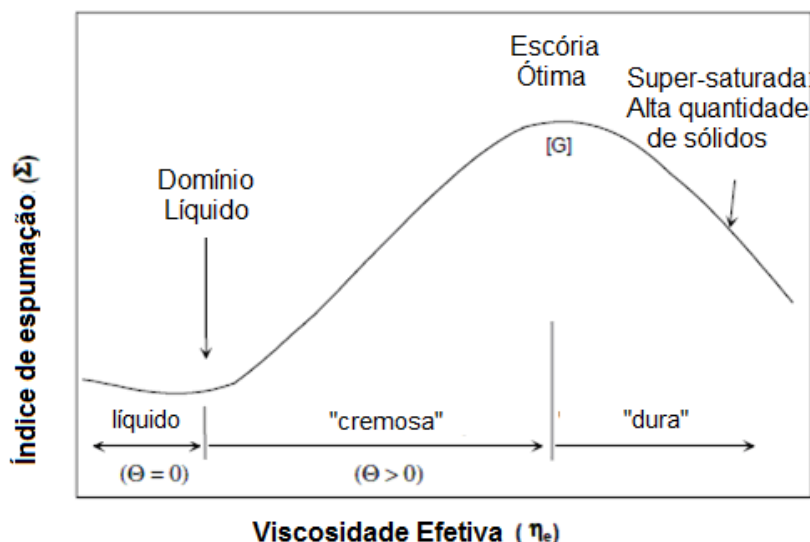


Figura 3.21 - Relação entre o índice de espumação e a viscosidade efetiva da escória, (PRETORIUS e CARLISLE,1998).

O MgO, também encontrado no forno como resultado do desgaste de refratário ou da adição de fundentes, aumenta a espumação devido a um aumento na quantidade de precipitados na escória (ITO e FRUEHAN,1989). O óxido de magnésio precipita facilmente em escórias de FEA, devido à sua baixa solubilidade, sendo que permanece por mais tempo nesta condição por causa de seu elevado ponto de fusão em relação aos demais óxidos. O aumento do FeO provoca uma leve redução na solubilidade do MgO. Por outro lado, o aumento da temperatura eleva a solubilidade de MgO. Assim, como ambas variáveis aumentam durante o processo, a solubilidade do MgO tende a ser constante, permitindo a este sólido grande estabilidade se comparado aos demais óxidos presentes na escória.

PRETORIUS e CARLISLE(1998) combinaram diferentes diagramas de fases para criar os diagramas de isoestabilidade, que permitem visualizar a quantidade de MgO necessária para alcançar uma ótima espumação em função do teor de FeO e da basicidade da escória. Neste tipo de diagrama pode se observar que as composições propícias a espumação compreendem a regiões demarcadas pelas linhas sólidas e as linhas pontilhadas da figura 3.22. A linha sólida simboliza o limite de solubilidade do óxido enquanto que a linha pontilhada simboliza o limite, de aproximadamente 5% de sólidos. Conforme comentado anteriormente, a quantidade de sólidos pode variar de acordo com a composição da escória, segundo MORALES *et al.*(2007).

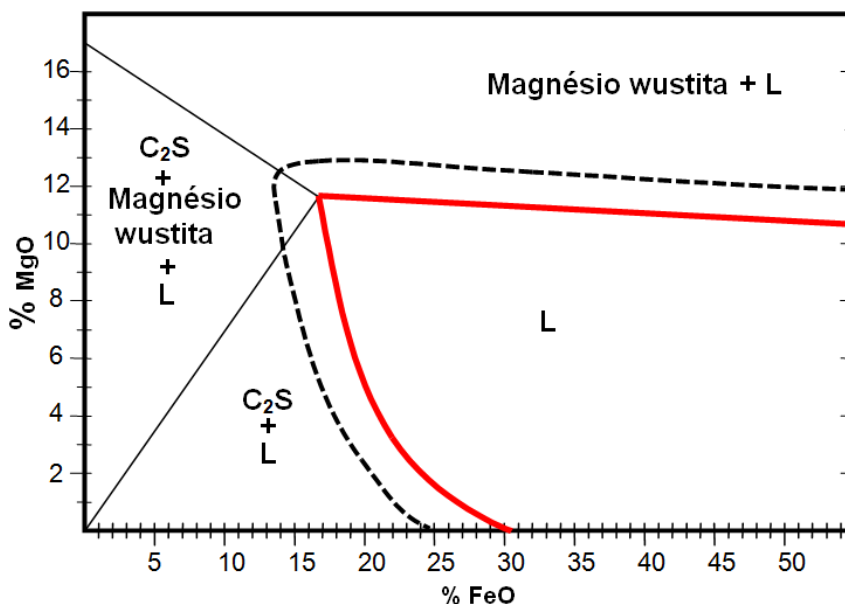


Figura 3.22 - Diagrama de isoestabilidade, B3=1.6 a 1600°C (PRETORIUS e CARLISLE,1998).

As curvas de saturação no diagramas de isoestabilidade têm sua posição modificada em função da basicidade. Isto ocorre, pois alterando a basicidade da escória, tanto a fração líquida quanto a solubilidade do MgO alteram. ÁVILA(2009; 2010) mostrou que o aumento da basicidade reduz a solubilidade do MgO, conforme visto na figura 3.23. De maneira similar, a mesma relação foi encontrada por SEETHARAMAN e LAHIRI(2007).

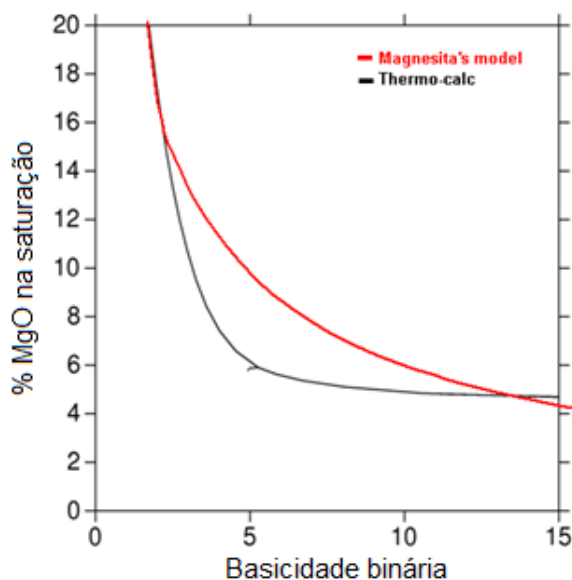


Figura 3.23 - Relação entre a saturação em MgO e a basicidade binária da escória (ÁVILA *et al.* 2009)

PRETORIUS e CARLISLE(1998) mostraram que o aumento da basicidade reduz a solubilidade do MgO e também exige maior quantidade de FeO para uma boa espumação, figura 3.24. Isto ocorre principalmente pela elevação da temperatura *liquidus* quando se aumenta a basicidade, compensando o efeito fundente que o FeO causa na escória. Contudo ambas as modificações resultam na redução da solubilidade do MgO, pois a maior presença de FeO favorece a precipitação de magnésio wustita,

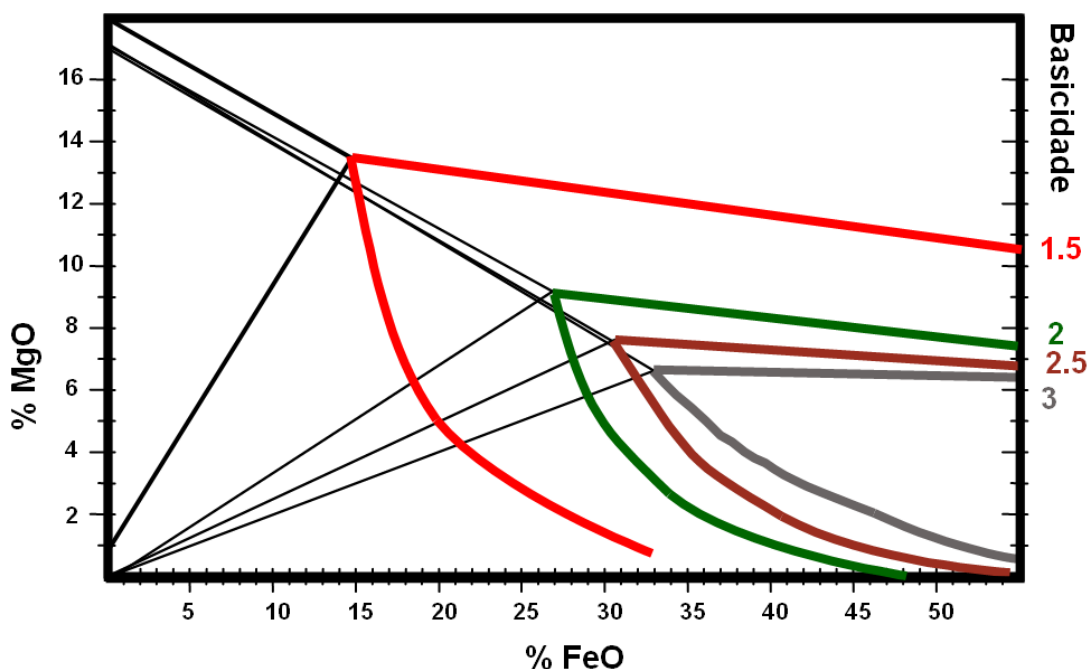


Figura 3.24 - Efeito da basicidade na espumação da escória (PRETORIUS e CARLISLE, 1998).

Os diagramas de isoestabilidade refeitos por LUZ *et al.*(2010) mostraram que é possível a precipitação de espinélio em condições de baixa basicidade e temperatura, em intervalos não estudados por PRETORIUS e CARLISLE(1998), conforme indicado na figura 3.25. A versão deste tipo de diagrama para basicidades menores que 1,1 a diferentes temperaturas podem ser encontrado no Apêndice B deste texto.

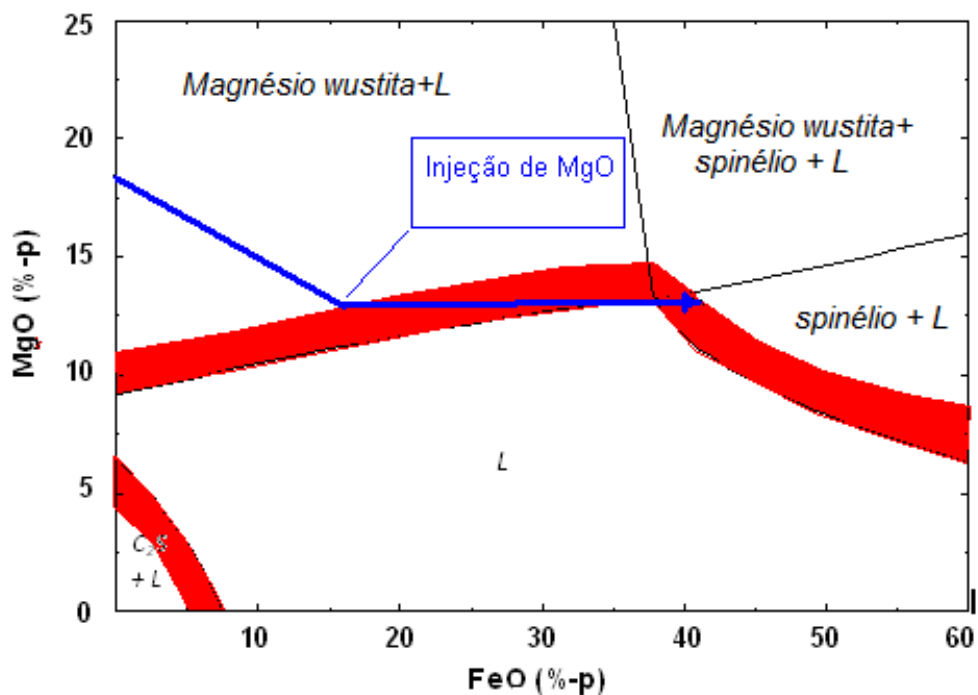


Figura 3.25 - Diagrama de isoestabilidade $\%CaO/[\%Al_2O_3+\%SiO_2]=1.1$ e $T=1550^\circ C$ (LUZ *et al.* 2010)

Os diagramas ISD (iso-stability diagram) foram refeitos por ÁVILA(2009;2010) e algumas diferenças foram apontadas em relação ao FeO e MgO. De acordo com ÁVILA *et al.*(2009), a forma e inclinação das linhas de solubilidade do MgO e do C_2S diferem daquelas adotadas por PRETORIUS e CARLISLE(1998), provavelmente devido às aproximações e simplificações por ele adotadas, bem como, a pressão de O_2 empregada. Todavia, algumas diferenças com relação à solubilidade do óxido de MgO, obtida pelo programa FACTSAGE e a sua validação em diagramas de fases, já foram relatadas por outros autores.

LUZ *et al.*(2010) e KWONG *et al.*(2009) mostraram que a solubilidade do MgO modifica não somente em função da basicidade, figura 3.26, conforme mostrado anteriormente, mas também, como mostrou REITER *et al.*(2008) em função da pressão de oxigênio, figura 3.27, para diferentes escórias, listadas na tabela III.4.

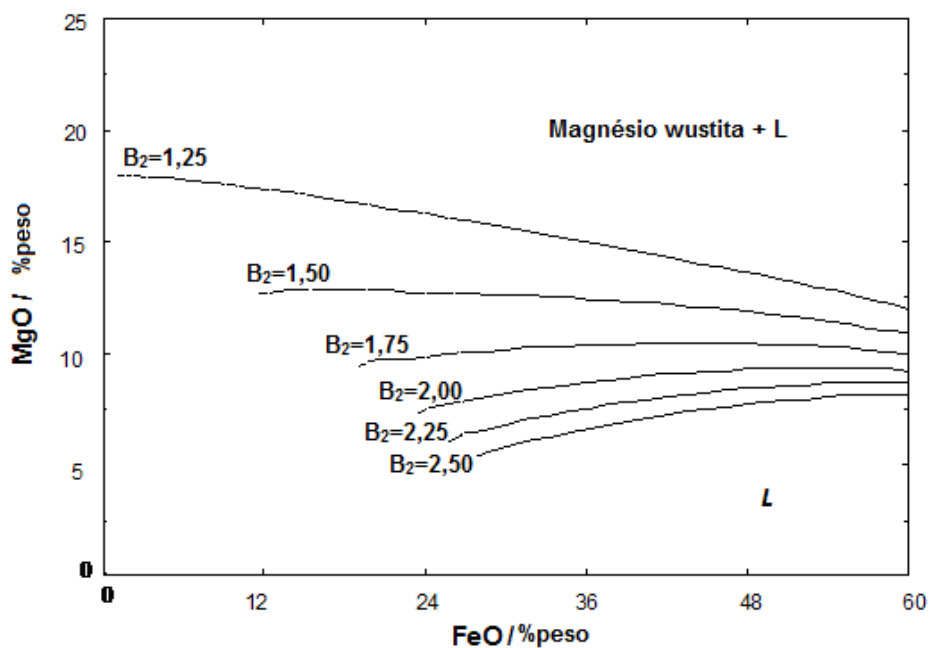


Figura 3.26 - Solubilidade do MgO em função do FeO e da basicidade a 1600°C e $P_{O_2}=10^{-4}$ atm (LUZ *et al.* 2010)

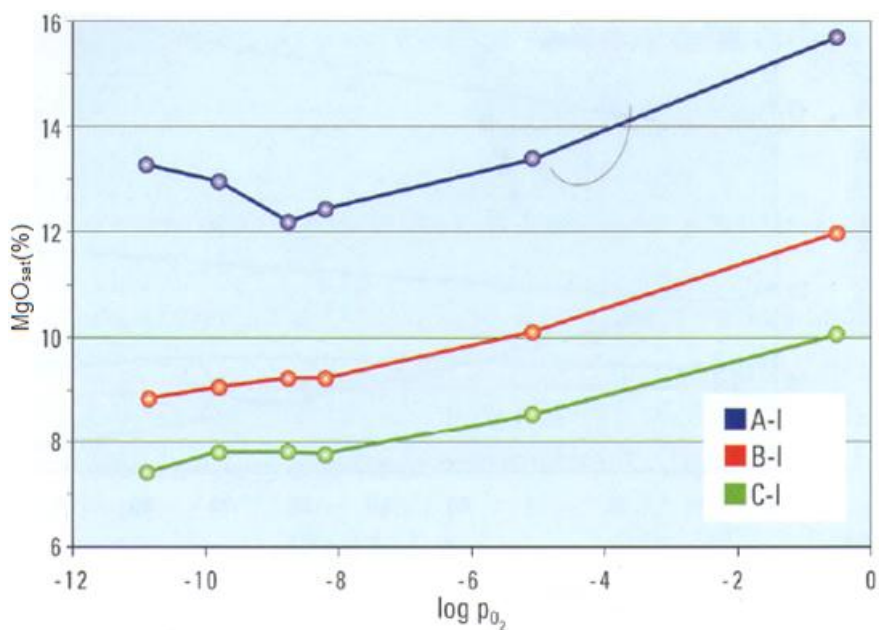


Figura 3.27 - Dependência da solubilidade do MgO com a pressão parcial de O_2 a 1650°C (REITER *et al.* 2008).

A figura 3.27 mostra uma tendência no aumento da solubilidade do MgO com o aumento da pressão de O_2 . Isto ocorre pois, o ferro trivalente, Fe^{3+} , é menos básico que sua forma bivalente Fe^{2+} e neste caso o MgO é menos estável, resultando em maiores solubilidades. Adicionalmente, o sistema FeO-MgO é completamente miscível

enquanto o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ apresenta regiões de imiscibilidade. Porém para baixa basicidade, como a escória representada por A-1, observa-se um comportamento diferente das demais escórias, na região de baixa pressão de oxigênio. Isto se deve à formação de ferro metálico neste sistema.

Tabela III.4 - Composição das escórias simuladas por REITER *et al.* (2008)

[wt.%]	A-1	B-1	C-1
CaO	31.7	37.6	39.2
SiO ₂	22.4	18.7	18.6
Fe ₂ O ₃	25.6	23.9	20.6
Al ₂ O ₃	12.2	11.5	7.2
MgO	3.1	5.2	12.4
MnO	5.1	3.1	2.1
CaO/SiO ₂	1.41	2.01	2.11

Os diagramas de isoestabilidade, pioneiramente publicados por PRETORIUS e CARLISLE(1998), permitem visualizar a quantidade de MgO necessária para espumação, em função da basicidade, temperatura e da quantidade de FeO. Ainda deste diagrama é possível extrair o momento ideal para injeção de MgO necessária para manter a espumação durante a variação do FeO na corrida. Considerando que a carga de MgO é adicionada somente no início e sofre diluição na escória, que fica cada vez mais rica em FeO até o momento em que a escória torna-se completamente líquida. A injeção de MgO, neste caso, visa manter a viscosidade através de uma escória heterogênea permitindo a espumação mesmo que o FeO se altere na corrida. Além disso, a saturação da escória em MgO impede a diluição do revestimento refratário pela escória, promovendo as condições favoráveis à formação de *coating* e aumentando a proteção do revestimento magnésiano.

A relação do MgO com a quantidade de líquido na escória pode ser observada no diagrama do sistema CaO-SiO₂-FeO-MgO, figura 3.28. Neste diagrama a 1600° C, o aumento de MgO provoca uma redução da área de estabilidade do C₂S, permitindo maiores quantidades de CaO em solução, de forma diferente e dependente da basicidade. Isto explica, em parte, algumas das diferenças entre os diagramas obtidos por ÁVILA *et al.*(2009) e PRETORIUS e CARLISLE(1998). Embora grande parte das

diferenças está associada às simplificações nas aproximações realizadas por PRETORIUS.

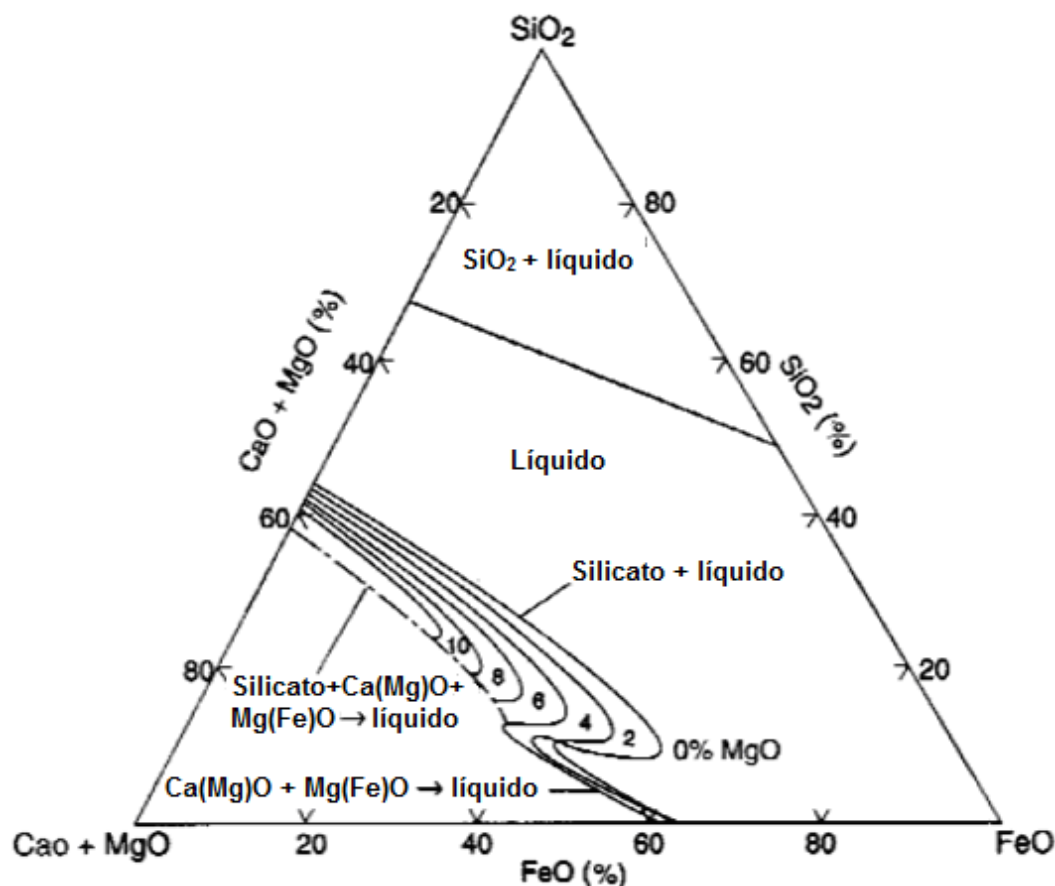


Figura 3.28 – Efeito da adição de MgO em escórias do sistema CSMF a 1600°C (PRETORIUS, [199?-200?]).

3.4. Modelos de Espumação de Escória

A presente seção tem por objetivo a exposição dos principais modelos encontrados na literatura para quantificação da espumação de escórias e a avaliação desta. A maior parte destes modelos foi obtida via análise dimensional e considerados resultados de laboratório. Posteriormente, foram adaptados para aplicação em fornos elétricos, cujas modificações serão discutidas nas próximas páginas deste texto. Também nesta seção foram abordados os modelos mais elaborados utilizados no cálculo de equilíbrio de fases pelos softwares conhecidos de termodinâmica, como FACTSAGE, THERMOCALC e CEQCSI, dentre outros. Estes modelos permitem obter a temperatura *líquidus*, a saturação e a quantidade e tipo de precipitados presentes na escória.

3.4.1. Modelo de JIAGN e FRUEHAN(1991)

JIAGN e FRUEHAN(1991) definiram uma relação a partir de análise dimensional, avaliando e determinando a equação da espumação em função de potências, cujos valores foram obtidos experimentalmente. Dessa forma, eles definiram duas equações; uma para escórias básicas, equação 3.11, e outra para escórias ácidas, equação 3.12.

$$\Sigma = 115 \frac{\mu}{\sqrt{\rho\sigma}} \quad (3.11)$$

$$\Sigma = 0.93 \frac{\mu}{\rho^{2/3}\sigma} \quad (3.12)$$

Onde, μ , σ e ρ são a viscosidade, tensão superficial e densidade, respectivamente.

Este modelo não prevê corretamente o comportamento de escórias ácidas, provavelmente devido às incertezas nas medidas das propriedades destas escórias.

3.4.2. Modelo de ZHANG e FRUEHAN(1995)

De maneira similar, ZHANG e FRUEHAN(1995) propuseram um modelo, porém consideraram a influência do tamanho de bolha, D_b , na espumação. Este modelo foi adaptado para escórias contendo de 5 a 15% de FeO a 1500°C, representado pela equação 3.13, para escórias básicas e pela equação 3.14, para escórias ácidas.

$$\Sigma = 115 \frac{\mu^{1.2}}{\sigma^{0.2} \rho D_b^{0.9}} \quad (3.13)$$

$$\Sigma = 10.3 \times 10^4 \frac{\sigma^{12}}{\mu^{0.4} \rho^{11.7} D_b^{23}} \quad (3.14)$$

As duas equações diferenciam bastante entre si, sendo que a equação 3.13 sugere uma maior influência da viscosidade, enquanto na equação 3.14 a tensão superficial

possui maior efeito na espumação. Este fato está de acordo com as observações de STADLER(2007), que ressaltou a influência maior da tensão superficial em escórias ácidas. Observando esta equação é possível verificar que o diâmetro das bolhas e a densidade também apresentam grande influência.

3.4.3. Modelo de GHAG *et al.*(1998)

O modelo de Ghag é similar ao modelo de Fruehan, porém ele usou a variação da tensão superficial em relação à fração molar ou, em outras palavras, a tensão superficial molar, no lugar da tensão superficial. Neste caso, GHAG *et al.*(1998) consideraram que a tensão superficial molar pode ser descrita pela diferença entre a tensão superficial da escória e a tensão superficial da sílica pura. Dessa forma, o modelo é descrito conforme a equação 3.15, para escórias ácidas.

$$\frac{\Sigma \Delta \sigma}{\mu D_b} = 7 \times 10^{13} \left(\frac{\Delta \sigma}{\rho g D_b^2} \right)^{7.57} \quad (3.15)$$

STADLER *et al.*(2007) realizaram análises estatísticas a fim de testar os diferentes modelos e avaliar a diferença entre eles. Nenhuma evidência significativa da diferença entre os modelos foi encontrada a ponto de justificar o uso do diâmetro de bolha ou tensão superficial molar no lugar da tensão superficial.

3.4.4. Modelo de MATSUURA e FRUEHAN(2009)

MATSUURA e FRUEHAN(2009) modelaram a espumação no forno elétrico. Eles consideraram os modelos anteriores de FRUEHAN *et al.*(1989;1991;1995) sendo a altura da espumação em função da velocidade do gás, V_g , obtida pela razão entre a vazão de gás pela área transversal do forno, A . Apenas uma consideração foi introduzida relatando a altura de espumação em relação ao volume de escória não espumada, segundo a equação 3.16.

$$H_f = \frac{V_s}{A(1-\varepsilon)} \quad (3.16)$$

onde V_s o volume limite de escória presente no forno, uma vez que o forno é aberto qualquer volume de escória superior à altura do barrado permite a saída de escória do interior do forno. A variável ε é a fração de gás, tipicamente esta entre 0,8 a 0,95.

O índice de espumação é, então, calculado segundo o modelo de ZHANG e FRUEHAN(1991), onde as propriedades da escória como volume e tensão superficial são reportadas em função das propriedades molares. Diversas condições foram simuladas considerando carregamentos diferentes no forno. Segundo eles, operações com altas cargas de gusa favorecem a espumação devido à alta geração de CO.

3.4.5. Modelo dos diagramas de isoestabilidade de PRETORIUS

PRETORIUS(2000) construiu um modelo mais prático aplicado a fornos elétricos a arco de usinas siderúrgicas. Baseado em diagramas de fase utilizou-se da solubilidade dos óxidos de magnésio wustita e silicato de cálcio para construir diagramas de isoestabilidade (ISD). Estes diagramas permitiram ao usuário ou operador determinar a quantidade de MgO necessária para a saturação e espumação da escória, em função da basicidade ternária, da quantidade de FeO e da temperatura. Dessa forma, os diagramas de isoestabilidade são elaborados através da análise e combinação das seções isotérmicas dos diagramas de fases ternários CaO-FeO-MgO, CaO-FeO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂ e FeO-MgO-SiO₂ para cada basicidade ternária e temperatura. Além disso, o efeito da presença da Al₂O₃ (alumina) na solubilidade do MgO é considerado através do uso de fatores de correção, conforme mostra a equação 3.17.

$$\%MgO_{sat} = \%MgO_{ref} - \text{fator de correção } Al_2O_3 \quad (3.17)$$

onde, $\%MgO_{ref}$ corresponde à solubilidade do MgO em escórias saturadas em relação ao CaO e MgO (ponto de dupla saturação) na temperatura de estudo. O fator de correção é descrito pela equação 3.18.

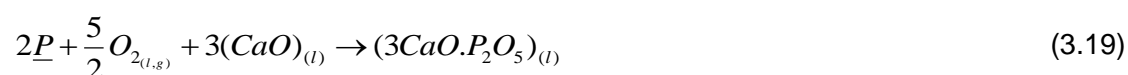
$$\text{fator de correção } Al_2O_3 = 0,615 \cdot \left(\frac{\%Al_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3} \right) \cdot (\%MgO_{ref} - 6) \quad (3.18)$$

Estes diagramas (ISD, ex. figura 3.22) são divididos em 4 regiões: escória líquida (L), líquido saturado com MgO.FeO (MW), líquido saturado com 2CaO.SiO₂ (C₂S) e líquido com dupla saturação (L+C₂S+MW). Eles fornecem informações importantes a respeito do estado da escória, da saturação em C₂S e em MgO em função do FeO indicando as faixas de composição adequadas a uma boa espumação. Porém, algumas de suas limitações são: a faixa de basicidade (B₃) entre 1,2 e 3,5, para teores de FeO menores do que 55%, considerando temperaturas no intervalo entre 1500-1750°C, sendo as temperaturas próximas a 1600° melhor representadas. Assim, a utilização destas informações no balanço de massa auxilia na definição das quantidades de fundentes ou de modificação no processo para redução da quantidade de FeO.

De maneira similar, KWONG *et al.*(2009) construíram um modelo, porém, baseando-se nos resultados de simulação do software FACTSAGE. Eles definiram as condições como baixa pressão de oxigênio dentre outras que permitissem a aproximação dos diagramas de isoestabilidade de Pretorius por retas. Dessa forma, eles criaram um modelo mais simples para avaliação de escórias. Entretanto, a região de solubilidade do C₂S não foi amplamente estudada por eles, e a aproximação das curvas de solubilidade deste silicato por retas apresenta sérias discordâncias com aquelas produzidas por Pretorius.

3.5. Influência do MgO nas Reações do Refino Primário

Independente do tipo de equipamento, sejam conversores ou fornos elétricos, normalmente objetiva-se no refino primário a oxidação do carbono e eliminação do fósforo contido no metal líquido. Estas duas reações acontecem em um ambiente oxidante, obtido pela injeção de oxigênio, e o contato com uma escória básica. Desta maneira, o suprimento de oxigênio garante a oxidação do carbono e do fósforo, sendo que este último se fixa na escória através da combinação do então formado pentóxido de fósforo, P₂O₅, com o óxido de cálcio, CaO, conforme a equação 3.19.



Assim, a quantidade de fósforo em equilíbrio no metal, no final do tratamento, é definida pela equação 3.20, onde as principais variáveis são o potencial de oxigênio, atividade do CaO e do fósforo.

$$\ln[\% \underline{P}] = \frac{1}{2} \ln a_{3CaO.P_2O_5} + \frac{\Delta G^0}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{CaO} - \ln a_P \quad (3.20)$$

A atividade do fósforo no aço depende dos demais elementos presentes no banho, já a atividade do CaO dependerá fortemente da composição da escória.

SUITO e INOUE(2006) propuseram uma expressão que mostra a partição de fósforo na escória em função da composição e temperatura, dada pela equação 3.21.

$$\text{Log} \left(\frac{(P)}{[P] \cdot \text{Fet}^{5/2}} \right) = \frac{a}{T} + b \cdot \text{CaO} + c \cdot \text{MgO} + d \cdot \text{MnO} + e \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + f \cdot \text{SiO}_2 + c1 \quad (3.21)$$

OLIVEIRA(2005) mostrou que os valores das constantes que multiplica cada óxido, da equação 3.21, obtidos via regressão, não diferem muito entre seis diferentes aciarias analisadas, tabela III.5.

Tabela III.5 - Coeficientes de regressão, função partição de fósforo, (OLIVEIRA,2005).

Aciaria	$a (1/T)$	$b (CaO)$	$c (MgO)$	$d (MnO)$	$e (P_2O_5)$	$f (SiO_2)$	constante	R ²
A	9663,78	0,0370948	0,0377228	0	0,223778	0,0109625	-8,98548	0,6679
B	10813,8	0,0412533	0,0291553	0	0,166359	0,0180906	-9,69650	0,8529
C	12961,3	0,0373169	0,0150349	0	0,231654	0,0205020	-10,5490	0,7119
D	5090,77	0,0483800	0,0312388	0	0,206637	0,0242153	-7,12307	0,8427
E	15261,6	0,0382014	0,0204508	0	0	0,0433026	-11,6814	0,6917
F	15263,7	0,0389699	0,0268101	0	0	0,0428668	-11,5850	0,8206

Contudo, este tipo de equação, cujo fósforo está presente em ambos os lados da expressão, pode levar a uma correlação espúria, acarretando coeficientes errados ou correlações inválidas na equação. Assim, a alternativa a estas equações comumente aplicada é a equação de Healy, apresentada na tabela III.6 em conjunto com outras expressões encontradas na literatura.

Tabela III.6 - Diferentes modelos para partição de fósforo, (DEO *et al.* 2005).

Modelo de Turkdogan	$\log \frac{(P)}{[P]} = 5.9 \times \log (CaO) + 2.5 \times \log (FeO) + 0.5 \times \log (P_2O_5) + 10.6$
Modelo de Healy	$\log \frac{(P)}{[P]} = \frac{22350}{T} + 0.08 \times (CaO) + 2.5 \times \log (Fe) - 16$
Modelo de basicidade Ótica	$\log C_p = -18184 + 435.84.A - 22.35.A^2 + 22390.(A/T) - 0.06257 \times FeO - 0.04256 \times MnO + 0.359 \times (P_2O_5)^{0.3}$
Modelo de Suito	$\log \frac{(P)}{[P] \times (Fe)^3} = 0.720 \times [(CaO) + 0.3(MgO) + 0.6(P_2O_5 + MnO)] + \frac{11570}{T} - 10.520$
Modelo de Suito e Inoue	$\log (K_p) = 0.145 \times [(CaO) + 0.3 (MgO) + 0.6 (MnO)] + (22810/T) - 20.56$
Modelo Molecular	$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[P]^2 (\%Fe)^5} = 7.04 \log (\%CaO) + \frac{9922}{T_c + 17.8} - 20.2$
Modelo de formalismo quadrático	$RT \ln a_{P_2O_5}(l) = RT \ln a_{P_2O_5}(RS) + 52720 - 230.706T$

Pode-se notar que o valor do coeficiente, *c*, fator de contribuição do MgO, na partição de fósforo é positivo e próximo aos valores do CaO. O mesmo ocorre considerando o modelo de basicidade ótica, uma vez que a basicidade ótica calculada do MgO é igual a 0,76, próximo à unidade, 1, apresentada pelo CaO. Em outras palavras, o aumento deste óxido na escória contribui para remoção do fósforo dentro da variação das escórias em estudo. Valor similar para a constante *c* (média 0,026) foi encontrado por SUIITO (0,0216) para uma equação ligeiramente diferente no sistema CaO-SiO₂-FeO. DEO *et al.*(2005) testaram os modelos citados acima, encontrando somente em um dos casos o coeficiente negativo para MgO em escórias contendo baixo teor deste. Segundo DEO *et al.*(2005), o valor positivo do coeficiente de MgO é atribuído à alta viscosidade da escórias ricas em MgO. Esta alta viscosidade, por sua vez, dificultaria a reversão do fósforo. Contudo, para o presente autor este fato está mais relacionado ao efeito do MgO na atividade do CaO do que na viscosidade da escória. Embora, algum aumento na viscosidade possa ocorrer no final do processo, para escórias pré-saturadas devido ao aumento adicional de MgO, oriundo de algum desgaste refratário.

3.6. Relação entre a Escória e o Desgaste de Refratário

O revestimento refratário, utilizado para proteção e isolamento térmico do forno elétrico, está exposto ao desgaste químico (i. e. corrosão) e mecânico (erosão, abrasão e *spalling*) durante a campanha do reator. Segundo REITER *et al.*(2008), as mini-mills ou siderúrgicas elétricas utilizam aproximadamente 4,08 kg de refratário por tonelada de aço produzido. Dentre os equipamentos de maior consumo estão os fornos elétricos, cujos pontos críticos ou de maior desgaste são a linha de escória,

barrado, e pontos quentes. Na linha de escória utiliza-se basicamente revestimento de magnésia carbono, que está sujeito a tensões mecânicas ou termomecânicas, ataque por atmosfera corrosiva e ataque por líquidos (gusa líquido, aço e escória). No caso de desgaste químico, o mecanismo principal ocorre via reação, penetração e dissolução do refratário, sendo este processo de dissolução direto ou indireto, através da formação de um ou mais produtos de reações na interface escória e refratário. Para o caso em que a dissolução é controlada pelo mecanismo de difusão, a taxa de corrosão dependerá do fluxo de íon, j , expresso segundo a primeira lei de Fick para difusão de massa, conforme equação 3.22.

$$j = D \frac{C_s - C_0}{\delta} \quad (3.22)$$

Onde, D é o coeficiente de difusão efetiva, δ é a espessura da camada limite, C_0 e C_s são a concentração e o limite de solubilidade do óxido no banho, respectivamente.

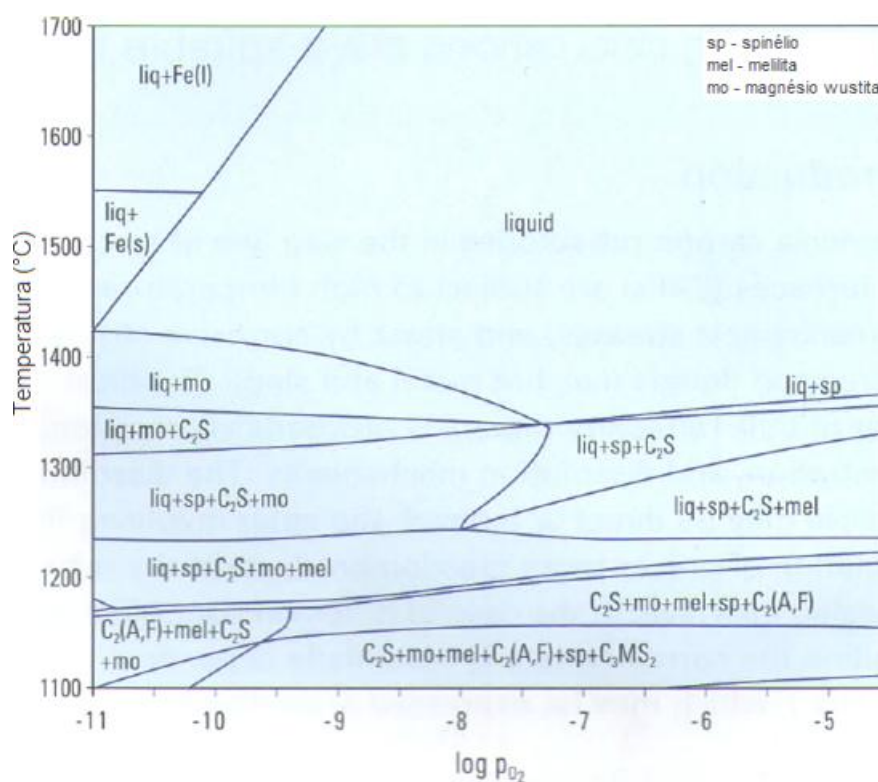
A taxa de corrosão é fortemente influenciada pela diferença de concentração de MgO na escória e o limite de solubilidade deste ($\Delta C = C_s - C_0$). Portanto, a diferença de concentração é um parâmetro crucial para avaliação do potencial de corrosão de uma escória para um determinado revestimento refratário.

REITER *et al.*(2008) estudaram três diferentes aciarias elétricas (A, B e C), cada uma com duas escórias típicas diferentes denominadas I e II devido aos tipos de aços diferentes produzidos, conforme mostra a tabela III.7. Estas escórias foram selecionadas com o objetivo de contemplar todos os diferentes processos existentes em aciarias e avaliar a influência dos diferentes parâmetros de operação no desgaste de refratário.

A partir das composições de escórias da tabela III.7, REITER *et al.*(2008) estudaram a interação destas com diferentes revestimentos refratários (composição de massas de reparo e tijolos) com o auxílio do programa FACTSAGE. As possíveis fases em equilíbrio com aço em uma escória típica de FEA em função da pressão de oxigênio estão mostradas na figura 3.29.

Tabela III.7 - Composição química das escórias estudadas por REITER *et al.*(2008).

[wt.%]	A-I	A-II	B-I	B-II	C-I	C-II
CaO	31.7	34.5	37.6	40.6	39.2	53.0
SiO ₂	22.4	13.5	18.7	17.7	18.6	16.3
Fe ₂ O ₃	25.6	34.1	23.9	23.9	20.6	14.3
Al ₂ O ₃	12.2	9.3	11.5	9.4	7.2	5.1
MgO	3.1	3.1	5.2	5.2	12.4	9.2
MnO	5.1	5.5	3.1	3.1	2.1	2.1
CaO/SiO ₂	1.41	2.55	2.01	2.29	2.11	3.25

Figura 3.29 - Diagrama de fases de uma escória típica de FEA (REITER *et al.*2008).

A análise desta figura mostra que a pressão de oxigênio altera não somente a solubilidade do MgO na escória, conforme citado nas seções anteriores deste texto, mas também as demais fases presentes. Esta alteração ocasionará a variação da temperatura *liquidus* da escória, conforme se pode observar pela mudança na inclinação das curvas de equilíbrio entre o líquido e o spinélio e a curva de equilíbrio do líquido e a magnésio wustita, na figura 3.29. A variação na temperatura *liquidus* da escória causada pela alteração na pressão de O₂ dependerá de cada composição em particular, conforme mostra a figura 3.30.

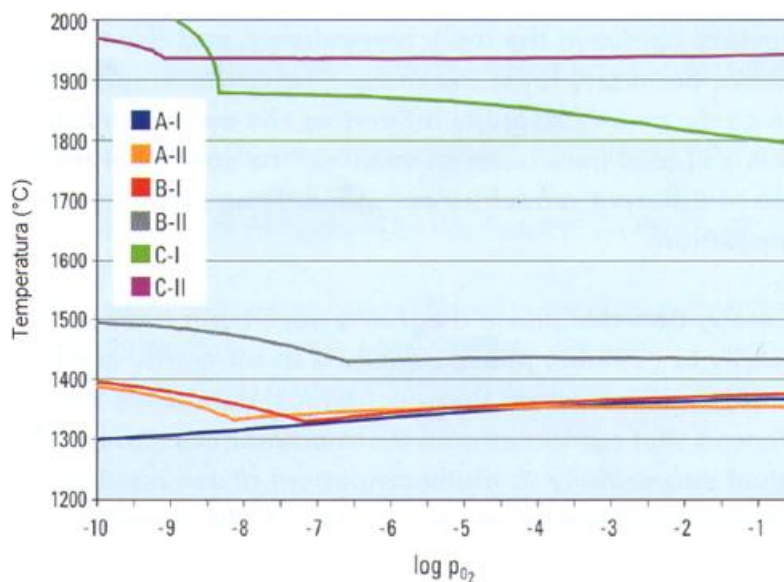


Figura 3.30 - Dependência da temperatura *liquidus* da escória na pressão parcial de O₂ (REITER *et al.*2008)

A variação nas propriedades da escória devido à pressão de oxigênio é uma das principais responsáveis pela heterogeneidade da escória. Uma vez que as regiões próximas às injetoras de oxigênio estarão expostas a pressões maiores deste gás, assim como aquelas próximas à porta do forno devido ao ar atmosférico infiltrado. Por outro lado, o contrário ocorrerá com as regiões na periferia das injetoras de carbono e nas proximidades dos eletrodos, cujos gases produzidos pela espumação e reação com o carbono do eletrodo e o carbono injetado reduzirão a pressão parcial do oxigênio. Logo, a taxa de corrosão será diferente para regiões distintas do forno elétrico, pois as escórias possuem fluidez e agressividade diferentes dependendo da pressão de O₂ à qual está exposta.

Através do cálculo de equilíbrio entre as diferentes escórias e 100 gramas de refratário, REITER *et al.*(2008) obtiveram a quantidade dissolvida em equilíbrio com cada óxido na escória, conforme mostrado na figura 3.31. Dentre os diferentes óxidos, contidos no refratário, o MgO foi aquele de menor dissolução apresentando maior resistência à corrosão. Este fato sugere a razão pela preferência ao uso de materiais refratários magnesianos em fornos elétricos.

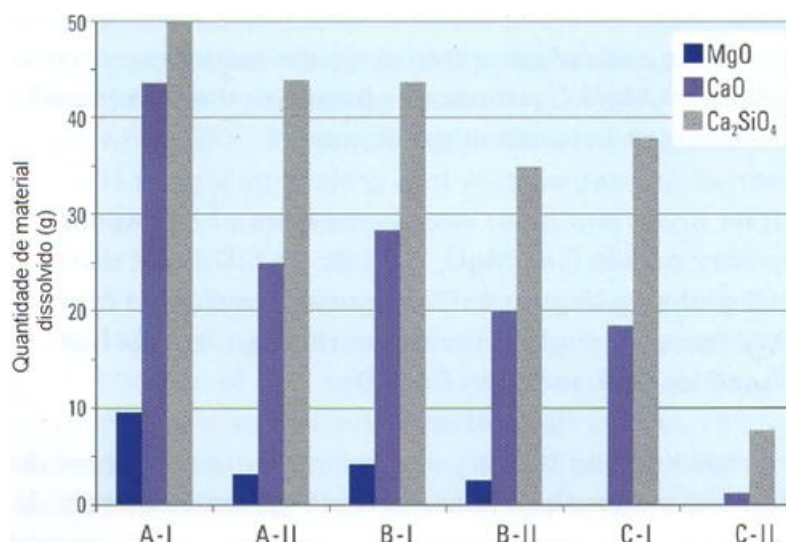


Figura 3.31 - Quantidade de óxido dissolvido do refratário em 100 gramas de escória (REITER *et al.*2008)

A análise da diferença entre a solubilidade do MgO e a quantidade de MgO contido na escória, para as diferentes escórias avaliadas, mostrou que o menor desgaste observado nas escórias C-I e C-II se deve ao fato das escórias estarem pré-saturadas, conforme pode-se verificar na figura 3.32 pelo valor negativo da diferença entre a solubilidade do MgO e seu teor na da escória, $\Delta C = C_s - C_0$.

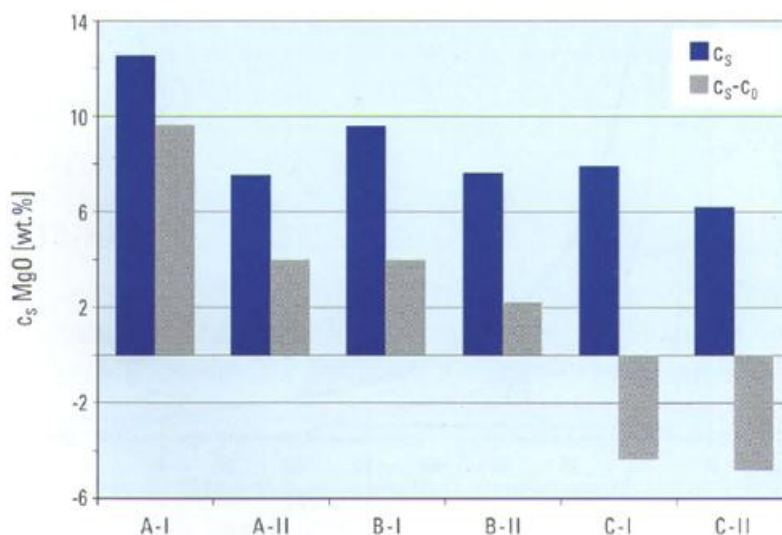


Figura 3.32 - Limite de solubilidade do MgO e o ΔC para diferentes escórias (REITER *et al.*2008).

De acordo com ZHANG *et al.*(2000), a dissolução do MgO da zona descarburada do refratário é controlada pela difusão do FeO e MnO na interface refratário e escória, resultando na formação de solução sólida de magnésio-wustita, que em contato com a

escória resulta em uma dissolução indireta. Este fenômeno também foi investigado por REITER *et al.*(2008) considerando o cálculo do equilíbrio entre a composição da escória líquida e a razão de refratário/escória, figura 3.33

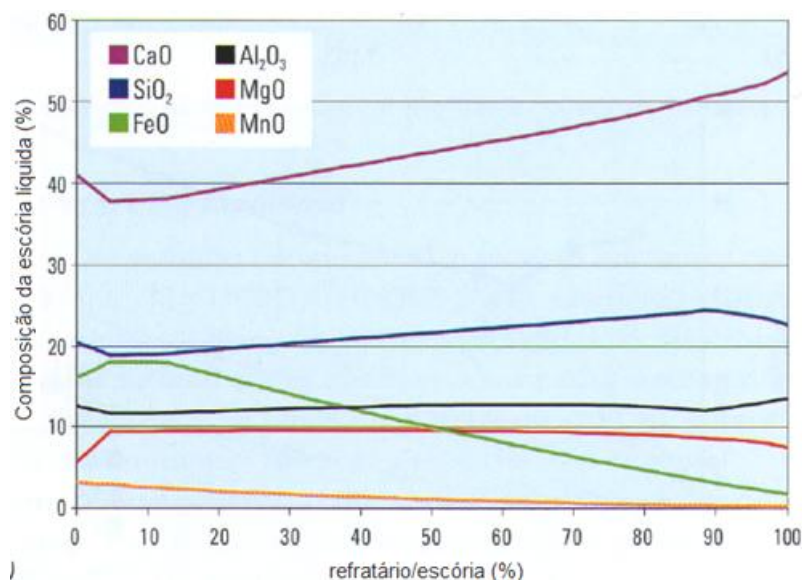


Figura 3.33 - Equilíbrio entre o revestimento refratário e a escória líquida (REITER *et al.*2008)

Os resultados da figura 3.33 sugerem a ocorrência do mecanismo citado por ZHANG *et al.*(2000). O MgO inicial contido na escória, aumenta até alcançar seu limite de solubilidade, devido à dissolução do refratário. Com o aumento da razão de refratário/escória, o líquido se torna mais rico em CaO e SiO₂, por causa da dissolução do C₂S contido na matriz do revestimento. Ao mesmo tempo, o MnO e FeO são consumidos para compor a magnésio-wustita, cuja formação aumenta com o aumento da razão refratário/escória. Deve-se ressaltar que o máximo de FeO na magnésio-wustita é 21,7%, enquanto que o máximo de MnO é 4,8%, explicando a inclinação mais acentuada da curva do FeO em relação à curva de MnO.

REITER *et al.*(2008) confirmaram por seus estudos que as escórias próximas da saturação, C e B, apresentam os menores desgastes, conforme pode se observar na figura 3.34. O mesmo perfil da curva de desgaste, validada com resultados experimentais e industriais, foi apresentada por ÁVILA *et al.*(2009).

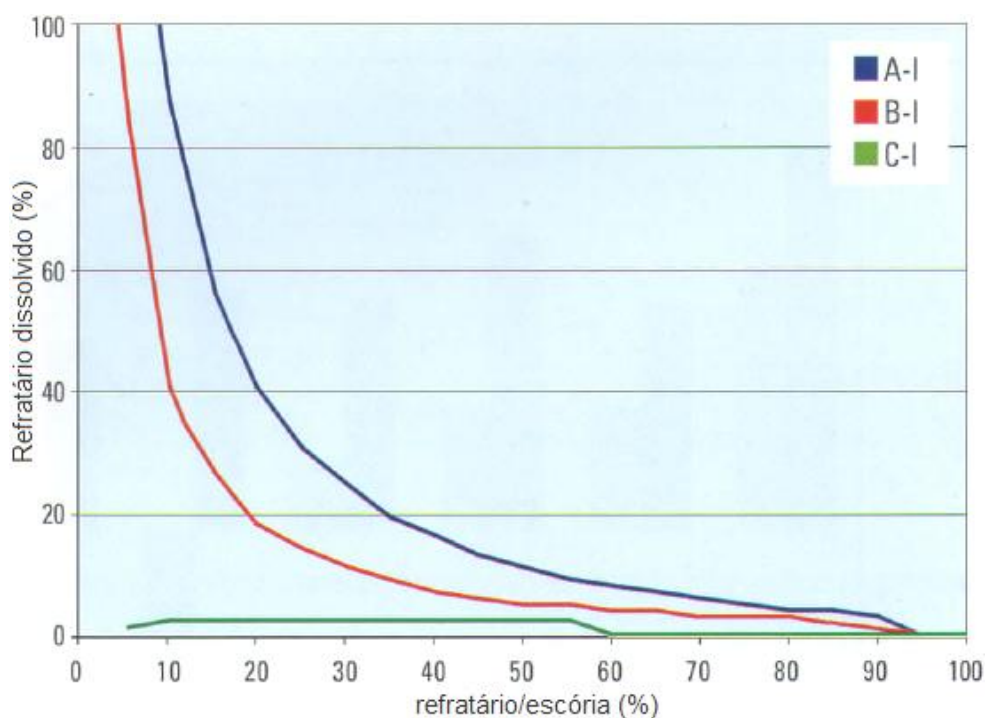


Figura 3.34 - Quantidade de refratário dissolvido em diferentes escórias (REITER *et al.*2008)

3.7. Representação Termodinâmica de Escórias

Durante muito tempo os estudiosos e pesquisadores se utilizaram de ábacos e diagramas para determinar as fases e as composições de equilíbrio em diferentes temperaturas, bem como a temperatura *liquidus* de determinada composição de escória. Com o advento dos computadores modernos, modelos mais complexos puderam ser desenvolvidos e utilizados na solução de problemas termodinâmicos ligados ao equilíbrio de óxidos. Entretanto, a construção destes modelos somente foi possível devido aos diagramas de fases, essenciais para a otimização e validação destes modelos. Esta característica dá aos modelos a denominação de modelos semi-empíricos, devido à ausência de um modelo completamente teórico que dispensasse a utilização dos dados experimentais na sua construção. Assim, várias discordâncias com os dados experimentais têm sido verificadas, estimulando a criação de novos modelos ou sua reavaliação. Alguns diagramas de fases também têm sido reavaliados através de equipamentos mais precisos e modernos, porém grande parte deles continua sendo utilizada e consultada no esclarecimento de dúvidas e, portanto, não devem ser esquecidos.

3.7.1. Diagramas de fases e diagramas ISD

Os diagramas de fases foram construídos a partir de experimentos realizados em laboratórios, cujas misturas conhecidas de reagentes, neste caso óxidos, são submetidas a uma temperatura e atmosfera controlada em um ambiente de agitação por tempos prolongados. Dessa maneira, uma amostra é coletada e rapidamente resfriada a fim de preservar as fases existentes na temperatura de estudo. Posteriormente as amostras são analisadas em equipamentos, como espectrômetro e difração de raios X, dentre outros, com o objetivo de investigar o tipo de estrutura, temperatura de transformação e as fases existentes nas amostras. Assim, as informações obtidas com cada mistura em diferentes condições de temperatura e pressão são reunidas e combinadas em uma única figura, dando origem ao que conhecemos como diagramas de fases. A elaboração dos diagramas de fases trouxe luz à comunidade científica permitindo às indústrias a elucidação dos mecanismos e processos envolvidos na elaboração de escórias, como também, as reações químicas envolvidas no processo.

Uma compilação de diversos diagramas, em diferentes sistemas e condições, foi publicada pelo Comitê de Fundamentos Metalúrgicos do Instituto de Ferro e Aço da Alemanha (VDEh) com subsídio da Comunidade Europeia de Carbono e Aço (ECSC) e está disponível sob o título de SLAG ATLAS.

Os diagramas de isoestabilidade (ISD - *Iso stability diagram*) foram inicialmente introduzidos e difundidos por PRETORIUS(1998), que utilizou os diagramas de fase quaternários do sistema CaO-FeO-MgO-SiO₂ para construção dos diagramas ISD. Os diagramas de fases quaternários deste sistema foram elaborados por TRÖMEL *et al.*(1969), *apud* VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE(1995), que primeiramente combinaram os diagramas de fases ternários dos sistemas CaO-FeO-MgO, CaO-FeO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂ e FeO-MgO-SiO₂, para construção da superfície de *liquidus* no espaço, em equilíbrio com os primeiros cristais precipitados destes sistemas, conforme mostra a figura 3.35.

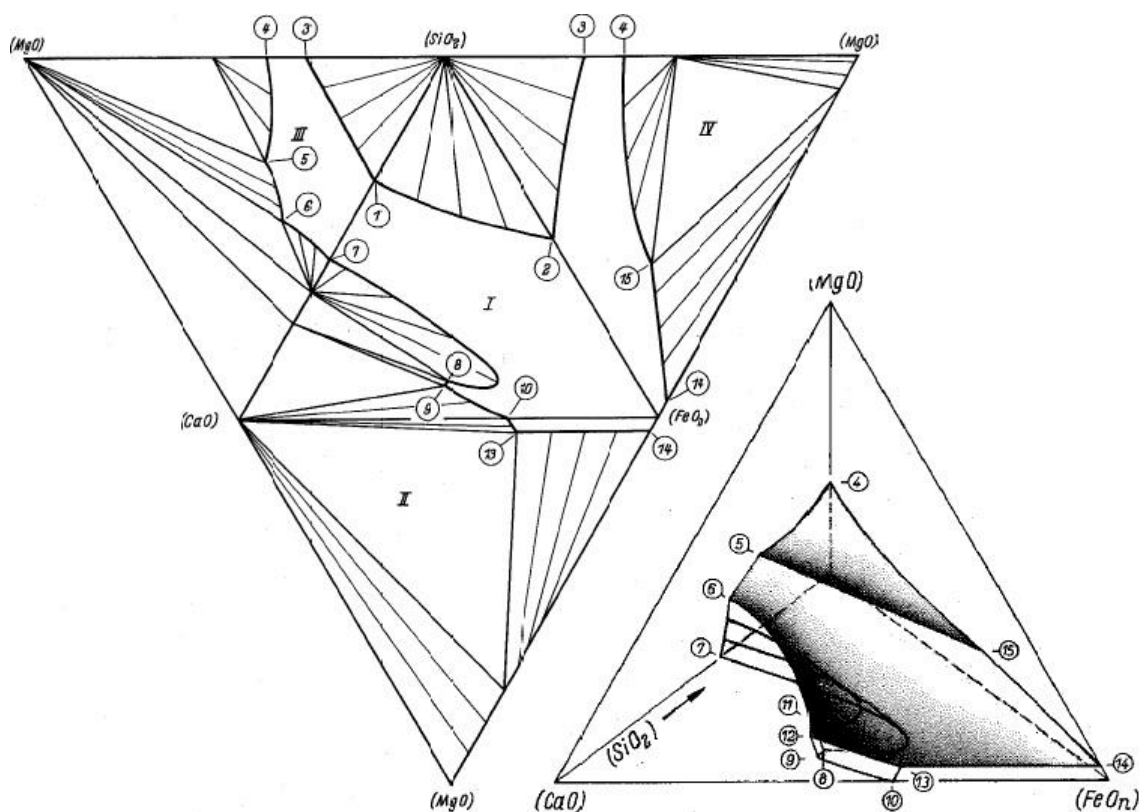


Figura 3.35 - Combinação dos diagramas de fases cartesianos para a construção da superfície *liquidus* no espaço tridimensional (TRÔMEL *et al.* 1969)

Posteriormente, TRÔMEL *et al.* (1969) compilaram as projeções da superfície de *liquidus* de diferentes planos, com teores fixos de MgO, no diagrama ternário CaO-FeO-SiO₂ a fim de formar o diagrama quaternário CaO-FeO-MgO-SiO₂. Porém, a representação completa do diagrama para permitir a avaliação da saturação em C₂S (silicato de dicálcio) e a saturação em MgO, foi dividida em dois diagramas; um primeiro compreendendo as projeções da superfície *liquidus* com os primeiros traços de cristalização da magnésio-wustita (Fe,Mg)O e da olivina 2(Fe,Mg)SiO₄, conforme figura 3.36, e um segundo compreendendo a superfície *liquidus* com traços de precipitação do CaO, 2CaO.SiO₂ e 3CaO.SiO₂, figura 3.37.

A reta em vermelho na figura 3.36 determina os pontos de mesma basicidade, B₂, no diagrama de fases, em outras palavras, mesma razão entre CaO/SiO₂. As interseções desta reta com as diferentes isoterma de MgO definem a relação do FeO com o MgO para saturação da magnésio wustita na basicidade fixa B₂, dando origem à curva horizontal de MW do diagrama ISD. De maneira similar, construiu-se a curva de saturação do C₂S utilizando o diagrama de fases da figura 3.37.

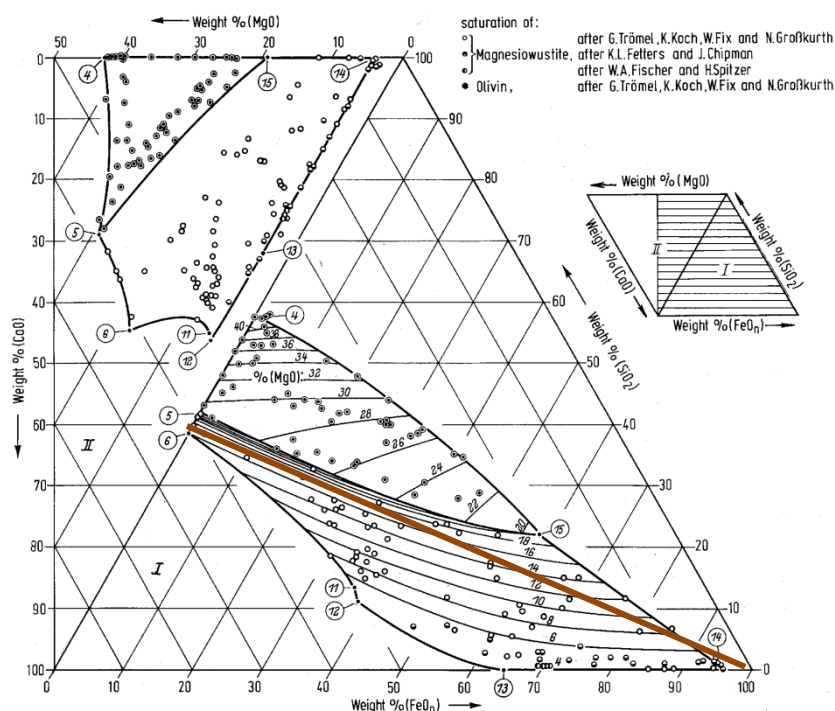


Figura 3.36 - Diagrama de fases do sistema CaO-FeO-MgO-SiO_2 , projeções paralelas da superfície *liquidus* com traços de olivina e magnésio wustita (TRÖMEL et al.1969)

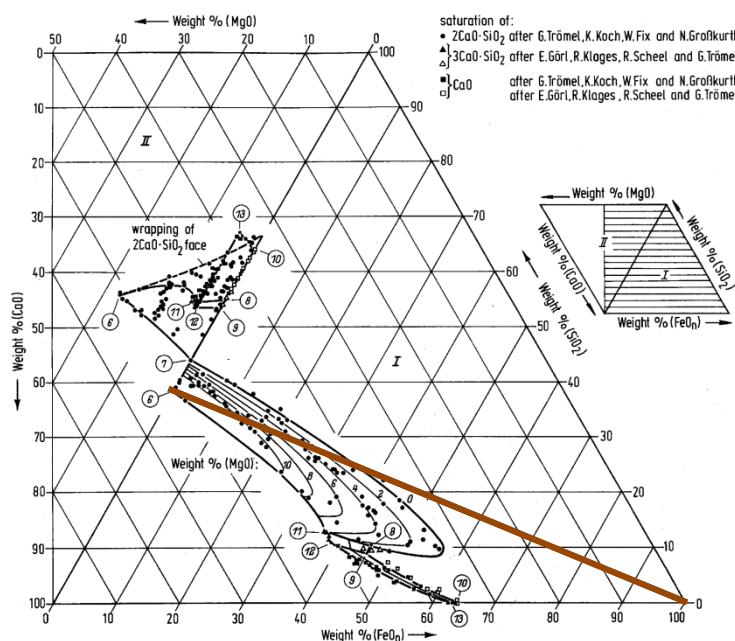


Figura 3.37 - Diagrama de fases do sistema CaO-FeO-MgO-SiO_2 , projeções da superfície *liquidus* com traços de C_2S , CaO , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (TRÖMEL et al.1969)

Como se pode constatar, os diagramas ISD são uma releitura dos diagramas de fases, ou seja, uma forma alternativa de obter o mesmo dado, porém simplificado pela omissão de algumas informações do diagrama de fases, bem como o destaque de

outras. Contudo, algumas diferenças têm sido observadas entre as curvas obtidas por Pretorius e outros autores, fruto de erros ou simplificação na leitura do diagrama original. Recomenda-se na dúvida consultar os diagramas de fases, que dentre outras informações, permitem determinar a temperatura *liquidus* de uma determinada composição, saturação e etc.

A temperatura *liquidus* de uma escória pode ser obtida diretamente pela leitura da isoterma que toca ou se aproxima do ponto, definido pela composição da escória que se deseja estudar no diagrama de fases. No caso em que ponto da composição da escória não tocar uma isoterma em específico, pode-se recorrer à interpolação entre as duas isotermas mais próximas que cercam o ponto. Todavia este procedimento será limitado pelo número de componentes do diagrama de fases. Assim, para possibilitar a avaliação em sistemas multicomponentes, um procedimento similar àquele adotado por TRÖMEL *et al.*(1969), foi proposto por GROENNER(1996), porém neste caso, a temperatura *liquidus* da escória é definida inicialmente pela sua basicidade no diagrama (CaO-SiO₂) e posteriormente afetada pelo teor de cada óxido adicional (FeO, MgO, Al₂O₃, CaF₂, P₂O₅), cuja dimensão do efeito é dada pela diferença entre a temperatura *liquidus* inicial, em função da basicidade, menos a temperatura *liquidus* aferida pela composição ternária da escória. Desta maneira, as diferenças obtidas em função de diferentes teores dos óxidos adicionais foram reunidas em uma forma de ábaco para cada basicidade de interesse. Este tipo de procedimento é similar ao formalismo de Wagner, comumente aplicado no cálculo de atividades de ligas ferrosas. No entanto, os coeficientes para o presente caso não são constantes, justificando a obtenção deste através de tabelas. Este procedimento permite a construção de superfícies *liquidus* quando considerado até quatro componentes em diferentes basicidades e interpolando os valores entre os intervalos na tabela. Na literatura é possível encontrar a aplicação similar para o cálculo de energia livre de misturas contendo multicomponentes, onde os termos de excesso, que estão incluídos na energia livre total do sistema, são representados por polinômios em função da composição ao invés de dados em tabelas. Todavia, a aplicação deste procedimento na determinação da temperatura *liquidus* é inédita e por motivos de segredo industrial a exposição da base de dados ou tabela não foi possível neste texto.

3.8. Modelamento de Escórias

Dentre os diversos campos de estudos da metalurgia, as escórias têm sido o maior desafio para a compreensão, modelagem e previsão de suas propriedades. Isto ocorre, pois a escória apresenta um comportamento complexo e aparentemente incoerente. O sistema CaO-SiO_2 , por exemplo, apresenta regiões de imiscibilidades, bem como compostos estáveis, dificultando a modelagem e previsão por modelos estruturais. Uma forma de contornar este problema é a modelagem através do cálculo da energia livre em função da contribuição molar de cada componente envolvido, mas a interação entre as diferentes espécies possíveis em certos intervalos de composição exige a introdução de energias de excesso tornando o modelo mais complexo. O comportamento contraditório, neste caso, está na imiscibilidade entre dois líquidos normalmente associada a desvios positivos da idealidade, o que a primeira vista, não é consistente com a formação de compostos, cujos desvios são altamente negativos. A figura 3.38 mostra um caso típico desta ocorrência, onde a entalpia molar de mistura, ΔH , apresenta uma curva em forma de V, enquanto que a entropia molar de mistura, ΔS , apresenta uma curva em forma de M. Embora, a energia livre de mistura deste sistema seja negativa para todas as composições, pontos de inflexão podem surgir na curva de energia livre em função da fração molar do sistema em questão, originando pontos espinoideais com subsequente decomposição, dando origem a dois líquidos. Segundo SAUNDERS e MIODOWNIC(1998), o uso de modelos simples neste caso não é capaz de representar os pontos de inflexões, pois mesmo que representado por polinômios de alto grau seria necessário um grande número de coeficientes para aproximar das pequenas variações nas regiões críticas da curva de entropia. Ainda, o número extenso de sistemas e extensão destes para sistemas multicomponentes não seria capaz de reproduzir o efeito das interações entre os diferentes componentes presentes. Embora os modelos baseados em energia livre obtivessem sucesso na modelagem de escórias, ainda hoje os modelos estruturais são utilizados para elucidar o comportamento e propriedades das escórias.

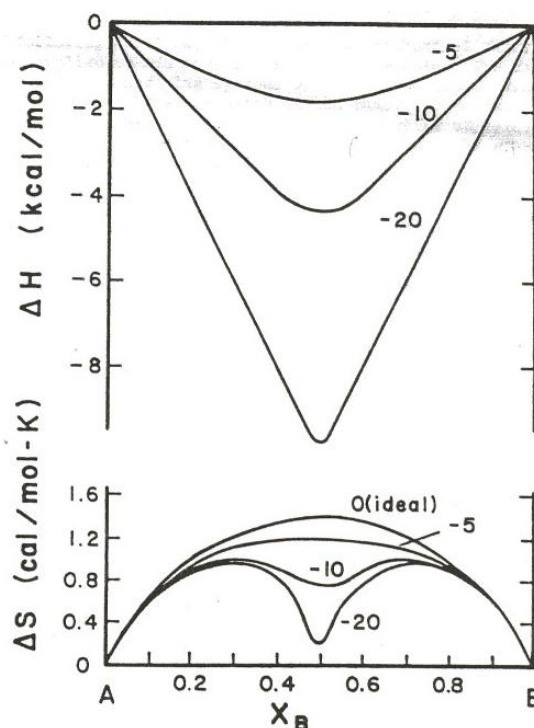


Figura 3.38 - Entalpia e entropia molar de mistura para o sistema A-B calculado a 1000°C, apresentando ordenação em $X_A=X_B=0.5$ (PELTON, 1984; 1997)

3.8.1. Modelos iônicos e estruturais de escórias

Os primeiros modelos de escória buscaram a elucidação sobre o comportamento e propriedade desta através de estudos da geologia sobre estruturas de magmas e minerais, cuja difração de raios-X revelou que a maioria dos óxidos, sais e silicatos, consistem de íons situados em uma rede bem definida. Até então, não havia nenhuma evidência de que estas estruturas permanecessem no estado líquido. Baseados nisso, dois modelos estruturais foram inicialmente propostos, molecular e iônico. O modelo molecular descreve as escórias como sendo formadas pelo equilíbrio entre óxidos livres (CaO , SiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , FeO) e agregados moleculares do tipo silicatos (MO.SiO_2) e espinélios ($\text{MO.X}_2\text{O}_3$), cujas quantidades são fornecidas em função de constantes de dissociação, onde, M e X representam elementos diferentes pertencentes à classe dos metais. No entanto, este modelo caiu em desuso devido ao grande número de espécies envolvidas e constantes de dissociação. Além disso, SAUERWALD(1923), *apud* GASKEL(2000), comprovou a existência de íons no estado líquido via eletrólise de escórias líquidas a base de ferro e silicatos. Igualmente, FARUP(1924), *apud* GASKEL(2000), mostraram que o mecanismo de condução elétrica nas escórias é predominantemente iônico e apenas escórias com teores de

FeO ou MnO superiores a 70% apresentavam condução eletrônica significativa (i. e. condução pela transferência de elétrons entre as moléculas) como ocorre no caso de agregados moleculares. Dessa forma, estas descobertas terminaram de derrubar a teoria molecular, dando luz ao surgimento da teoria iônica das escórias.

A primeira aplicação da teoria iônica de dissociação eletrolítica em escórias metalúrgicas foi feita em 1938 por Herasymenko, que estipulou que as escórias são constituídas de uma mistura de cátions (Ca^{+2} , Fe^{2+} , etc.) e ânions (O^{-2} , F^{-2} , S^{-2} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-}).

BOCKRIS(1954) *apud* GASKELL(1997), sugeriu que apenas dois tipos de estruturas seriam consistentes com o comportamento da viscosidade de escórias em função da temperatura, para sistemas líquidos, binários e à base de silicatos. Neste caso, a estrutura do ortosilicato SiO_4^{4-} , ocorre na composição $2\text{MO}.\text{SiO}_2$, e a forma de piro-silicato, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, originada a partir da policondensação de dois ortosilicatos, ocorre na composição $3\text{MO}.2\text{SiO}_2$. Adições posteriores de sílica causam uma polimerização contínua, onde uma cadeia é estabelecida por ligações iônicas, as quais são a causa do regime de escoamento viscoso. Porém, segundo este modelo, o comprimento destas cadeias tenderia ao infinito na composição do meta-silicato, $\text{MO}.\text{SiO}_2$. Contudo, medidas da energia de ativação para escoamentos viscosos, na composição do meta-silicato, não foram coerentes com a formação de cadeias infinitas. Dessa forma, Bockris propôs a formação de novas estruturas, o trímero cíclico, $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-})$, figura 3.39(a) ou tetrâmero cíclico $(\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-})$, figura 3.39(b), ambos em acordo com a estequiometria e eletronegatividades das escórias a base de sílica. Segundo GASKELL(1997), estas duas últimas espécies ocorrem na wollastonita e porifilita, respectivamente. Estas estruturas, bem como as demais estruturas existentes em silicatos, podem ser visualizadas na figura 3.39. Este modelo ficou conhecido como modelo iônico discreto.

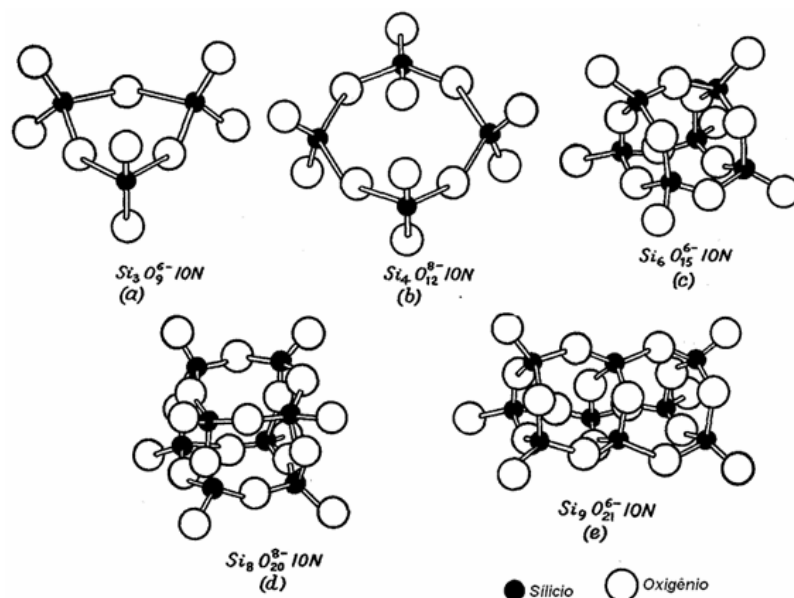


Figura 3.39 - Ânions complexos em escórias a base de silicatos. (WARD,1962)

ZACHARIASEN(1932) e WARREN(1934), *apud* MILLS(1995) e TURKDOGAN(1983) provaram a existência da sílica tetraédrica (SiO_4^{4-}) interconectada sob a forma de rede tridimensional através de estudos de difração de raios-X. Nesta forma tetraédrica(SiO_4^{4-}), o íon ortosilicato, apresenta um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, que por sua vez são compartilhados com outros átomos de silício presentes na rede, como mostra a figura 3.40.

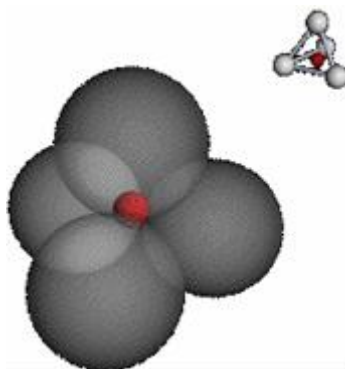


Figura 3.40 - Estrutura tetraédrica SiO_4^{4-} . (KLEIN, 1999)

Segundo WARD(1962), a consideração de que os ânions ortosilicato, SiO_4^{4-} , permanecem dessa forma em escórias líquidas a base de silicatos, é devida ao seu comportamento viscoso, de acordo com o modelo proposto por BROCKRIS(1954), *apud* GASKELL(1997).

O modelo polimérico aplicado a escórias, proposto por MASSON(1965) *apud* GASKELL(1997), considera que uma cadeia polimérica é formada por uma sequência de íons SiO_4^{4-} . Isto se deve às reações de policondensação dos íons SiO_4^{4-} que resulta em cadeias poliônicas lineares $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$... $\text{Si}_x\text{O}_{(3x+1)}^{(2x+2)-}$, onde cada reação produz um íon de oxigênio livre, O^{2-} , e a polimerização produz o equilíbrio representado pela equação 3.23 em sua forma geral:



O sucesso deste modelo foi indiscutível, pois permitiu quantificar o comportamento da estrutura em termos da atividade do óxido MO, no entanto ficou limitado a composições com frações molares de sílica inferiores a 0,3, pois acima desse valor as reações de cicloadição passam a determinar a estrutura da escória formando cadeias ramificadas.

A estrutura tetraédrica SiO_4^{4-} estabelece uma rede tridimensional, mostrada na figura 3.41(a). Na presença de óxidos metálicos, a rede de sílica tetraédrica é gradualmente quebrada para acomodar os cátions, conforme figura 3.41(b). Esta forma tetraédrica SiO_4^{4-} está conectada em cadeias ou anéis através de uma ligação de oxigênio. Os cátions de maior raio e baixa valência, como Na^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , tendem a quebrar estas ligações de oxigênio formando oxigênios não ligados, O^- , e oxigênios livre, O^{2-} .

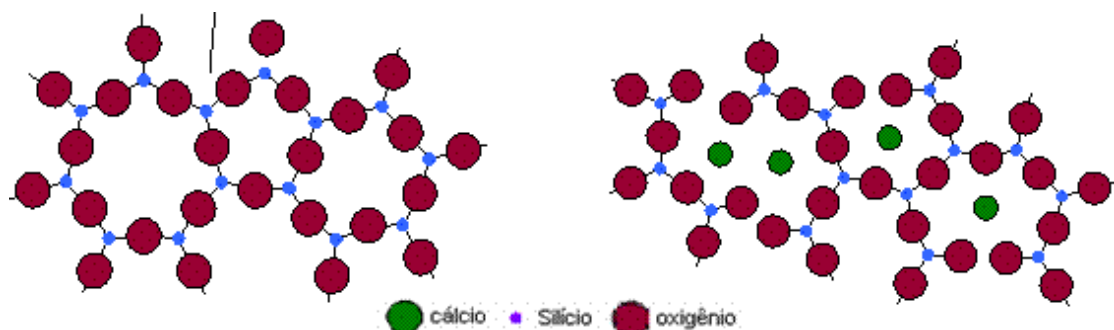
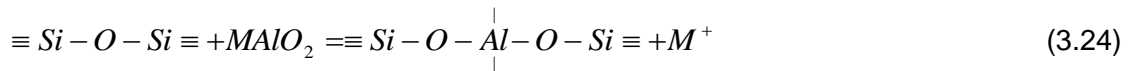


Figura 3.41 - Estrutura Sílica líquida: (a) rede sílica (b) rede com cátions. (GAYE, 2003)

Para o caso de escórias contendo alumina, segundo TURKDOGAN(1983), a alumina é caracterizada como um óxido anfótero, possuindo comportamento de óxido básico ou ácido dependendo do meio. Isto significa que a alumina pode tanto receber o oxigênio como doá-lo em função do ambiente onde se encontra. A adição de alumina

juntamente com um modificador de rede (cátions de grande raio atômico) na escória provoca a redução na viscosidade desta. Neste tipo de sistema, o cátion Al^{3+} tem número de coordenação 6. Sendo assim, a adição de alumina modifica a rede devido à penetração do alumínio na estrutura tetraédrica, formando um isomorfo com o silício, de acordo com a equação 3.24.



As escórias que contém P_2O_5 formam PO_4^{3-} , tetraédrico. Embora exista uma tendência a formar ligações P-O-Si, usualmente o pentóxido de fósforo, P_2O_5 , tende a formar íons fosfatos complexos, $P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$, resultando no aumento da polimerização da solução. Os ânions fosfato têm uma maior afinidade pelos cátions que os íons de silicato TURKDOGAN(1983).

3.8.2. Modelo de células

De acordo com SIQUEIRA(2005), a modelagem das escórias, segundo o modelo polimérico de MASSON *et al.*(1970), era limitado à formação de cadeias poli-iônicas lineares, frutos da policondensação dos monômeros SiO_4^{-4} , porém, para frações molares de sílica superiores a 0,5, as reações de cicloadições (formação de cadeias ramificadas) passavam a determinar a estrutura das escórias. No entanto, este tipo de ordenação não era contemplado no modelo de Masson. Este limite só pôde ser vencido com um cenário físico-químico ligeiramente distinto, onde os poli-íons ramificados e lineares são substituídos por células.

Em um sistema do tipo MO-SiO₂, uma célula assimétrica é dada pela ligação de um átomo de silício a um átomo de oxigênio ligado ao metal M, (M-O-Si), conforme representando esquematicamente na figura 3.42.

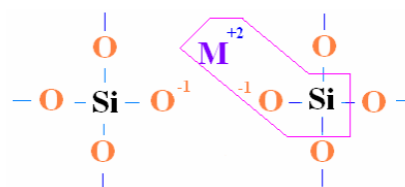


Figura 3.42 - Célula assimétrica M-O-Si (SIQUEIRA, 2005)

Uma célula simétrica é formada por um átomo de silício ligado a um átomo de oxigênio, que por sua vez está ligado a outro átomo de silício, conforme figura 3.43

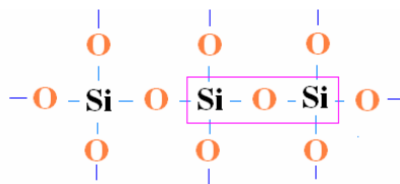


Figura 3.43 - Célula simétrica Si-O-Si (SIQUEIRA, 2005)

Este tipo de descrição fundamenta-se no conceito de pares de vizinhos próximos e mais próximos (*next-nearest neighbors*) introduzida por GUGGENHEIM(1952). Assim, uma rede onde diferentes átomos podem ocupar as diferentes células, dois átomos ocupando células vizinhas são denominados primeiros vizinhos ou vizinhos mais próximos, enquanto que as células (M-O-M), (Si-O-Si), e (Si-O-M) representariam pares de segundos vizinhos ou próximos vizinhos. A representação geral da célula seria definida pela presença de um ânion central, O, e dois cátions segundos vizinhos, (i-O-j). A estrutura da escória líquida é, então, representada através de duas sub-redes; uma sub-rede aniônica totalmente preenchida com íons de oxigênio e uma segunda catiônica ocupada por cátions ($C1^{v1+} \dots C_m^{vm+}$) em ordem decrescente de valência, tal como representa a expressão 3.25 na forma geral para multicomponentes. Nenhuma vacância é permitida em ambas as sub-redes.

$$(C1^{v1+}, C2^{v2+}, \dots, C_m^{vm+})_p (O^{2-})_q \quad (3.25)$$

Para uma mistura líquida de “ m ” óxidos, sendo estes enumerados de $i=1$ a m , onde x_i representa a fração molar do óxido $(M_i)_{ui}O_{vi}$. a estrutura é, então, reescrita em termos de células simétricas (i-O-i) e assimétricas (i-O-j), ordenadas na forma $R_{ij}, 2R_{ij}, \dots$

A distribuição espacial dos átomos e células é descrita segundo um modelo termodinâmico-estatístico de degenerescência (números de possibilidades de se organizar no espaço as partículas que compõem o sistema de interesse) proposto por GUGGENHEIM(1952). A equação 3.26 mostra a função partição que define o modo como as partículas se distribuem no espaço, em termos de probabilidade de se encontrar determinada configuração de partículas, sendo que cada configuração possui uma energia configuracional para se estabelecer.

$$\Gamma = q_o^{n_o} \prod_{x=1}^{\infty} (q_x)^{n_x} \Omega \exp\left(-\frac{n_o \Delta G_p^0}{kT}\right) \quad (3.26)$$

Onde, q_o e q_x representam funções de partição internas (apenas níveis energéticos eletrônicos e vibracionais são considerados), associadas especificamente à espécie O^{2-} . O símbolo Ω representa a expressão de degenerescência de Guggenheim, dada pelo número de possibilidades ou probabilidade de se organizar uma configuração específica. Neste modelo, poderia ser interpretada como a probabilidade de se encontrar uma determinada configuração, como por exemplo, a probabilidade de um átomo M1 se ligar a um oxigênio e outro átomo M1, formando uma célula simétrica, dentre as outras configurações possíveis com os demais elementos presentes. Nota-se claramente que a distribuição deve respeitar o balanço de massa dos sistemas, e em outras palavras a função partição precisa ser solucionada em conjunto com o balanço de massa, a fim de permitir distribuições espaciais possíveis e coerentes com o número de partículas existentes.

Os parâmetros de energia são definidos para formação de células assimétricas a partir de células simétricas, como mostra a equação 3.27, denotados por W_{ij} .

$$(i-O-i) + (j-O-j) = 2(i-O-J) \rightarrow 2W_{ij} \quad (3.27)$$

Segundo SIQUEIRA(2005), a natureza da ligação cátion-ânion central pode ser predominantemente covalente ou iônica. Este fato irá refletir diretamente na energia de formação da célula. Uma ligação predominantemente covalente apresentará energia de formação mais negativa, por ser mais estável. A energia de formação também pode ser afetada em detrimento da composição para alguns sistemas, como CaO-Al₂O₃, conforme relatou GAYE(1984). Nestes sistemas é possível aproximar a energia de formação com funções lineares, conforme mostra a equação 3.28.

$$W_{ij} = (W_{ij})_1 + (W_{ij})_2 x_i \quad (3.28)$$

Onde i é o cátion de maior carga.

A interação entre células similares, isto é célula simétrica com célula simétrica ou célula assimétrica com célula assimétrica, é negligenciada, uma vez que este termo está embutido em W_{ij} . Porém, a interação entre células diferentes é introduzida no modelo respeitando as regras de aditividade, como mostrado nas equações 3.29 e 3.30.

$$E_{jj-ii} = 2E_{ij-ii} \quad (3.29)$$

$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk} \quad (3.30)$$

No caso de interações fortes como as interações presentes nos sistemas $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ e $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ é necessário considerar a variação da energia dos parâmetros de interação com a composição (equação 3.31) para obter uma descrição satisfatória das propriedades termodinâmicas nas regiões de imiscibilidade do domínio ácido de silicatos ou na saturação de CaO no domínio básico.

$$E_{ij} = (E_{ij})_1 + (E_{ij})_2 x_i \quad (3.31)$$

O número de células R e a distribuição dos átomos na sub-rede que compõem a entropia configuracional são definidos segundo a teoria clássica do modelo quase-químico de Guggenheim, via maximização da função partição. A energia livre de mistura da escória líquida com referência aos óxidos líquidos puros é dada pela equação 3.32, onde os dois primeiros termos da equação 3.32 são a entropia configuracional e a entalpia de mistura regular é fornecida pelo último termo da expressão.

$$G_{mix} = 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \left[R_{ij} W_{ij} + R_{ii} \frac{v_j x_j}{D_i} E_{ij} \right] - RT \sum_{i=1}^{m-1} \frac{u_i}{v_i} \left[D_i \ln \left(\frac{D_i}{v_i x_i} \right) - D_{i+1} \ln \left(\frac{D_{i+1}}{v_i x_i} \right) \right] - RT \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left[R_{ij}^* \ln R_{ij}^* - R_{ij} \ln R_{ij} \right] \quad (3.32)$$

D_i é a soma de todos componentes óxidos e as frações de células dado pela expressão 3.33 e R_{ij}^* é a fração de células i-O-j para a distribuição aleatória do cátion em sua sub-rede, dado pela equação 3.34.

$$D_i = \sum_{k=i}^m v_k x_k \quad (3.33)$$

$$R_{ij}^* = (v_i v_j x_i x_j) / D_1 \quad (3.34)$$

R_{ij} satisfazem um sistema de $m(m+1)/2$ equações, dado $i=1$ até m , segundo as equações 3.35 e 3.36.

$$\sum_{j=1}^m R_{ij} = v_i x_i \quad (3.35)$$

$$R_{ii} R_{jj} - R_{ij}^2 / P_{ij}^2 = 0 \quad (j=i+1 \text{ até } m) \quad (3.36)$$

A equação 3.35 é originada do balanço de massa e a equação 3.36 é oriunda da maximização da função partição. Esta função quantifica a maior probabilidade de distribuição das células. O termo P_{ij} é dado pelas equações 3.37 e 3.38.

$$P_{ij} = \begin{cases} 1 \rightarrow se \rightarrow i = j \\ \exp(Q_i) \exp(Q_j) \exp(-W_{ij} / RT) \rightarrow se \rightarrow i \neq j \end{cases} \quad (3.37)$$

$$Q_i = \sum_{k=i+1}^m (v_k x_k / D_1) (E_{ik} / RT) \quad (3.38)$$

A entalpia e entropia de mistura dadas pelo lado direito das equações 3.39(3.39 e 3.40, respectivamente, são obtidas usando a equação de Gibbs-Helmholtz, lado esquerdo da equação 3.39.

$$H_{mix} = \frac{\partial \left(\frac{G_{mix}}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{[G_{mix}(T + \Delta T)/(T + \Delta T) - G_{mix}(T - \Delta T)/(T - \Delta T)]}{[1/(T + \Delta T) - 1/(T - \Delta T)]} \quad (3.39)$$

$$S_{mix} = \frac{(H_{mix} - G_{mix})}{T} \quad (3.40)$$

As atividades são obtidas derivando-se a energia livre de mistura com relação à composição, conforme mostra a equação 3.41.

$$RT \ln a_i = G_{mix} + \sum_{j=2}^m (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial G_{mix}}{\partial x_j} \quad (i=1 \text{ até } m) \quad (3.41)$$

Onde δ_{ij} representa o operador de KRONECKER, sendo $\delta_{ij}=1$ se $i=j$; e 0 se $i \neq j$. Para este cálculo, a derivada numérica da energia livre de mistura é obtida segundo a equação 3.42.

$$\frac{\partial G_{mix}}{\partial x_i} = \frac{[G_{mix}(x_k, x_i + \Delta x_j) - G_{mix}(x_k, x_j - \Delta x_j)]}{2\Delta x_j} \quad (3.42)$$

O conhecimento da função de Gibbs para um determinado sistema permite obter qualquer informação desejada sobre este sistema. Em particular, para as escórias, pode se obter a atividade de um determinado óxido, temperatura *liquidus*, composição do líquida da escória, quantidade de sólido e sua composição dentre outros.

GAYE(1984) conseguiu uma boa aproximação para sistemas contendo múltiplos componentes ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-MnO}$), no entanto admitiu ter alterado os valores de energia de formação dos óxidos para os sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ a fim de obter um melhor ajuste das curvas. Ainda sim, a aproximação na região rica em SiO_2 não foi satisfatória. A razão deste problema pode ser devido à consideração da interação entre o par de células ou mesmo pela energia de formação de células serem representadas por uma relação linear. Recentemente a CSIRO introduziu no modelo um terceiro parâmetro de interação para os sistemas contendo alumina, obtendo resultados significativamente melhores do que os resultados do GAYE(1984). O sucesso deste modelo foi tão grande, que atualmente está presente em softwares de termodinâmica como o THERMOCALC e CEQCSI. Outros modelos, como o quase químico modificado também estão disponíveis em softwares como o FACTSAGE, baseados nos mesmos fundamentos de pares vizinhos, porém, neste caso as interações entre células não são consideradas explicitamente no modelo, mas sim de maneira indireta mediante a construção polinomial para a entalpia de mistura.

4. METODOLOGIA

O procedimento adotado no presente estudo foi dividido em três fases, cada uma contendo um conjunto de atividades, conforme listado abaixo:

- Levantamento e coleta de dados do processo atual, bem como, o tratamento dos dados para avaliação e análise primária, visando entender as necessidades de cada usina e suas limitações no que tange ao processo de espumação;
- Desenvolvimento do balanço de massa acoplado a modelos termodinâmicos para o cálculo da carga de fundentes e elaboração de proposta pra teste;
- Execução dos testes da nova proposta de fundentes com a aplicação do material espumante rico em MgO e avaliação dos resultados obtidos.

A descrição detalhada de cada atividade referente às fases do estudo, mencionadas acima, é feita nas seções seguintes deste capítulo.

4.1. Levantamento e Análise Preliminar dos Dados

Nesta etapa foram levantadas as condições do processo de seis diferentes aciarias testadas. Inicialmente um levantamento dos equipamentos disponíveis e capacidades foi realizado para melhor definição do produto a ser testado. Foram também obtidas amostras de escórias de diferentes etapas e finais de processo para análise via espectroscopia de difração de raios-X.

O fenômeno de difração de raios-X ocorre através de um feixe paralelo de radiação que ao passar por uma fenda sofre mudança na direção de sua onda por centros de espalhamentos, cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento da onda. Como cada elemento possui um padrão único de difração de raios-X é possível fazer a identificação e quantificação deste. Posteriormente, um algoritmo se encarrega da conversão do elemento em óxido. Desta maneira, é possível obter a composição química da escória analisada.

Os seguintes cuidados foram tomados na coleta dos dados:

- Obtenção de dados de uma mesma campanha do forno, compreendidos em uma mesma estação do ano e próximo ao período dos testes;
- Eliminação das informações de corridas que sofreram alguma anormalidade de processo, como por exemplo, paradas prolongadas durante a corrida por motivos de manutenção ou mau funcionamento do equipamento. Também foram desconsideradas todas as primeiras corridas de retomada do forno, após procedimento de reparo ou projeção preventiva.

Este procedimento elimina a possibilidade da contaminação das informações por motivos externos, como mudanças climáticas e anomalias que possam ter ocorrido devido aos equipamentos ou processo e que podem afetar não só o consumo de energia, refratário e tempo, mas também o grau de oxidação da escória, perdas térmicas e temperatura do aço, dentre outros.

As informações de processo coletadas consistem basicamente na composição da carga de fundentes e suas quantidades, além da temperatura medida do aço, obtida no mesmo momento em que a amostra de escória é retirada. As informações de cada corrida foram reunidas em tabela junto às suas respectivas análises químicas de escórias. Dessa forma, os dados foram submetidos a uma análise preliminar.

Os dados coletados foram pré-avaliados de acordo com uma descrição estatística para avaliar a dispersão do processo e se o mesmo é capaz. Entende-se como processo capaz, aquele que apresenta na sua dispersão valores dentro dos limites, máximo *outlier* ($\bar{x}+3\sigma$) e mínimo *outlier* ($\bar{x}-3\sigma$). Assim, toda corrida que apresentasse dados fora deste intervalo foi descartada. Obviamente, este procedimento visa garantir que informações discrepantes não contaminem o estudo, garantindo ao mesmo 99% de confiabilidade.

4.2. Parâmetros de Avaliação das Escórias

Uma vez que as informações foram tratadas, as escórias são pré-avaliadas através de modelos termodinâmicos, cujo objetivo é entender o grau de agressividade e fluidez da escória atual, além de fornecer uma premissa da propensão de uma escória a espumar. Como parâmetros de análise da agressividade, fluidez e propensão a espumação foram definidos o ΔMgO , diferença entre o MgO contido na escória e o limite de solubilidade deste óxido, e o parâmetro ΔT , diferença entre a temperatura *liquidus* da escória e a temperatura do aço.

A utilização do ΔMgO como parâmetro para medida da agressividade da escória é fundada nos resultados de REITER *et al.*(2008), apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho. Além disso, este parâmetro mostra a distância entre o MgO contido na escória e a quantidade deste óxido, necessária para saturar a escória. Sendo assim, este parâmetro determina a posição da escória em relação à curva de saturação de magnésio-wustita dos diagramas ISD e de fases. Logo, escórias com $\Delta\text{MgO}=0$ ou ligeiramente superior, indicam escórias saturadas, dentro da região propícia a espumar nos diagramas ISD. Por outro lado, valores negativos de ΔMgO apresentam escórias na região líquida e propícias a dissolver o MgO do refratário. Embora, o ΔMgO possa indicar o grau de agressividade e fluidez da escória, a sua utilização isolada pode levar a erros, pois uma escória dita líquida por apresentar um ΔMgO negativo, pode conter outros óxidos em suspensão, logo a saturação desta escória com MgO levaria a uma escória com elevada quantidade de sólidos e, portanto ineficiente para espumar. Sendo assim, um parâmetro adicional, ΔT , é introduzido para garantir que a escória não contenha uma terceira fase sólida em suspensão. Deve-se ressaltar que apenas um ponto de composição com duas fases em suspensão será permitido neste estudo, ponto de dupla saturação em C_2S e MgO, sendo a soma total de ambos os sólidos inferior a 10% da fração de líquido, avaliada segundo o parâmetro ΔT . O parâmetro ΔT é uma forma indireta de avaliar a viscosidade, conforme pode ser observado na figura 4.1, a variação na temperatura altera a relação entre sólido e líquido.

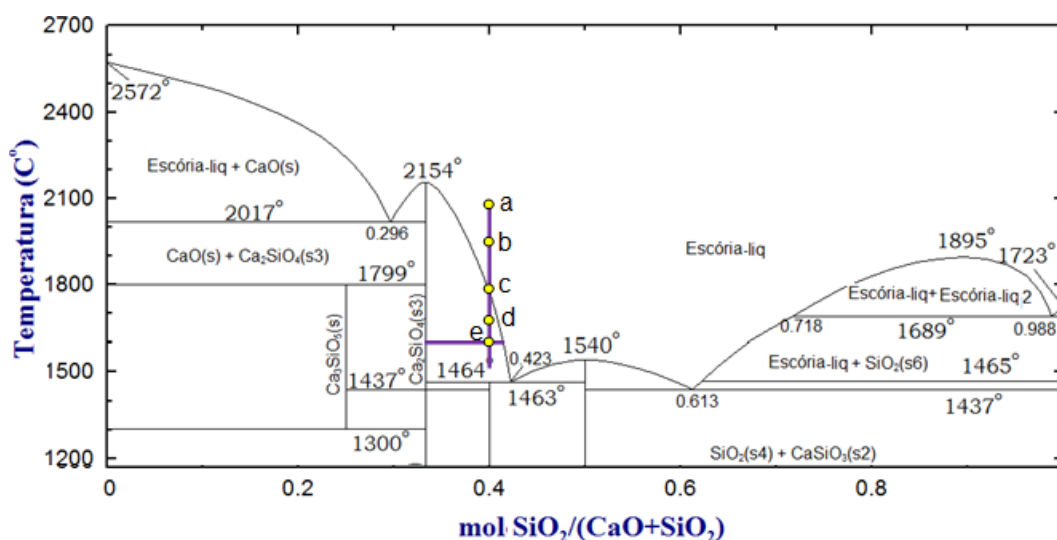


Figura 4.1 - Efeito da temperatura na razão líquido/sólido da escória.

A figura 4.1 mostra que uma escória de mesma composição tem a quantidade de líquido alterada em função da variação da temperatura à qual é submetida. Sendo assim, partindo-se do ponto “a”, cuja temperatura é 2100°C, até o ponto “b” com temperatura 2000°C, a escória está completamente líquida. No ponto “c” a escória apresenta os primeiros traços de cristalização do C_2S em 1800°C, aumentando a quantidade deste precipitado à medida que a temperatura abaixa, alcançando 1700°C correspondente ao ponto “d”, até a temperatura 1600°C dada pelo ponto “e”, cuja quantidade de sólidos é superior à do ponto “d” anterior.

Conforme mostrado na revisão bibliográfica deste texto, a quantidade de sólidos altera sensivelmente a viscosidade da escória. Desta maneira, o parâmetro ΔT é uma forma indireta de avaliar a viscosidade efetiva, porém, quantitativa ao permitir a atribuição de valores para escórias de diferentes composições, permitindo assim, distinguir escórias propícias a espumar daquelas não espumantes. Como no caso do ΔMgO , o parâmetro ΔT nulo representa a temperatura *liquidus* da escória cujo ponto de composição toca a isoterma de valor igual à temperatura do aço, em outras palavras, escória com a mesma temperatura *liquidus* que a temperatura do aço. Neste ponto a escória mostra o princípio da precipitação de um sólido qualquer, equivalente ao ponto “c” da figura 4.1. Por outro lado, valores positivos mostram escórias com certa quantidade de sólidos, aproximadamente proporcional à distância deste valor ao zero da escala. Valores negativos por sua vez, indicam escórias líquidas. Para a avaliação deste valor é considerado que a escória está em equilíbrio térmico com o aço. Esta aproximação não é correta devido à dinâmica do forno elétrico. Esta consideração afeta o intervalo

ΔT , ocasionando valores inferiores ao real, pois durante o processo com arco ligado, a escória encontra-se com temperatura superior à do aço. O contrário pode ocorrer quando o arco elétrico está desligado. Além disso, a escória e, conseqüentemente, o aço podem apresentar temperaturas diferentes dependendo da região de amostragem. Entretanto, esta consideração se faz necessária, pois não é feita a medida de temperatura da escória e a dinâmica do processo não permite estabelecer a homogeneidade no forno. Outro fator inerente à amostragem e responsável por algumas diferenças é a retirada da amostra de escória através da imersão de um vergalhão frio, comumente praticada nas aciarias. Neste caso, somente a escória líquida irá se aderir no vergalhão, ocasionando na exclusão de algum sólido em suspensão que possa existir durante a amostragem. Assim, a análise química contemplará somente a composição da escória líquida, descartando os sólidos. A fim de contornar este problema, recomenda-se a amostragem da escória via a utilização de uma concha ou colher, para capturar tanto o sólido quanto o líquido da escória.

4.3. Ferramentas e Materiais

Diversos foram os recursos utilizados para a avaliação termoquímica das escórias, dentre eles estão:

- Diagramas de fases dos sistemas CaO-FeO-MgO-SiO₂, CaO-FeO-MgO, CaO-FeO-SiO₂, diagramas ISD em diferentes basicidades, desenvolvidos por PRETORIUS(1998) e também para basicidades inferiores a 1.2 segundo LUZ *et al.*(2010);
- Modelo Optimizer, pacote de aplicativos, não comercial, desenvolvido na Magnesita em VB e VBA. Das funções disponíveis utilizadas constam a Temperatura *liquidus*, calculada segundo a metodologia de GROENNER(1996), e a saturação em MgO, dada pela representação matemática do diagrama de fase elaborado por TRÖMEL *et al.*(1969);
- Software Thermo-Calc 5, aplicativo comercial baseado no modelo de células contendo a base de dados para escórias, SLAG2;
- Software FMB 3 (*Foamy Mass Balance*), desenvolvido em conjunto com o PTG (*Process Technology Group*, Magnesita York) e centro de pesquisa da Magnesita, Contagem.

Estas ferramentas possibilitam o cálculo das propriedades das escórias e das fases presentes para uma determinada temperatura e composição. A escolha de qual ferramenta utilizar no estudo dependeu da informação desejada. Para os diagramas utilizados, abordagem cuidadosa foi estabelecida na escolha do sistema mais adequado às escórias de interesse, haja vista a importância desta etapa na precisão dos resultados.

Além dos modelos, foram utilizados produtos espumantes, onde a opção do tipo de produto foi definida em função das condições particulares de cada planta, como; disponibilidade de equipamento, exposição à hidratação, disposição para substituição de carbono, grau de oxidação, dentre outros. A tabela IV.1 mostra os produtos aplicados por usinas e suas composições aproximadas.

Tabela IV.1 - Produtos para condicionamento de escória vs utilização por usina.

Produto	Formato	C	MgO	Usina testada
Slag Optimizer EAF	pó	70%	30%	A, F
INJECTMIX	pó	10%	85%	B
Slag Optimizer ME	briquete	5%	95%	C, D, E

Cada um desses produtos pode ser visualizado na figura 4.2 sob suas respectivas formas. Do lado esquerdo para o direito, o Slag Optimizer ME espumando em uma escória, assim como no canto direito superior empilhado. No canto inferior direito os produtos em pó, Injectmix e Slag Optimizer EAF. Contudo, devido à semelhança entre estes dois últimos, não é possível a distinção visual entre eles.



Figura 4.2 - Produtos para saturação e espumação da escória.

4.4. Desenvolvimento do Modelo

De posse das informações como análises químicas das escórias, temperatura e adições de um número considerável de corridas, foi desenvolvido um balanço de massa em planilha *Excel*, que acoplado ao pacote de aplicativos Optimizer. Desta maneira, para cada usina foi estipulada a condição ideal para uma boa espumação a ser detalhada nesta seção.

O Optimizer é um pacote de aplicativos desenvolvidos em linguagem de programação VB (*Visual Basic*) e VBA (*Visual Basic for Applications*) internamente pelo CPqD (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita) em Contagem-MG. Este pacote disponibiliza algumas funções termodinâmicas como temperatura *liquidus*, saturação em MgO, atividade de óxidos, dentre outras. Ainda faz parte do conjunto deste software um algoritmo de *solver* que recorre ao método *solver* iterativo para atendimento de uma matriz de restrições na busca da otimização (maximização, minimização ou alvo) neste caso por exemplo, minimização do custo de adições de cada linha da matriz de corridas em função dos requisitos, como saturação, viscosidade, teor de impurezas do aço, etc. Como restrição também podem ser definidas as faixas de basicidades, nível de saturação, diferença de temperatura, partições de fósforo e enxofre, residuais mínimos, etc. A grande vantagem deste método está na versatilidade e acoplamento ao balanço de massa e a solução de um grande número de equações independentes. De maneira similar ao *solver* do Excel, é possível encontrar a receita de adições menos onerosa capaz de atender a todas as especificações e ou restrições, porém com o diferencial da solução matricial. A imagem de uma das telas do aplicativo pode ser visualizada na figura 4.3.

O balanço de massa é extremamente funcional para aferir a quantidade e composição da escória remanescente no forno da corrida anterior, bem como as quantidades retiradas do refratário em função da condição da escória atual. Uma vez conhecidos estes valores, desconta-se da escória a contribuição do refratário, considerando os efeitos da quantidade e composição da escória remanescente. Desta maneira, inicia-se o processo de definição dos novos parâmetros que se deseja trabalhar na otimização.

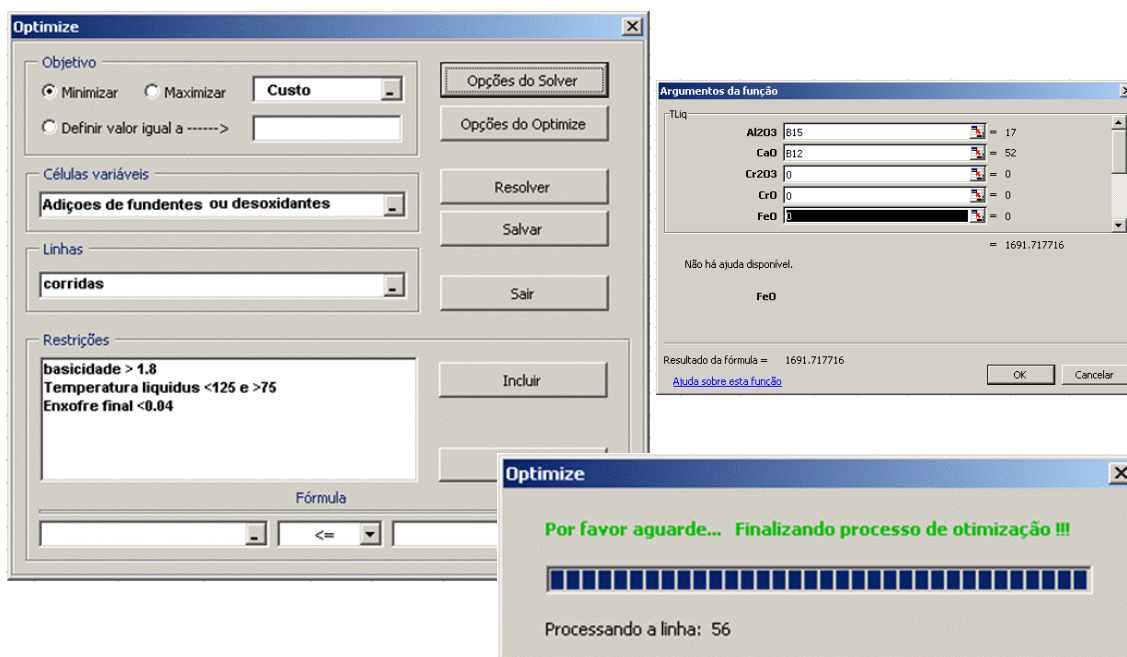


Figura 4.3 - Tela demonstrativa do aplicativo Optimizer

Para fechamento das análises e conclusões, uma abordagem estatística foi introduzida para garantir a confiabilidade desejada ao estudo, cujo resultado é a receita média de adições obtidas via otimização.

Para análises mais pontuais e de acompanhamento *on-line*, foi utilizado o *software* interno FMB 3 (Foamy Mass Balance) construído em parceria entre o CPqD (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento) da Magnesita em Contagem-MG, com o PTG (Process Technology Group) da Magnesita situado em YORK /EUA. Esse *software* em particular permite o cálculo de fundentes durante a corrida, através das informações de cargas e do balanço de massa. O programa se baseia no balanço de massa e nos diagramas ISD de PETRORIUS(1998), para cálculo da saturação. Uma das telas desse programa bem como a janela do banco de dados pode ser visualizada na figura 4.4.

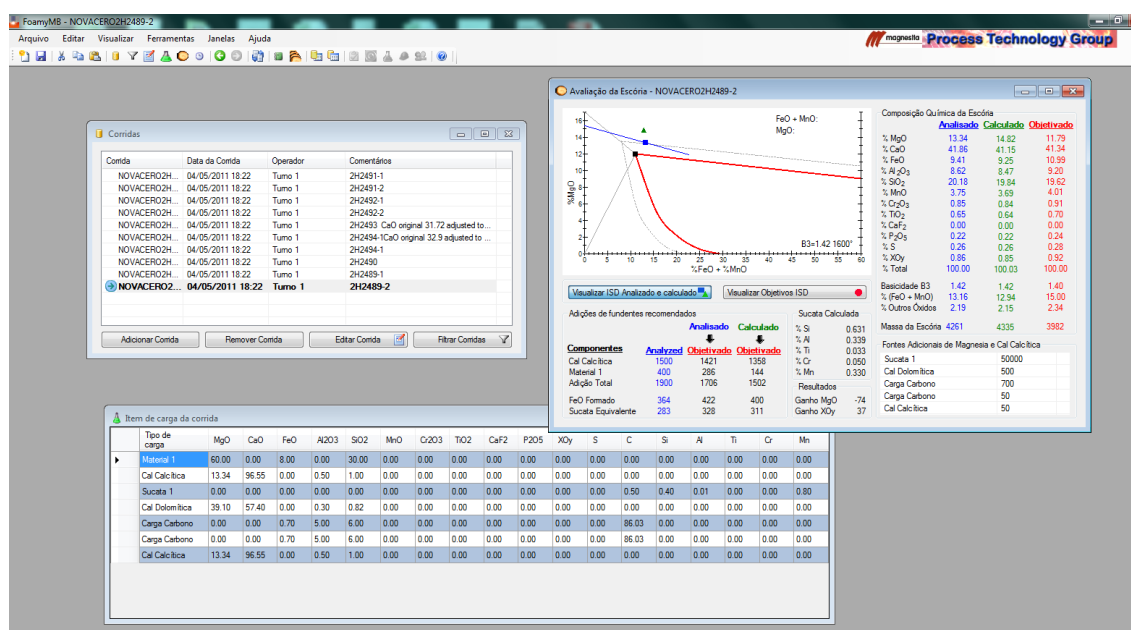


Figura 4.4 - Tela demonstrativa do software FMB 3.

No caso das aciarias de pequeno porte tomou-se o devido cuidado de manter as escórias a uma distância mínima da saturação em MgO. Isto foi necessário para evitar a tendência de formação de cascão e redução do volume útil do forno, uma vez que estes tendem a perder temperatura mais rapidamente, se comparados a fornos maiores, ocasionando o aumento da viscosidade da escória e facilitando a aderência desta no revestimento. Dessa forma os parâmetros delta T e delta de MgO foram estipulados em um valor de -150 a -50, e -2 a 0, respectivamente, para manter a escória com uma viscosidade relativamente baixa no momento que o arco é desligado.

Para as aciarias de porte médio, escórias com delta de temperatura superior a -100 e delta de MgO superior a -2 são possíveis, porém as perdas térmicas de cada forno ditará a melhor escolha destes parâmetros. A confirmação se os valores inicialmente escolhidos são adequados foi feita durante o experimento, via observação visual do aspecto da escória. Escórias com elevada viscosidade sugerem grandes quantidades de sólidos e apresentam um aspecto popularmente dito “dura” (extremamente viscosa). O aprimoramento destas escórias pode ser realizado através do ajuste no ΔT para valores menores, até que se alcance uma escória com aspecto “cremoso”, em outras palavras, contendo até 10% de sólidos. Ainda, o comportamento desta escória quanto à sua adesão às paredes do forno indicará a necessidade ou não de ajuste do ΔT . Obviamente, o ΔMgO pode ser ajustado com influência na viscosidade da escória e para sua escolha recomendam-se sempre valores mais próximos da saturação. No

entanto, em alguns casos específicos este valor tem que ser mais negativo, pois uma escória líquida exposta a uma grande perda térmica solidifica-se rapidamente tornando-se supersaturada em MgO. Nestes casos específicos, reduzir o ΔT para obter uma escória com maior fração de líquido somente aumentará o desgaste do forno durante o processo. Sendo assim é recomendado reduzir o delta de MgO.

Em relação aos fornos maiores, foram estipulados somente o limite inferior de -1 para o ΔMgO e -100 para o ΔT , sendo o limite máximo definido livremente pelo *software* visando a menor adição possível capaz de atender às especificações.

Particularmente para a usina A, foi incorporado ao balanço de massa o cálculo da capacidade de sulfeto, partição de enxofre da escória e o enxofre final do aço. Embora um padrão tenha sido estabelecido para cada aciaria, alguns desses índices sofreram ligeira variação para atender todas as restrições e se adequarem às perdas térmicas e à logística dos diferentes processos de cada usina em específico.

Para um maior aprofundamento dos estudos em questão, foi utilizado como suporte o *software* Thermo-calc para investigação dos efeitos da presença de MgO visando compreender o seu comportamento e aprimorar os estudos. O Thermo-calc é um *software* comercial que compreende uma série de base de dados permitindo efetuar cálculos de equilíbrio químico em determinadas condições de temperatura, pressão etc. Através deste *software* é possível elaborar diagramas de fases e traçar de forma gráfica as influências de um parâmetro ou variável de um componente ou fase. A figura 4.5 mostra uma das telas do Thermo-calc.

Dentre as condições simuladas neste *software* foi analisada a influência do MgO na atividade do CaO para escórias do sistema CaO-FeO-MgO-SiO₂, em diferentes basicidades binárias (1, 1,5, 2, e 3) e teores de FeO (20% e 30%). Também foi investigado o efeito da quantidade de MgO na fração de escória líquida e dos possíveis sólidos existentes no sistema CaO-MgO-SiO₂, nas basicidades binárias, B₂ (1,4, 1,6, 1,8).

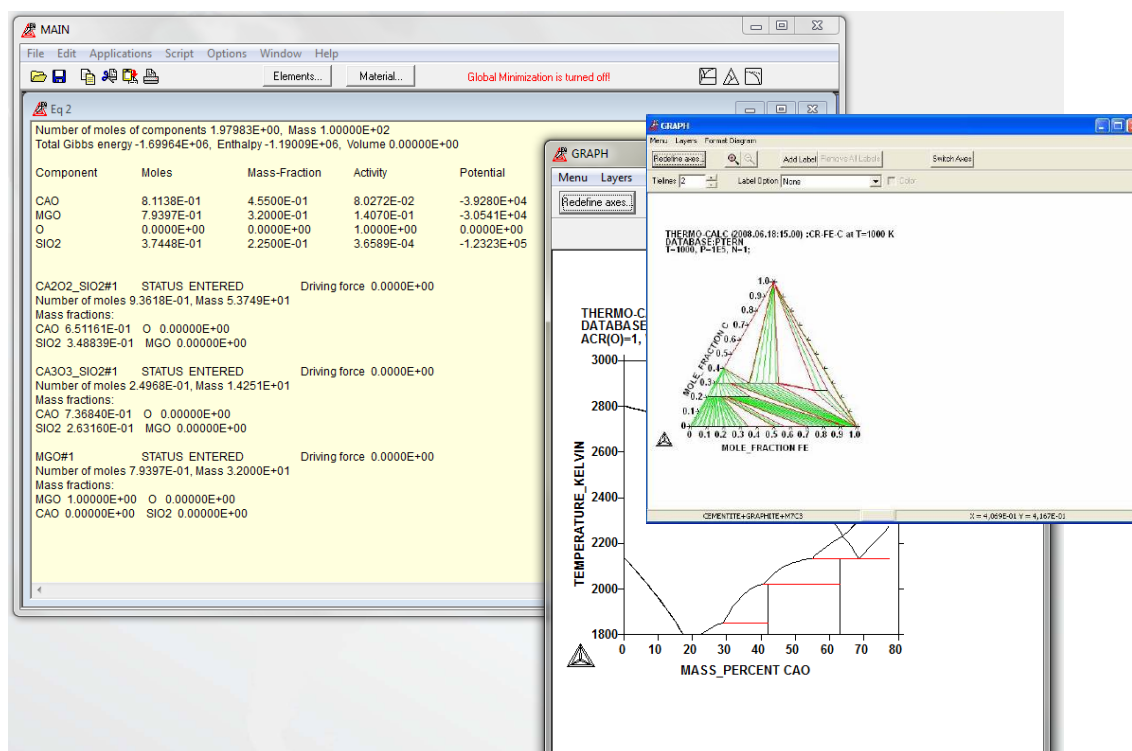


Figura 4.5 - Tela demonstrativa do software Thermo-calc 5

Assim, estes diferentes estudos e modelos permitiram extrair o máximo de conhecimento de cada planta em específico e utilizá-los na melhoria do processo. Dessa forma, os modelos foram utilizados para elaboração de uma proposta de modificação na carga de fundentes e quando necessário na quantidade de material injetado, a fim de melhorar a espumação da escória. Estas modificações contemplaram, adicionalmente, o uso de materiais espumantes e ricos em MgO para melhoria de viscosidade e saturação da escória.

4.5. Avaliação dos Resultados

Os dados coletados para avaliação inicial foram utilizados na comparação com os resultados obtidos no período do teste. Neste caso, os indicadores de consumo como; energia, tempo, refratário e fundentes também foram abordados para comparação. Estes indicadores foram normalizados para preservar a confidencialidade de cada planta. O período da realização dos testes foi próximo àquele das corridas utilizadas na comparação, a fim de evitar as diferenças externas como clima, diferenças de cargas ou qualidade da carga utilizada, dentre outras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme proposto na metodologia, este estudo foi dividido em diferentes partes. Dentre elas a avaliação preliminar da atual condição da usina, desenvolvimento do modelo e balanço, estudos específicos sobre os efeitos do MgO na escória e testes industriais. Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diferentes etapas do trabalho.

5.1. Avaliação Preliminar do Processo e das Escórias.

As avaliações preliminares das condições das diferentes usinas (A, B, C, D, E, F) e suas escórias foram divididas segundo o critério de tamanho das plantas. Este critério foi estabelecido por reunir diferentes usinas em um mesmo grupo em função de algumas características próximas ou semelhantes. Dentre as características estão, tempo de processo, perdas térmicas, potência disponível e capacidade, podendo diferir em algumas situações, mencionadas quando este for o caso.

5.1.1. Aciarias de pequeno porte (A e B)

Estas aciarias apresentam em comum perdas térmicas específicas relativamente altas. Dessa forma, as escórias tendem a engrossar (aumento da viscosidade devido à maior presença de sólidos causada pelo resfriamento) em função da queda de temperatura causada por estas perdas. Garantir uma melhoria na eficiência térmica neste caso é fundamental para redução do custo de energia e tempo de processo.

As aciarias A e B possuem fornos com carga média de aproximadamente 25 toneladas e um teor de FeO médio cerca de 33%, sendo que a aciaria A trabalha com escórias de basicidades inferiores, características da alta quantidade de sujeira proveniente da carga metálica e da baixa quantidade de cales carregada no forno devido às restrições de equipamentos na usina. Estas basicidades ternárias, inferiores a 1, prejudicam consideravelmente o processo, uma vez que afetam os processos de desfosforação e dessulfuração no forno. Ainda a baixa quantidade de escória no forno, aproximadamente 80 kg/t, é insuficiente para cobertura total do arco elétrico gerando perdas de tempo, energia e processo. A aciaria B, no entanto, não possui as mesmas

limitações de carregamento e trabalha com uma carga de escória ligeiramente superior, 100kg/t, e com uma carga metálica menos contaminada, produzindo basicidades ternárias de 1 a 1.3. Ambas as aciarias contam com um conjunto de 3 queimadores e um sistema de injeção de finos de carbono. Por motivos de confidencialidade, os dados de processo serão apresentados em termos de fração ou percentagem ao longo deste texto. A tabela V.1 mostra a composição média e os parâmetros das escórias das aciarias A e B.

Tabela V.1 - Composição média e características das escórias das aciarias, A e B.

Aciaria	%Al ₂ O ₃	%CaO	%FeO	%MgO	%MnO	%SiO ₂	T (°C)	B ₃	T _{liq} (°C)	ΔT (°C)	%MgO _{sat}	ΔMgO
A	7,42	24,12	35,99	8,62	5,54	14,67	1643	1,10	1392	-251	14,79	-6,17
B	3,13	35,72	29,25	8,66	4,77	18,60	1646	1,67	1571	-75	11,70	-3,04

Nota-se que a aciaria A possui um teor elevado de alumina, o que implica na redução da basicidade ternária. Percebe-se, contudo, que a escória encontra-se líquida no final do processo devido à diferença entre a temperatura *liquidus* e temperatura de processo média em torno de -251°C. Esta escória combinada com a falta de MgO, dada pelo ΔMgO de -6.17, será extremamente agressiva ao revestimento. Pela análise preliminar, a escória não apresenta boa espumação, pois está completamente líquida e não saturada, propiciando uma baixa viscosidade. A análise das corridas no gráfico da figura 5.1 mostra que as escórias estão no campo líquido na temperatura de processo.

Observando as escórias da aciaria B, percebe-se que o teor de alumina é inferior ao da aciaria A, o que possibilita trabalhar com basicidades superiores, conforme tabela V.1. Em razão da basicidade superior e um teor de MgO mais próximo da saturação, pode se notar que esta escória possui um delta de temperatura (diferença entre temperatura *liquidus* e temperatura de processo) relativamente superior, o que possibilita uma melhor condição para espumação, quando comparada à aciaria A. A análise e comparação dos parâmetros das escórias das duas aciarias mostram que a aciaria A trabalha em condições mais agressivas, fato confirmado pelos desgastes de refratário de 4kg/t da aciaria A contra 3 kg/t da aciaria B

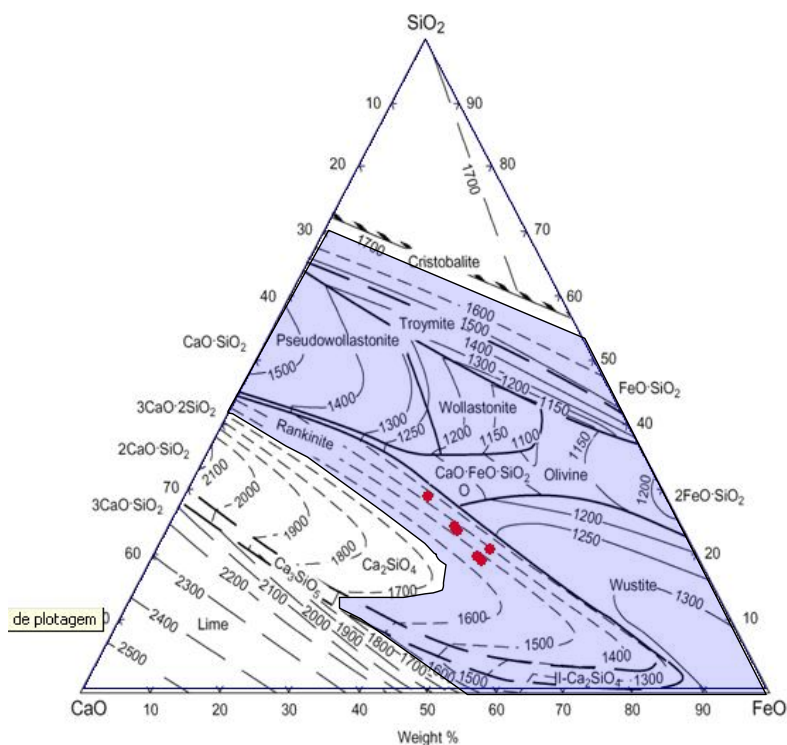


Figura 5.1 - Escórias da usina A no diagrama do sistema CaO-SiO₂-FeO.

5.1.2. Aciarias de médio porte (C e D)

As aciarias C e D possuem fornos de porte médio, com capacidade aproximada de 50 toneladas. Apesar de uma capacidade maior, as perdas térmicas ainda são significativas devido à utilização de sucatas leves e transformadores com potência específica limitada, em torno de 0,45MW/t, quando comparadas às aciarias A e B, aproximadamente 0,65MW/t. A composição da carga fria do forno elétrico contendo apenas sucata do tipo leve, ocasiona um número excessivo de cargas, consequentemente, maior número de paradas para abastecimento de sucata resultando em maior perda térmica e aumento do *power off* (medida do tempo da corrida durante o arco desligado, compreende operações de vazamento e carregamento). Por sua vez, a baixa potência aplicada exigirá maior tempo de *power on* (medida do tempo em que o forno permanece com o arco elétrico ligado durante uma corrida, compreendendo aquecimento e fusão), superior a 1 hora, que combinado com o número elevado de carregamentos, ou em termos técnicos, maior *power off*, ocasionarão um *tap to tap* (tempo total da corrida somando-se o *power on* e o *power off*) elevado, neste caso em torno de 2 horas. Assim, como o tempo de refino também é mais extenso que em outras aciarias por causa da baixa potência do transformador,

que exige um tempo maior para acerto da temperatura, o potencial de ganho e redução do consumo energético neste período é maior, uma vez que a escória espumante atuará por mais tempo. Com relação aos equipamentos, estas usinas em particular não possuem bons sistemas de injeção de finos, limitando a quantidade de material injetado e com alto índice de entupimento.

A aciaria C é constituída de um forno elétrico apenas, portanto, não conta com qualquer outro equipamento auxiliar para as etapas do refino secundário. Sendo assim, toda operação de refino deve ser realizada no forno elétrico, como desfosforação e dessulfuração, uma vez que o teor destes contaminantes é extremamente alto nessas usinas, devido à contaminação de terra de origem de regiões vulcânicas na sucata. Dessa forma, a variação do FeO na escória durante a corrida é maior que as outras usinas, pois é necessário modificar a operação visando atender em um primeiro momento um ambiente oxidante para promover a descarburagem e desfosforação, seguido de um segundo período, menos oxidante promovido pela redução do FeO através de grandes quantidades de antracito carregada a fim de realizar a dessulfuração. Entre estes dois períodos é necessário realizar a escorificação, ou retirada parcial da escória do forno. Outra característica desta aciaria são as temperaturas de vazamento superiores, pois devido à falta do forno panela, as perdas ocasionadas durante vazamento e adições de ligas devem ser compensadas por uma temperatura de vazamento maior. Estas condições de trabalho levam a um consumo de refratário em torno de 7,5kg/t, que é maior que o consumo nas aciarias pequenas abordadas.

Tabela V.2 - Amostras de escórias tomadas em diferentes momentos, aciaria C

Corrida	Fundentes		T (° C)	Escória						
	Cal Calc. (Kg)	Cal dol. (Kg)		CaO %	MgO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	S %	B ₃
	1	2000		1000	1550	30,09	6,66	15,00	4,69	
500		80	1622	27,85	6,24	13,74	4,38	11,98	0,07	1,5
			1700	39,56	6,86	14,72	4,62	5,25	0,18	2,0
2	2000	1000	1540	29,78	6,99	17,33	6,39	18,06	0,07	1,3
	500	80	1700	36,35	7,75	17,22	6,22	6,81	0,24	1,6

A tabela V.2 mostra as características de várias amostras de escórias correspondendo a duas corridas diferentes, tomadas em momentos distintos de uma mesma corrida da aciaria C. Também incluído nesta tabela encontra-se o carregamento de fundentes.

Conforme se pode observar, o FeO é reduzido em conjunto com adição suplementar de fundentes para aumento da basicidade e favorecimento da dessulfuração no forno

A aciaria D também possui os mesmos problemas em relação à carga metálica, leve e com alto teor de contaminantes. Porém, esta aciaria conta com um forno panela para as operações de refino secundário e correção de temperatura, o que permite temperaturas de vazamentos e tempos de processo inferiores àqueles praticados na usina C. As características e análise química média das escórias da aciaria D podem ser visualizadas na tabela V.3.

Tabela V.3 - Características das escórias da aciaria D.

Aciaria	%Al ₂ O ₃	%CaO	%FeO	%MgO	%MnO	%SiO ₂	T (°C)	B ₃	T _{liq} (°C)	ΔT (°C)	%MgO _{sat}	ΔMgO
D	8,42	20,74	28,07	8,43	8,37	21,17	1626	0,70	1021	-605	21,70	-13,28

Entre todas as usinas, esta se destaca pela fluidez da escória, apresentando um delta de temperatura de -605 em média. A distância da saturação também chama atenção pela falta de MgO, bem como os teores elevados de alumina e MnO. Estes fatores são agravados principalmente pela baixa basicidade com que se trabalha nesta usina que, em conjunto, resultam na baixa temperatura *liquidus* da escória. Logo dentre todas as aciarias, esta apresenta um dos piores consumos de refratário, 9,16kg/t, e a pior condição para espumação, elevando o consumo de energia.

5.1.3. Aciarias de grande porte (E e F)

As aciarias E e F possuem fornos com capacidade aproximada de 100 toneladas, bem equipados com conjunto de 3 a 4 queimadores, 3 injetoras de finos distribuídas no interior do forno, além da injetora pela porta. A aciaria E possui um sistema de carregamento contínuo pelo qual se faz o carregamento das cales. As escórias das aciarias E e F, bem como suas características, estão apresentadas na tabela V.4.

Tabela V.4 - Características das escórias da aciaria E.

Aciaria	%Al ₂ O ₃	%CaO	%FeO	%MgO	%MnO	%SiO ₂	T (°C)	B ₃	T _{liq} (°C)	ΔT (°C)	%MgO _{sat}	ΔMgO
E	7,77	30,36	22,13	10,46	3,16	19,91	1629	1,11	1455	-174	14,79	-4,33
F	3,53	31,43	27,86	6,29	5,31	16,75	1690	1,55	1479	-211	10,89	-3,04

A aciaria E possui uma escória mais viscosa comparada à aciaria F, porém uma escória mais próxima da saturação. Visualmente, esta escória apresenta um aspecto mais viscoso do que se indica pelo ΔT devido à adição da cal no período de refino pelo sistema de carregamento contínuo. A maior fluidez da escória da aciaria F se deve à alta temperatura de trabalho, que ocasiona um consumo maior de refratário, 6,7kg/t, do que a aciaria E, 4kg/t.

A aciaria F possui um transformador UHP e alta produtividade com as características do forno muito similar à E, porém o carregamento de cales é totalmente realizado pelas cestas.

5.2. Propostas de Adições

Exclusivamente para a aciaria A objetivou-se a saturação em C2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), pois as limitações de carregamento não permitiriam trabalhar com as quantidades necessárias para a saturação em MgO. Qualquer tentativa de aumentar a carga de MgO impactaria na quantidade de cal calcítica carregada, reduzindo ainda mais as basicidades ternárias atualmente consideradas baixas e exigindo mais MgO. No entanto, devido às dimensões e perdas térmicas deste forno recomenda-se trabalhar próximo à saturação, sem, contudo alcançá-la devido ao risco da formação de cascão no interior do forno. Assim, para fornecimento de MgO preferiu-se o material em pó adicionado durante o refino via injetora de carbono para correção da viscosidade e redução do desgaste de refratário. Como neste caso ocorreria substituição do carbono utilizado atualmente, a escolha do Slag Optimizer EAF visou substituição do carbono e fornecimento de MgO ao mesmo tempo. A comparação entre a carga atual e a proposta encontra-se na tabela V.5.

Tabela V.5 - Proposta de alteração de carga de fundentes usina A

Carga (kg)	Cal calcítica	Cal dolomítica	Slag Optimizer EAF
Atual	350	350	0
Proposta	700	0	300

O diagrama ISD, segundo Danieli Company, contemplando o resultado médio do cálculo e balanço das corridas atuais e da proposta sugerida encontra-se no gráfico da figura 5.2.

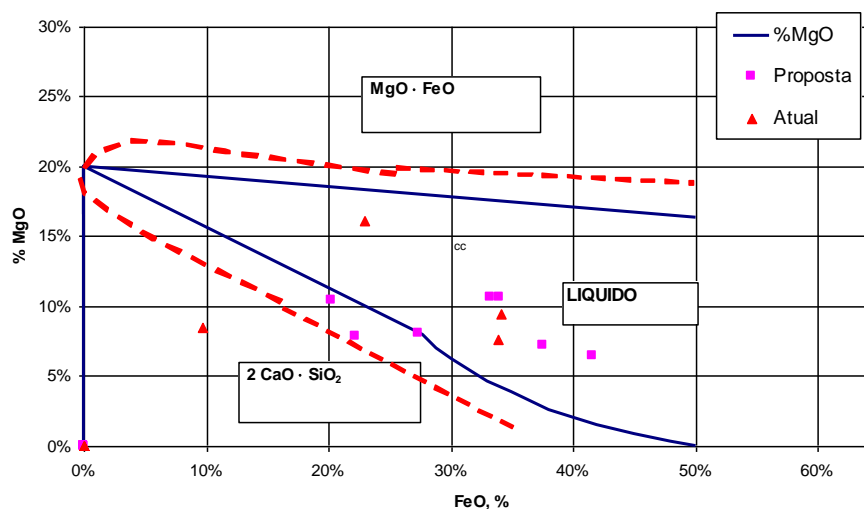


Figura 5.2 - Diagrama ISD mostrando as premissas do cálculo para usina A

Na aciaria B, por exigência da usina, foi utilizado o produto em pó com baixo teor de carbono, INJECTMIX, pois o mesmo não tinha intenção de substituir a adição de carbono, optando por ter esta como uma variável adicional para controle no processo.

O material injetado foi limitado pela capacidade da máquina até 60 kg durante o refino. Sendo assim, foi elaborada uma matriz de testes, variando as quantidades injetadas e as quantidades carregadas de doloma, conforme mostra a tabela V.6.

Tabela V.6 - Proposta de alteração na carga de fundentes da usina B

Carga (Kg)	Cal Calcítica	Doloma	Injectmix
Atual	382	424	-
Teste1	382	424	60
Teste2	382	424	40
Teste3	382	274	60
Teste4	382	274	40

Na proposta da usina C foi utilizado o software FMB 3, pois não foi possível obter os dados antes dos testes. Sendo assim algumas análises preliminares e durante o teste foram realizadas para definição da proposta final, conforme a tabela V.7.

Uma redução de 100 kg na carga total foi proposta propiciando uma melhoria na espumação da escória com redução de peso na carga total de fundentes.

Tabela V.7 - Proposta de mudança da carga de fundentes usina C

Carga (kg)	Cal calcítica	Doloma	Slag Optimizer ME
Atual	1500	1000	
Proposta	1500	500	400

A proposta para usina D foi sugerida visando melhorar a desfosforação, que é um problema constante na usina em função da sucata e fundentes de má qualidade. Além disso, esta usina em particular apresentava o maior consumo de refratário. Desta maneira, foi necessário o aumento na quantidade de cal calcítica para aumentar a basicidade e, conseqüentemente, aprimorar a remoção do fósforo. A proposta na carga de fundentes contemplando a adição de MgO pode ser visualizada nas tabelas V.8 e V.9, para as usinas D e E, respectivamente.

Tabela V.8 - Proposta de mudança da carga de fundentes usina D

Carga (kg)	Cal calcítica	Doloma	Slag Optimizer ME
Atual	2000		
Proposta	2800		500

Tabela V.9 - Proposta de mudança da carga de fundentes usina E

Carga (kg)	Cal calcítica	Doloma	Slag Optimizer ME
Atual	2500	2200	
Proposta	3750		800

A usina F permaneceu com a mesma carga de fundentes, tendo apenas sido injetado aproximadamente 10kg/t de Slag Optimizer EAF em pó durante o refino.

5.3. Estudos Termodinâmicos e Testes Industriais

Os dados industriais apresentados nesta seção estão normalizados para preservar a confidencialidade dos dados das usinas. Portanto, os resultados serão apresentados em porcentagem ou fração. Para as figuras que apresentarem fração a seguinte regra foi aplicada. O valor médio ou valor de base comparativa é dividido por ele mesmo, resultando em 1, enquanto que o valor maior e menor são divididos pelo valor médio ou valor de base comparativa.

A quantidade de fundentes carregada no forno para cada usina levou em conta os critérios de boa espumação, menor desgaste do revestimento e as operações de refino do aço. Considerando que boa parte das usinas em estudo possuem problemas com desfosforação e em particular a usina C, cuja dessulfuração é realizada no refino primário devido à ausência do forno panela, foi elaborado um estudo para determinar o efeito do MgO nas reações de refino e nas fases presentes da escória. Dessa forma, foram estudadas, com auxílio do Thermo-calc, escórias típicas de FEA apresentando teores de FeO de 20 e 30% em diferentes basicidades para mostrar o efeito da quantidade de MgO na atividade do CaO a 1600°C. A figura 5.3 mostra o efeito do MgO na atividade do CaO para escórias com 20% de FeO, cujo estado padrão é CaO sólido puro.

O mesmo estudo foi realizado para escórias mais oxidadas, 30% de FeO, conforme pode ser visto pela figura 5.4. Pode-se notar pelas figuras 5.3 e 5.4 que, independente da quantidade de FeO, o MgO provoca um aumento na atividade do CaO. Este comportamento explica a contribuição positiva do MgO encontrado em expressões empíricas como a de SUI TO(2006) e do modelo de basicidade ótica para desfosforação, conforme mostrado na revisão bibliográfica deste texto. De forma semelhante LEHMANN(2004) mostrou experimentalmente que pequenas quantidades de MgO possibilitam um aumento na dessulfuração para escórias não saturadas em CaO.

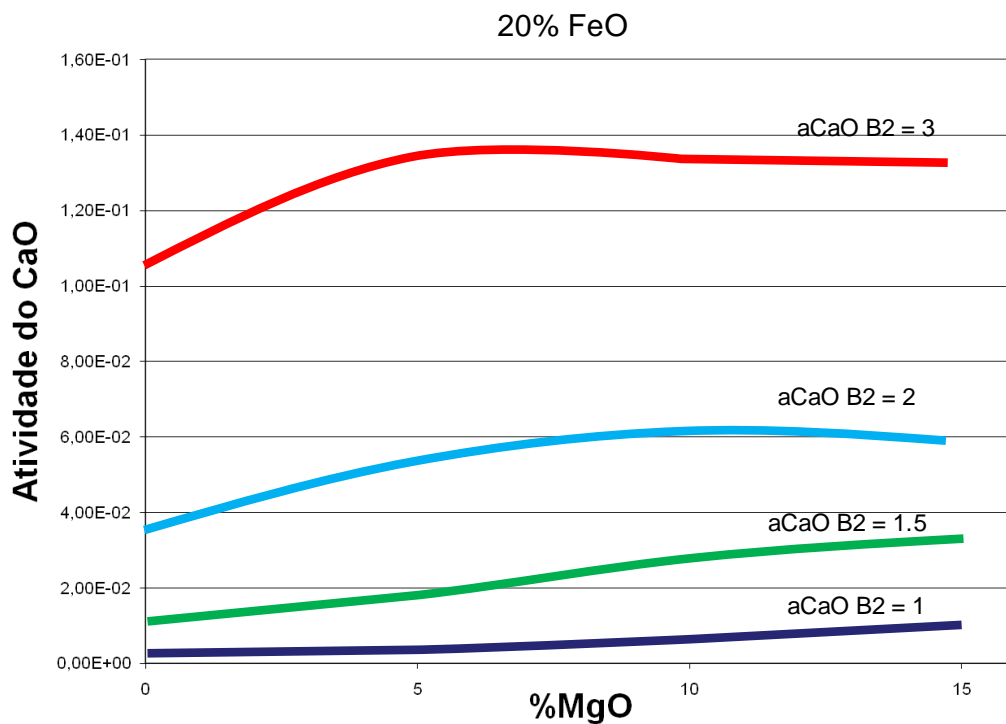


Figura 5.3 - Influência do MgO na atividade do CaO para escórias de FEA, 20% FeO

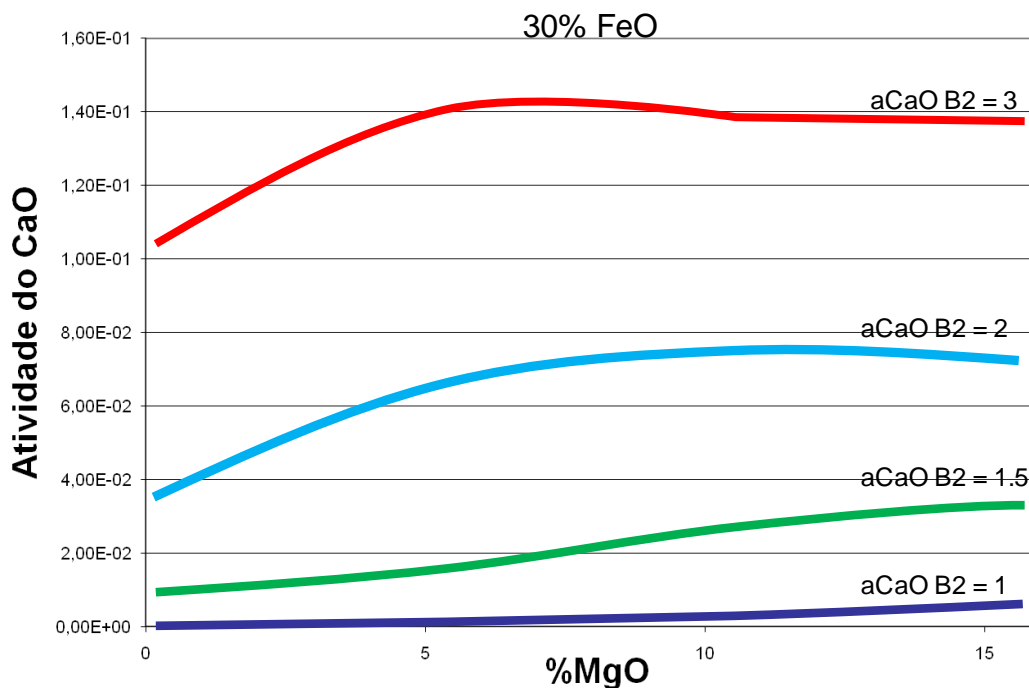


Figura 5.4 - Influência do MgO na atividade do CaO para escórias de FEA, 30% FeO

O diagrama do Slag Atlas, editado por VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE(1995), figura 5.5, estudado por Urbain e Riboud, mostra que a

substituição do CaO pelo MgO não altera a viscosidade da escória líquida, porém o aumento isolado do MgO reduz a viscosidade da escória líquida, o que faz sentido devido a este óxido ser uma espécie modificadora de rede. Em se tratando da substituição do CaO pelo MgO, ambos originam cátions de grande raio atômico e alta valência, comportando-se de maneira a quebrar as cadeias de sílica tetraédrica, de acordo com o modelo polimérico. Enquanto líquida sob basicidades menores, a escória tem a sua viscosidade reduzida dependendo da quantidade de MgO adicionada. Estes fatos combinados sugerem que a quebra das ligações ou das cadeias da rede, causada pela adição de MgO liberaria mais ainda os átomos de Ca presentes em solução contendo anions de oxigênio livre, aumentando assim a atividade do CaO.

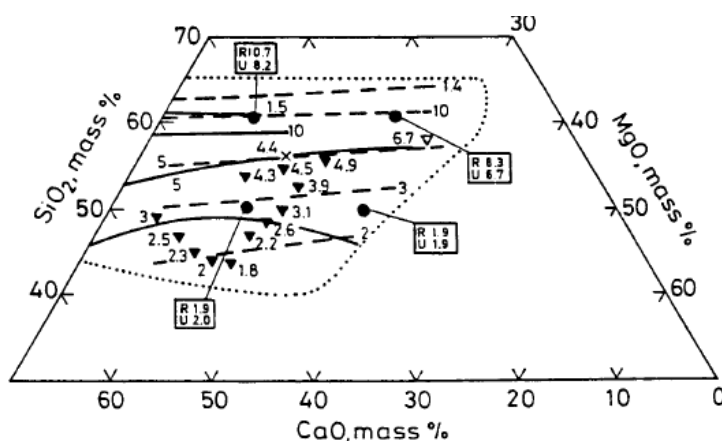


Figura 5.5 - Viscosidade das escórias líquidas (VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE,1995).

No intuito de investigar a influência do MgO nas fases precipitadas presentes e compreender como esta pode afetar na viscosidade efetiva, foram simuladas no Thermo-calc escórias com baixo nível de FeO e basicidades maiores. A figura 5.6 mostra as fases precipitadas e suas quantidades, bem como a quantidade de líquido presente na escória para diferentes teores de MgO e basicidades.

Para este estudo, o FeO foi negligenciado em função de este ser um fundente e possibilitar quantidades superiores de CaO e MgO em solução. Nestas condições, os sólidos precipitam com quantidades inferiores de CaO e MgO.

Observa-se pela análise da figura 5.6 que o aumento de MgO modifica a quantidade de líquido na escória, propiciando uma redução da temperatura *liquidus* desta para

basicidades inferiores a 1,6. Este efeito é menor para escórias com basicidades superiores. Para basicidade binária de 1,4, a escória apresentou um aumento na quantidade de líquido a partir de 10% de MgO sendo o valor máximo próximo a 90% de líquido com 15% de MgO a 1600°C. O aumento na quantidade de líquido é acompanhada do aumento na quantidade de periclásio precipitado (MgO) com a respectiva redução da quantidade de C₂S precipitado. A partir de 15% de MgO, a quantidade de C₂S se mantém estável. Já na escória de basicidade igual a 1,6, o valor máximo da fração de líquido, foi próximo a 50%, obtido com 10% de MgO e reduzindo a fração de líquido para quantidades superiores desse óxido. Com o aumento da basicidade para 1,8, a quantidade de líquido praticamente não variou em função do aumento de MgO de 5 a 20%, sendo que o valor máximo foi obtido com 5%. O mesmo comportamento de aumento da fração de líquido e consumo de C₂S, acompanhado do aumento na quantidade de periclásio, foi observado para as demais basicidades.

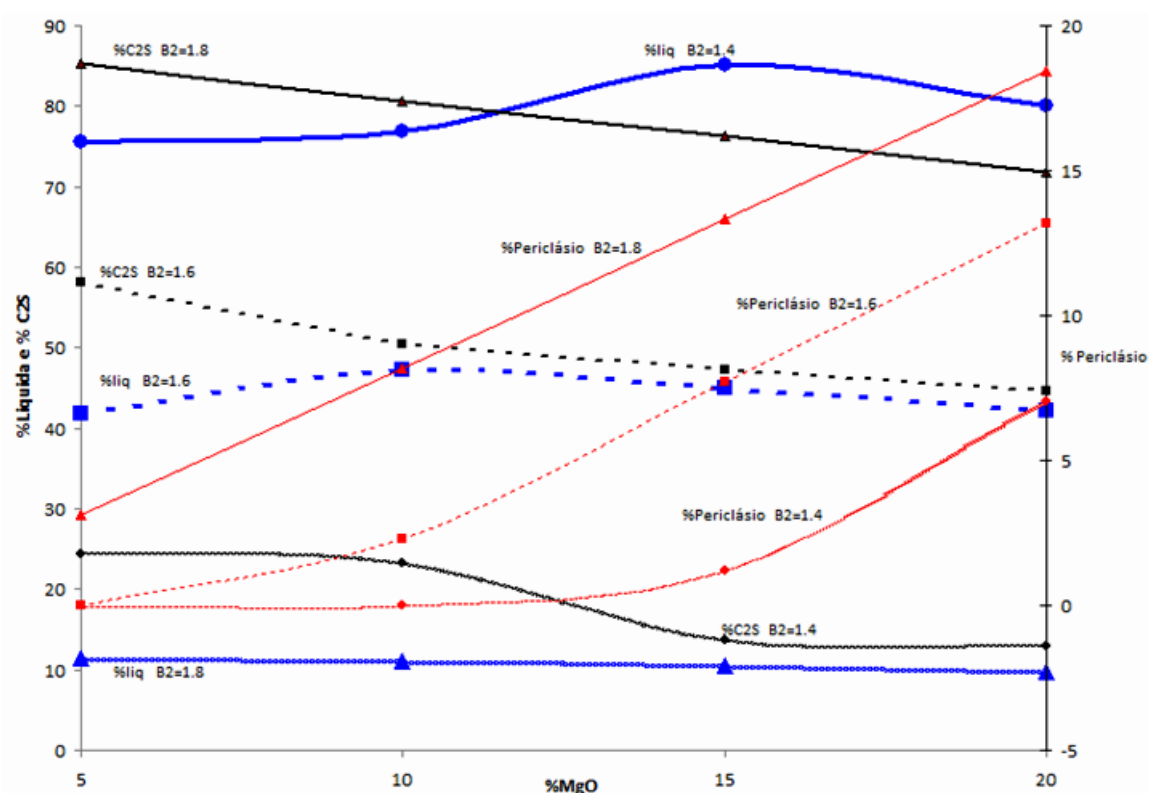


Figura 5.6 - Influência do MgO no teor de líquido e precipitados na escória a 1600°C.

A aplicação do material na usina A propiciou uma escória mais espumosa e reduziu fortemente o nível de ruído na aciaria. A carga máxima de fundentes foi limitada a 700 kg, devido à disponibilidade de tempo de carga e da ponte rolante, além do tamanho

do bolsão recebido pelo fornecedor de cales. Assim, o teste prosseguiu da seguinte forma:

- Carga normal 50% doloma e 50% cal calcítica mais injeção de Slag Optimizer EAF;
- Carga proposta de 100% cal calcítica mais injeção de Slag Optimizer EAF.

A figura 5.7 mostra o resultado do ΔMgO para as diferentes proporções na carga de cales com injeção de aproximadamente 250kg de Slag Optimizer EAF.

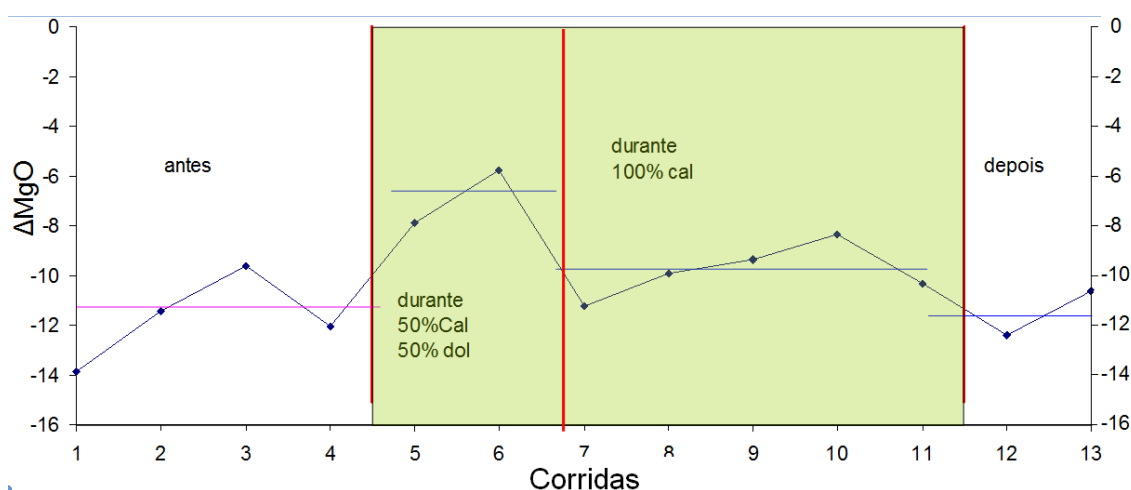


Figura 5.7 - Delta de MgO para diferentes modos de cargas.

A área marcada no gráfico da figura 5.7 mostra as proporções de cales na carga durante o teste com injeção do material.

De maneira similar foi verificada a mudança na basicidade, devido ao modo de carga, e as médias de um total de 200 corridas podem ser visualizadas na figura 5.8.

Conforme esperado, houve um aumento na basicidade, o que reduz a carência de MgO para saturação. Porém o gráfico da figura 5.7 mostra que a quantidade de MgO não é suficiente para saturar a escória. Isto está de acordo com as premissas, uma vez que pretende-se não trabalhar na saturação devido ao risco de formação de cascão neste forno em específico.

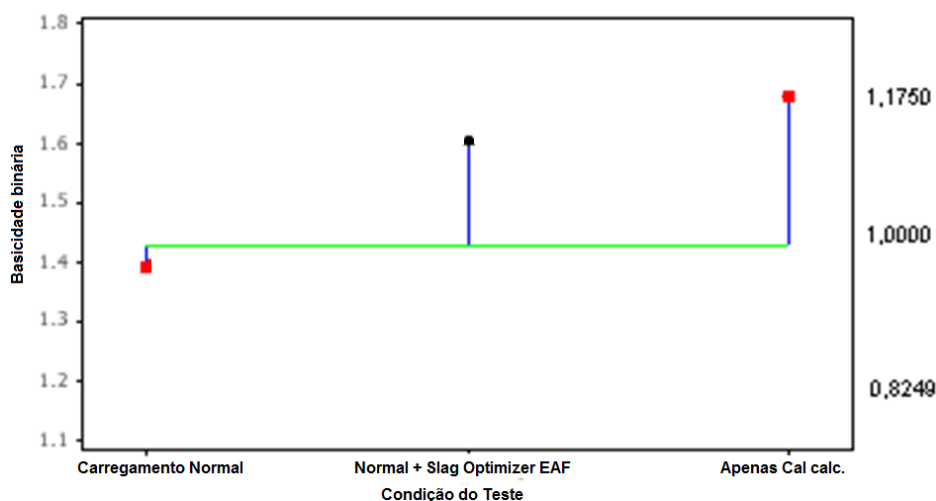


Figura 5.8 - Alteração da basicidade binária em função do carregamento do forno

O resultado em termos de *power on*, em função da proporção de cales no forno durante o teste pode ser visto na figura 5.9.

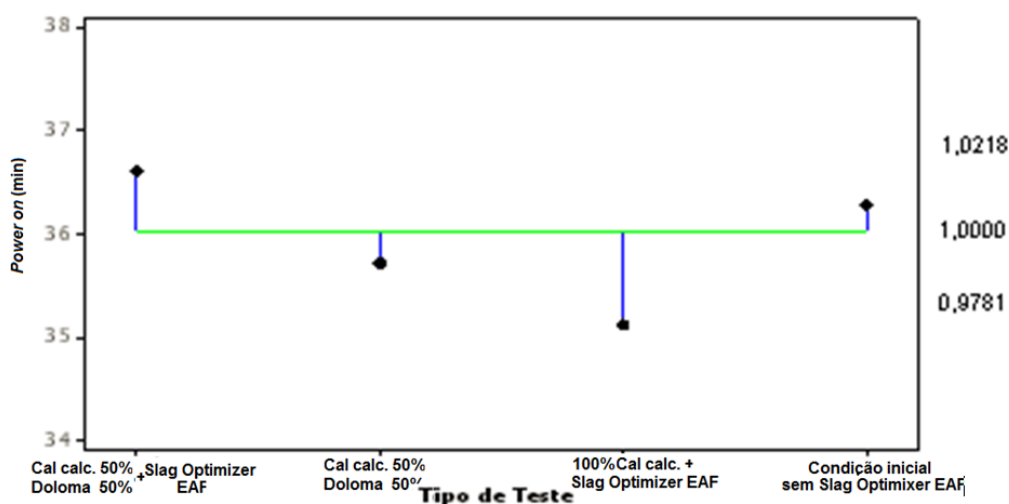


Figura 5.9 - *Power on* em função da proporção de cales carregada no forno.

Durante o teste variou-se a taxa de injeção e a quantidade de material para verificar os efeitos da taxa de sólidos não dissolvidos na escória. A figura 5.10 mostra o resultado médio de várias corridas, divididas por faixas de quantidade de material injetado e medido em minutos do *power on* (tempo de forno ligado durante a corrida) da usina A.

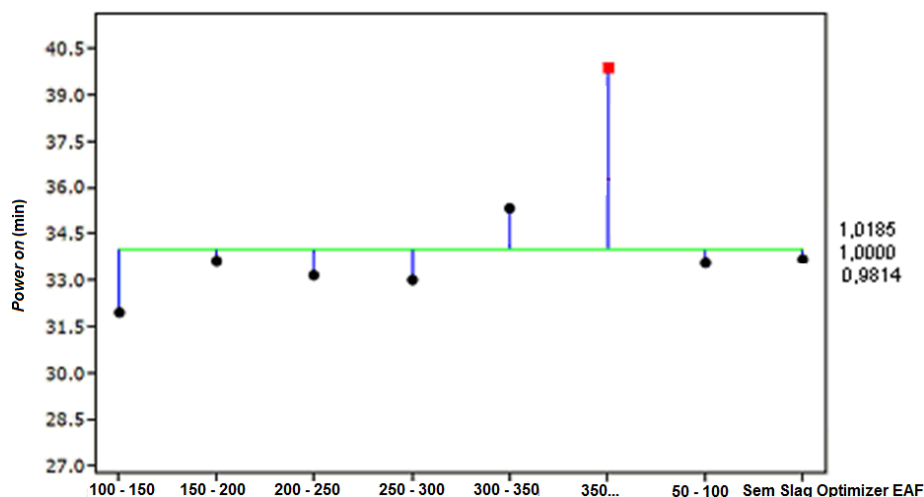


Figura 5.10 - Quantidade de material injetado vs *power on* (min).

Houve uma redução expressiva do *power on*, quando trabalhou-se com quantidades de material injetado inferiores a 300 kg. Para quantidades superiores a esta, observou-se uma tendência no aumento do tempo de corrida. A mesma avaliação foi realizada considerando o consumo de energia. Os resultados são mostrados na figura 5.11. Uma redução média de 13 kWh/t foi obtida para injeções de material entre 200 e 300 kg.

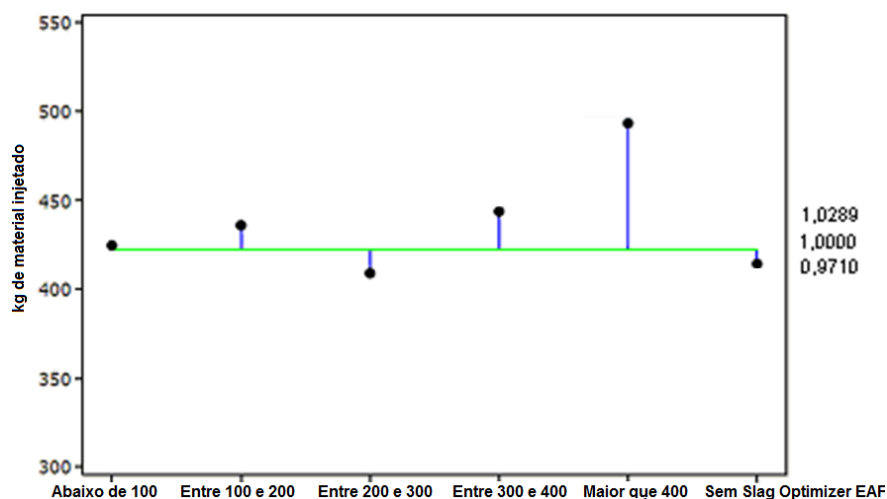


Figura 5.11 - Consumo de energia (kWh/t) vs quantidade de material injetado.

Para confirmar que essa redução de energia não foi devido à substituição por energia química, o consumo de oxigênio foi monitorado ao longo dos testes e exibido em valores médios por quantidade de material injetado na figura 5.12.

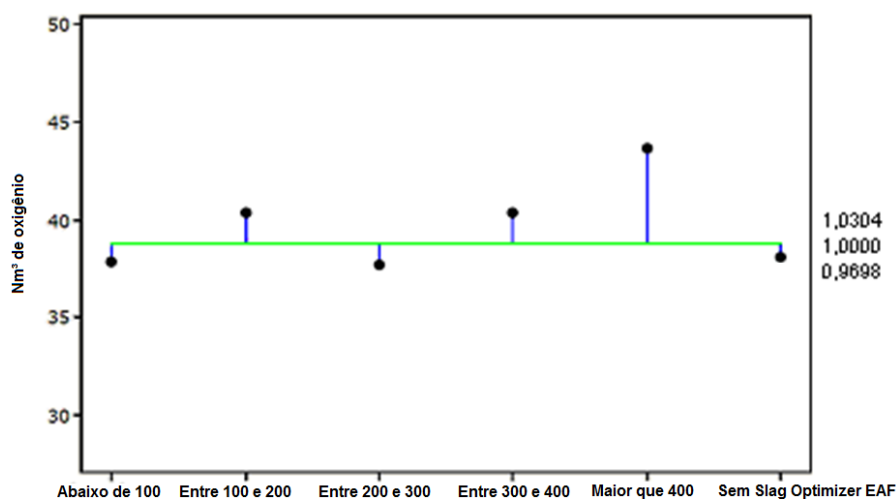


Figura 5.12 - Consumo específico de oxigênio durante o teste

A temperatura destas corridas também foi monitorada para confirmar que a diminuição do consumo não foi devido à redução desta variável, conforme pode-se constatar na figura 5.13.

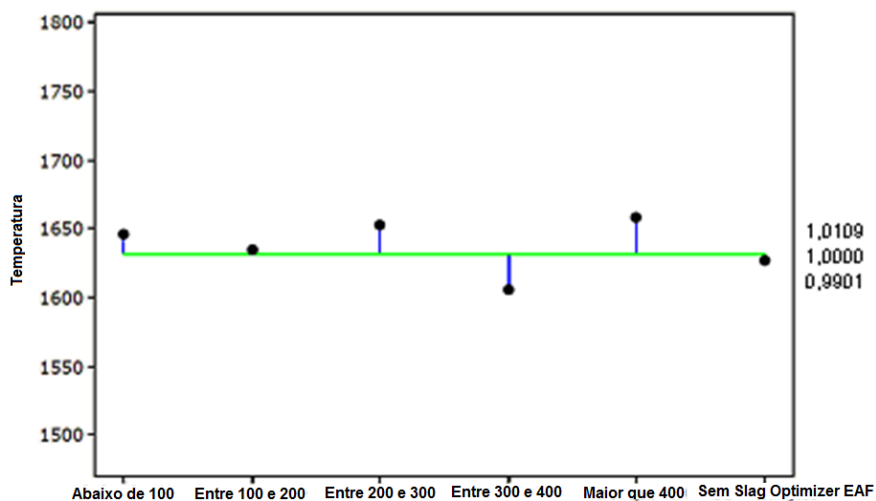


Figura 5.13 - Temperatura de vazamento do aço durante o teste.

Pela análise das figuras 5.10 a 5.13, pode-se concluir que não houve substituição de energia. Uma redução expressiva foi notada para quantidades de 200 a 300kg de material acompanhada de um aumento na temperatura ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Isto sugere que a corrida poderia ter sido finalizada mais cedo, possibilitando ganhos ainda maiores de energia e *power on*.

Conforme se previa, as escórias ficaram mais próximas da saturação em C_2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), sendo que algumas completamente saturadas na temperatura de

processo, de acordo com a figura 5.14. A situação das escórias anteriores ao teste, contendo grande quantidade de líquido, também pode ser observada no canto inferior direito desta figura.

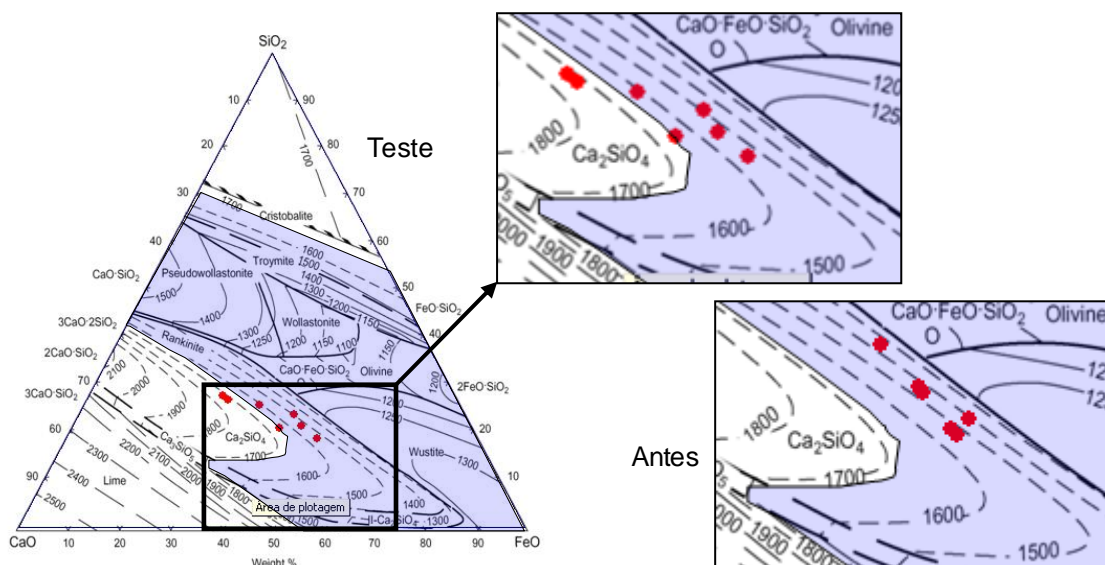


Figura 5.14 - Escórias da aciaria A durante o teste e situação anterior ao teste.

Após os testes preliminares optou-se pelo prosseguimento dos mesmos utilizando as condições mais favoráveis: carregamento de 100% cal calcítica com injeção de 250 kg de material. A comparação entre o resultado médio apurado para cerca de 300 corridas anteriores ao teste e 100 corridas posteriores de cada item de controle da usina A encontra-se na figura 5.15.

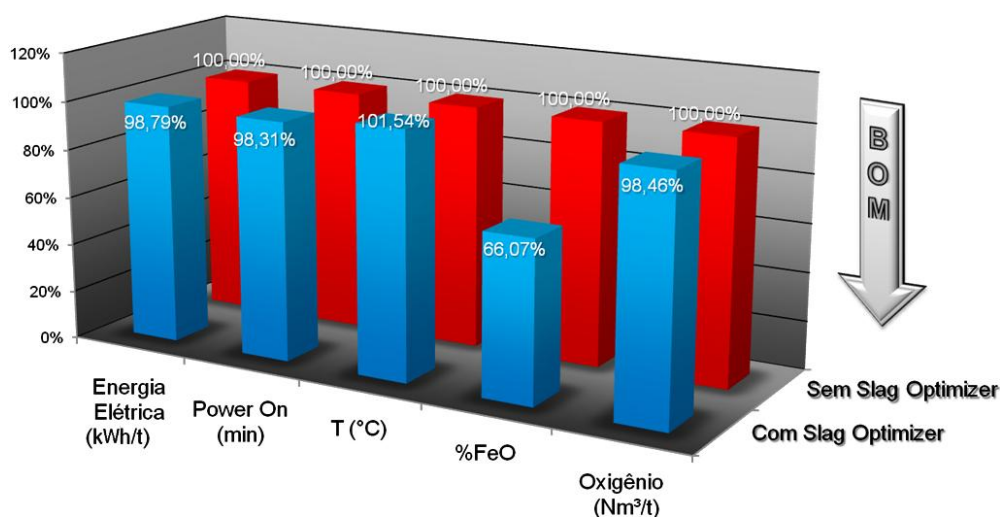


Figura 5.15 - Ganhos com a utilização de produto espumante na usina A

Os teores médios de enxofre residual no aço anteriores e durante o teste estão mostrados de forma comparativa na figura 5.16. Observa-se que a nova prática possibilitou a redução média de 30ppm de enxofre representando uma melhoria considerável, uma vez que a dessulfuração apresentava-se como problema para usina A.

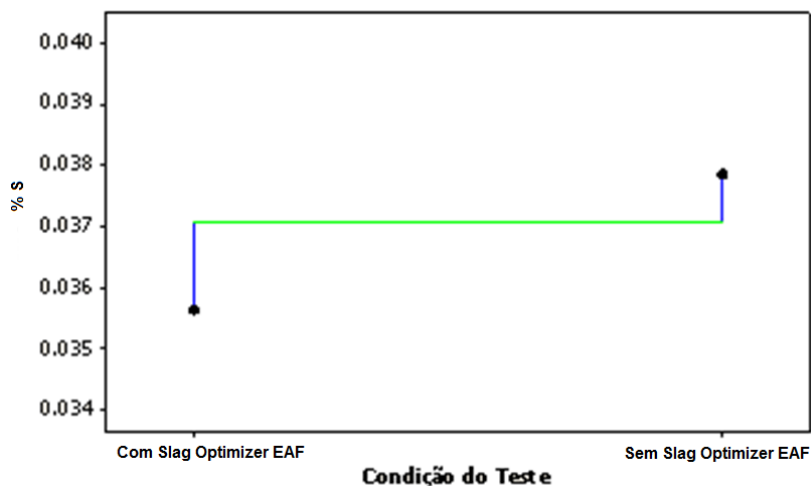


Figura 5.16 - Enxofre residual no aço após refino primário FEA

Em se tratando de forno elétrico essa redução é bem expressiva, pois o ambiente oxidante que este estabelece não é favorável à dessulfuração. Contudo, a chegada do aço no forno panela com o enxofre mais baixo, representa grandes ganhos para a usina. Esta melhoria no refino está ligada a dois efeitos em particular, o aumento da basicidade e a adição do MgO, que conforme visto anteriormente aumenta a atividade do CaO beneficiando a dessulfuração.

A aplicação de Injectmix na usina B apresentou resultados um pouco inferiores àqueles obtidos na usina A. O teste realizado na usina B foi pequeno, quando comparado ao da usina A. Aproximadamente 31 corridas utilizaram o material, sendo estas confrontadas com 31 corridas anteriores ao teste. O teste ocorreu de acordo com a proposta inicial, tendo nas últimas cinco corridas uma redução de 150kg de cal dolomítica. O resultado médio dos parâmetros das escórias do teste na usina B, comparado ao processo normal, encontra-se na tabela V.10.

Tabela V.10 - Comparação dos parâmetros das escórias da usina B

Cenário	ΔMgO	$\Delta\text{T (}^\circ\text{C)}$	B_2	FeO	MgO
Anterior ao teste	-3,98	-48	1,93	26,8	8,37
Teste normal	-2,28	-67	2,18	31,74	8,2
Teste com redução de 150kg de doloma	-4,96	-137	1,86	30,54	7,62

As corridas que não sofreram redução na quantidade de cal dolomítica apresentaram escórias mais próximas da saturação em MgO. Obviamente, a distância da saturação aumentou para as corridas do teste que tiveram a quantidade de doloma reduzida. Contudo esta decisão foi tomada pelo fato da escória apresentar-se com viscosidade elevada com risco de formação de cascão no interior do forno. A retirada da doloma, no entanto, reduziu a basicidade, já que esta contém uma quantidade substancial de CaO. Essa redução da basicidade permitiu uma maior quantidade de líquido na escória, reduzindo a viscosidade efetiva e diminuindo o risco da formação de cascão. O resultado médio das práticas acima, na usina B, encontra-se resumido na tabela V.11.

Os resultados na usina B mostraram uma redução média de 1.2% no consumo de energia, apresentando um potencial para ganhos maiores. Embora o teste preliminar tenha mostrado uma tendência de ganhos, recomenda-se um teste com um número maior de corridas, pois a escória remanescente no forno se modifica a cada corrida ao longo da campanha. Este número reduzido de corridas pode não ter permitido estabilizar a composição da escória remanescente devido à injeção do material.

Tabela V.11 - Resultados das testes realizados na usina B.

Cenário	nº dados	Energia	Rendimento	Tap to tap	Power on
Anterior ao teste	483	100%	100%	100%	100%
Teste normal	26	98,95%	100,58%	96,96%	98,56%
Teste com redução de 150kg doloma	5	98,73%	102,70%	95,85%	99,89%

A usina C apresentou ganhos maiores comparados às usinas A e B. Parte destes resultados se deve à condição inicial da usina com suas limitações na potência do forno e na qualidade da sucata. Aliado a estas dificuldades, está o fato da baixa qualidade dos fundentes utilizados, bem como, a falta constante de cal dolomítica com que esta usina se depara. A doloma, quando disponível, apresenta má calcinação e

excesso de hidratação, gerando finos e conseqüentemente a perda destes para o sistema de despoejamento da usina. A utilização do material contendo alto teor de MgO nestes casos representa um ganho expressivo ao processo, sobretudo ao refratário. O estado das escórias durante o teste pode ser visto no diagrama ISD da figura 5.17, considerando a temperatura e basicidade ternária média das escórias durante o teste, 1685°C e 1,49, respectivamente. As corridas expostas no diagrama da figura 5.17 podem sofrer variações não significativas e, portanto, bem representadas neste diagrama. Com o intuito de tornar o gráfico mais claro, o número de corridas apresentadas foi reduzido. Nota-se nesta figura que a maior parte das corridas, representadas pelos pontos no diagrama, estão compreendidas na região de espumação.

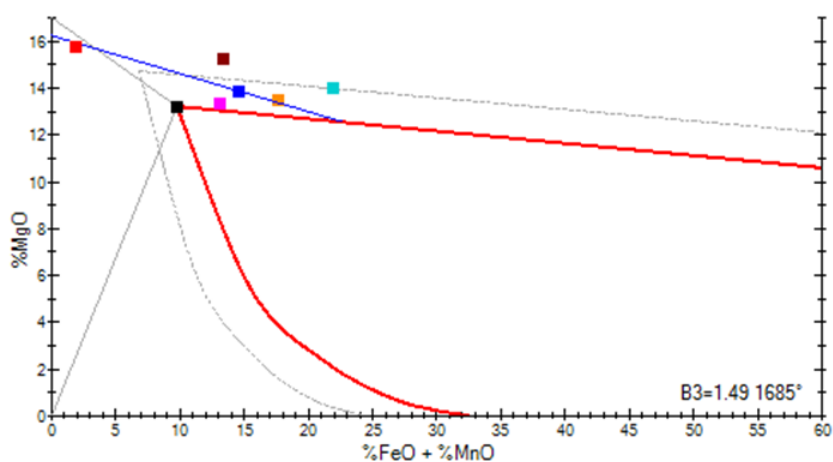


Figura 5.17 - Diagrama ISD com as escórias da usina C.

Os resultados médios da carga sugerida estão mostrados na figura 5.18, obtida da tela do programa FMB3.

Embora a sugestão do programa fosse a redução através da carga contendo 1400 kg de CaO e 281 kg de MgO, canto inferior direito da figura 5.18, optou-se por seguir a receita inicial, pois parte do material é perdido no despoejamento devido à qualidade dos fundentes contendo grande quantidade de finos e também uma perda ao fogo elevada. Assim, a carga durante os testes foi de 1500 kg cal calcítica, 500kg doloma e 400kg de Slag Optimizer ME. Nota-se porém, através da análise dos resultados da figura 5.17 que grande parte das escórias encontram-se saturadas e, portanto, dentro da região ideal para espumação, indicando a não necessidade de correção da carga.

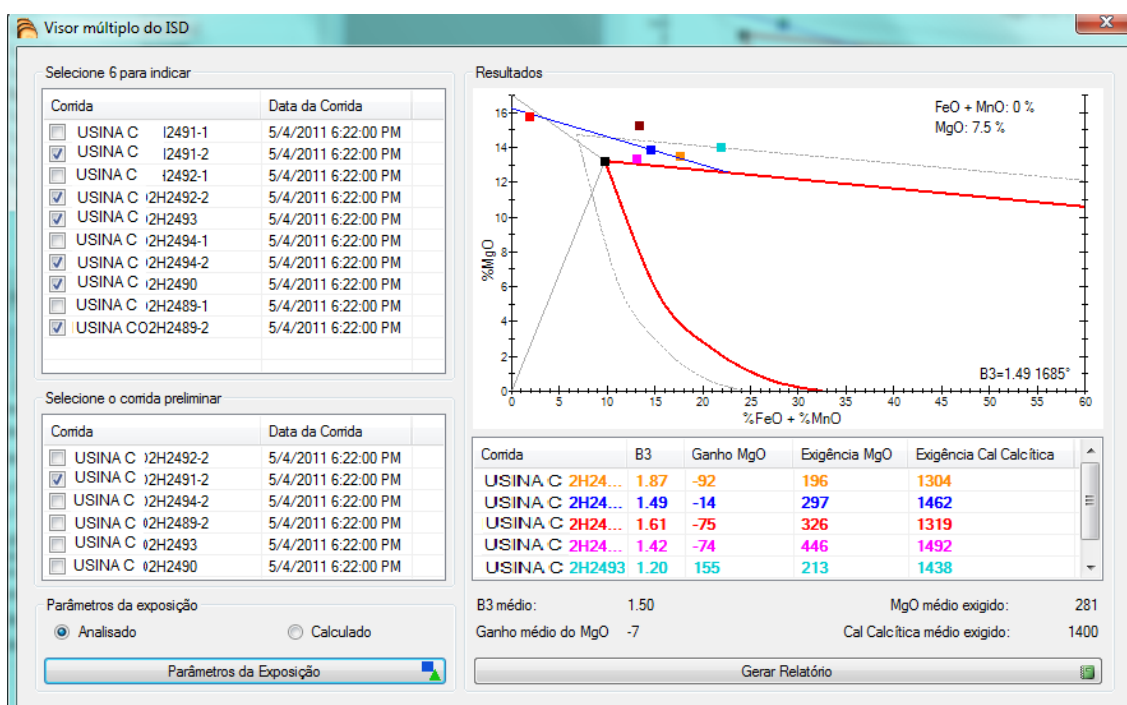


Figura 5.18 - Proposta de carga sugerida pelo aplicativo FMB3 à usina C.

De forma muito similar à usina C, o material foi aplicado na usina D. Devido às similaridades nos processos, observa-se que os ganhos também foram muito parecidos. A figura 5.19 mostra o resultado dos indicadores de processo das duas usinas com e sem a utilização do Slag Optimizer ME.

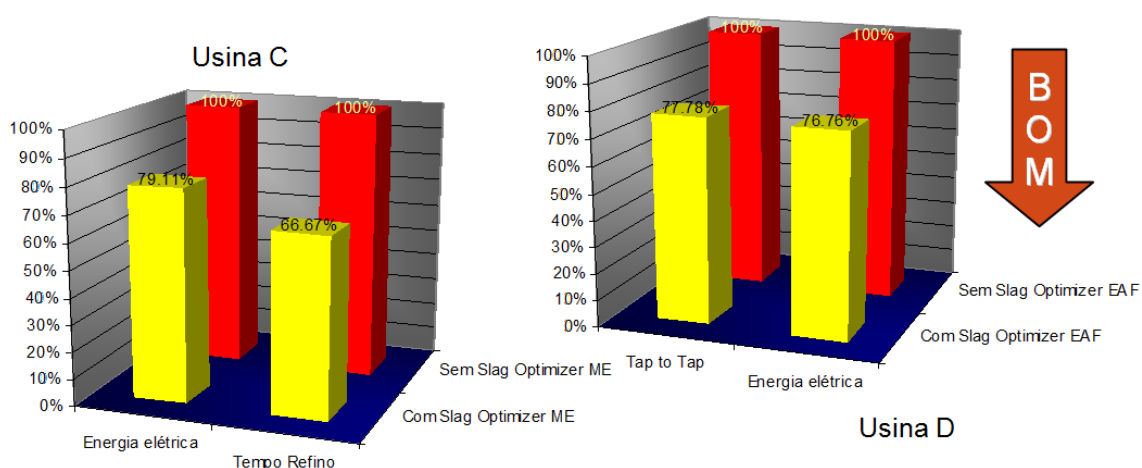


Figura 5.19 - Comparação tempo de processo e consumo de energia com utilização do espumador de escória nas usinas C e D.

A utilização do Slag Optimizer ME nas usinas C e D reduziu consideravelmente o ruído do arco elétrico, trazendo conforto à operação. Visualmente o revestimento do forno tende a manter uma cobertura protetora de escória. Conforme os resultados

alcançados na aciaria A, houve uma redução no número de rejeições de corrida devido ao fósforo e enxofre fora da faixa para ambas as aciarias C e D.

Os ganhos, contudo, não se restringiram ao refino e ao processo. Foi observado um aumento significativo na campanha do revestimento refratário do forno elétrico da usina D, conforme visto na figura 5.20. Embora o revestimento tenha sido beneficiado pela prática da escória espumante e saturada, ocorreu em paralelo uma modificação na operação de prevenção e reparo do revestimento refratário do forno. No mesmo período, a usina D passou a realizar o reparo a quente em períodos constantes e pré-determinados, reduzindo a necessidade de projeção de massa úmida, cuja aplicação se faz necessariamente após resfriamento parcial do forno, além da injeção com água, nociva ao revestimento. Esta prática, assim como a escória saturada, reduz consideravelmente o desgaste do forno. Porém, a adoção destas duas práticas em conjunto, reparo a quente e escória saturada espumante, não permite estratificar qual a contribuição de cada uma isoladamente. Contudo, os resultados encontrados na literatura mostram que é possível obter ganhos em torno de 30 a 50% na campanha do refratário através da prática de escórias espumantes.

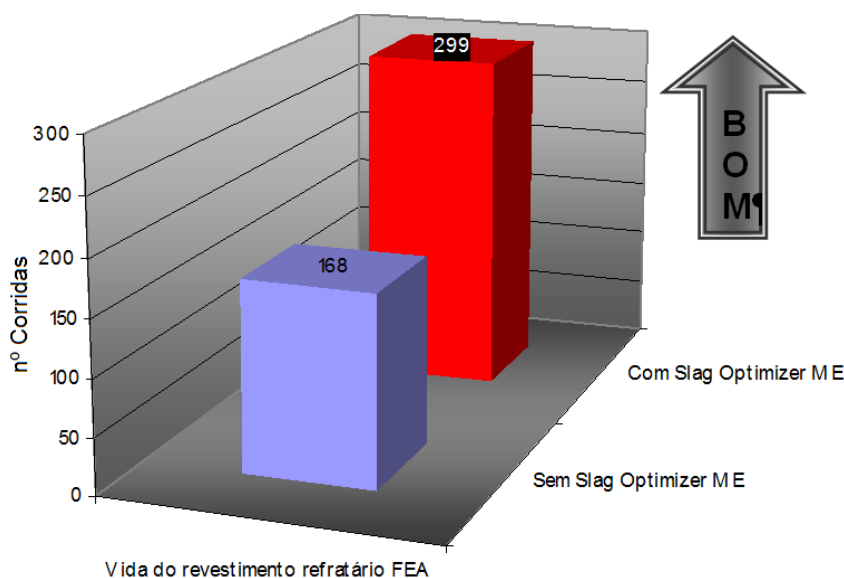


Figura 5.20 - Campanha do revestimento refratário da usina D

No caso da Usina E, o produto foi utilizado nas quantidades recomendadas e em substituição à cal dolomítica, portanto houve um acréscimo da cal calcítica para compensar a quantidade de CaO que era aportada pela doloma. A substituição completa foi escolhida por resolver problemas de perdas da cal devido à geração de

finos e hidratação, uma vez que o material briquetado possui resistência à hidratação e não gera finos. Esta usina, diferentemente das demais, conta com uma alimentação automática via cinta por cima do forno, permitindo realizar a alimentação no momento do refino. Este recurso permite fazer a correção da escória no momento em que esta deixa de espumar, devido à alta fração de líquido formada pelo aumento na temperatura e formação de FeO durante o período de refino.

Os resultados gerais dos efeitos da utilização do Slag Optimizer ME nos indicadores de processo da aciaria E podem ser vistos na figura 5.21

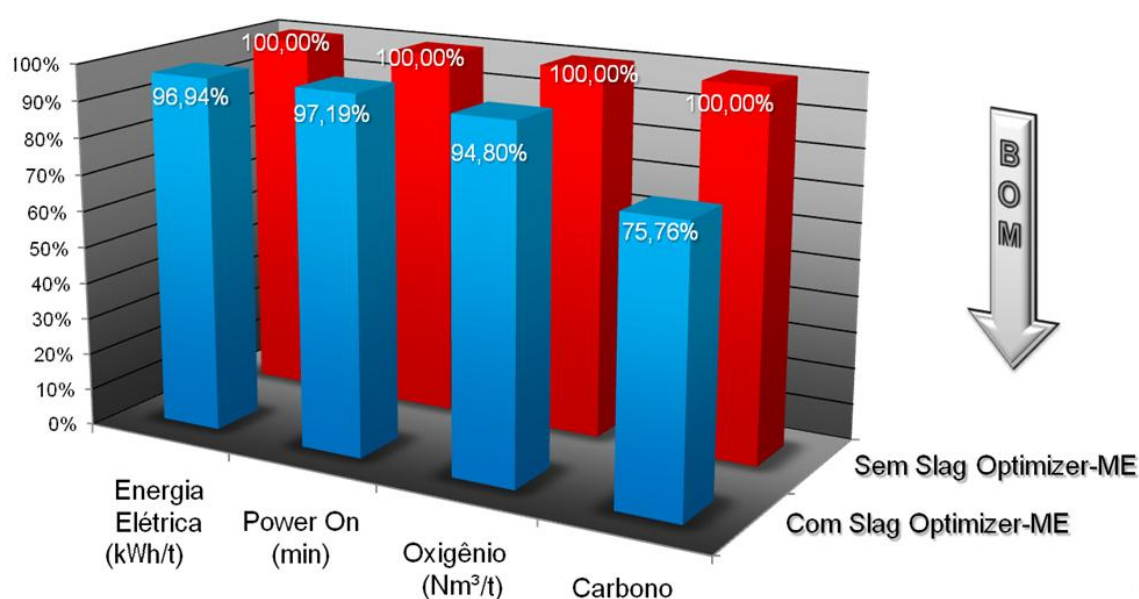


Figura 5.21 - Indicadores de processo e consumo da aciaria E.

Embora o consumo de energia tenha sofrido redução, houve uma elevação média de 9°C na temperatura de vazamento do aço. Isto ocorre devido ao aumento na eficiência térmica do forno causada pela melhoria da espumação, conforme abordado no início deste texto na revisão bibliográfica e mostrado por PFEIFER(2005). Assim, o operador habituado ao processo normal, perde a sensibilidade do momento de tomada final da temperatura e composição do aço para decisão de encerramento da corrida, já que a corrida necessita de menos tempo para aquecer com a nova condição. Com o objetivo de confirmar tal aumento na eficiência térmica do forno, foram tomadas as temperaturas do aço em intervalos constantes de tempo durante o refino no teste, com adição do Slag Optimizer ME, e nas condições normais, sem adição do material. A figura 5.22 mostra o resultado da taxa de aquecimento por dígito de energia do FEA (unidade apontada no supervisório do forno para monitoramento da duração da

corrida, proporcional ao consumo de energia elétrica em MW e tempo em min). Observa-se um aumento na taxa de aquecimento do forno, confirmando as afirmações de PFEIFER(2005) de que a escória espumante melhora a eficiência térmica do forno. Este aumento de eficiência energética reduz não só o consumo de energia, como também o consumo de insumos como o carbono, oxigênio e outros materiais injetados continuamente na corrida pois, uma vez conservadas as taxas de injeções, as quantidades se reduzem automaticamente em função do menor tempo da corrida.

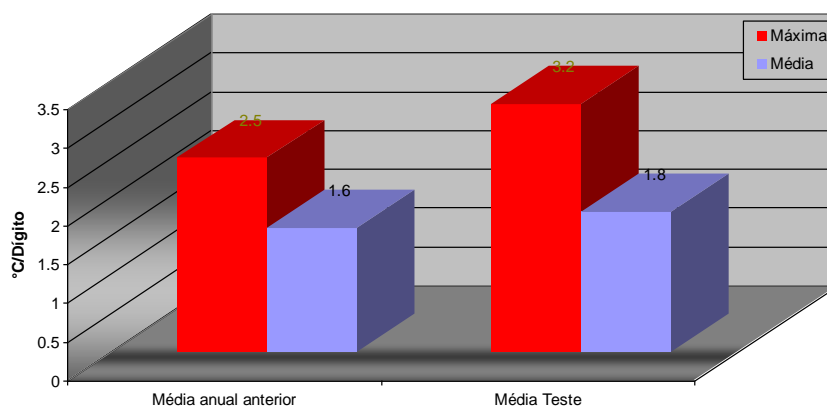


Figura 5.22 - Taxa de aquecimento anterior e durante o teste na usina E

Os resultados da usina F são similares àqueles da usina E. A figura 5.23 mostra os indicadores de consumo e processo na aciaria F. Da mesma forma, pode-se observar que houve uma redução dos outros insumos, oxigênio e gás, indicando um aumento da eficiência térmica, pois parte da energia química disponibilizada ao banho foi reduzida.

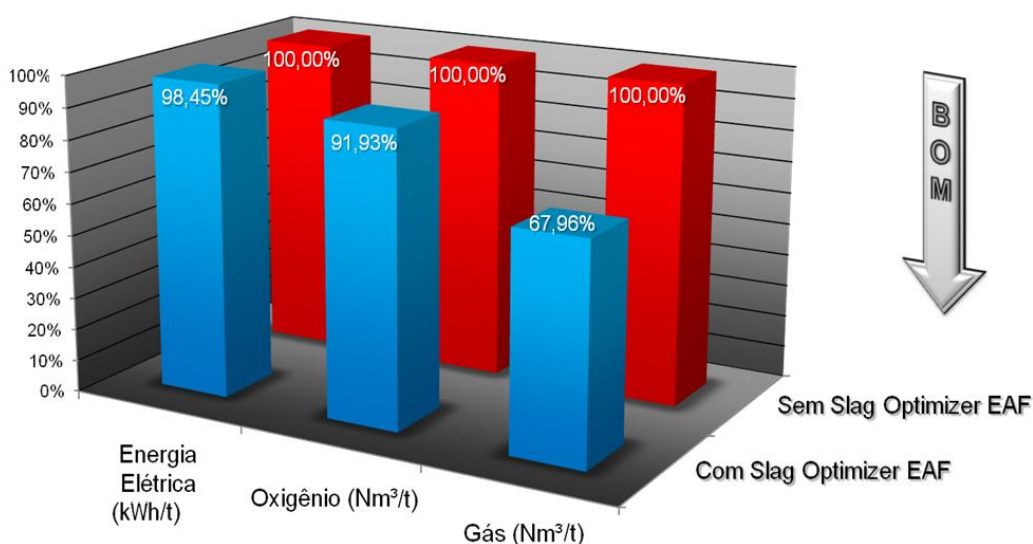


Figura 5.23 - Indicadores de processo e consumos da aciaria F

Os resultados mostraram ganhos em todas as usinas com a prática de espumação e condicionamento de escórias, no entanto, alguns itens como o consumo de eletrodo, apontados pela literatura, não puderam ser medidos devido às dificuldades de separar as quebras de eletrodos dos consumos a fim de mostrar a melhoria causada pela escória no desgaste destes. Além disso, resultados positivos na melhoria da campanha de panelas foram observados durante a execução dos testes prolongados, porém não foram contemplados no escopo deste trabalho. Esta melhoria na campanha das panelas se explica pelo fato da escória passante do FEA para a panela, chegar saturada e em melhores condições. Assim, esta escória necessitará de menos correções além de fornecer mais MgO para a panela.

6. CONCLUSÃO

A introdução de aditivos à base de MgO nos fornos elétricos para correção da viscosidade e saturação de escórias propiciou um aumento na espumação da escória, reduzindo as perdas térmicas e aprimorando a eficiência térmica do FEA. Estas melhorias permitiram reduzir o tempo de processo, consumo de energia elétrica, de insumos e também de refratário, uma vez que a escória saturada não só reduziu o desgaste do refratário por diluição, mas também formou uma camada protetora no revestimento. Além disso, melhorias significativas foram obtidas na qualidade do aço após o aporte de MgO puro na escória. Os testes industriais mostraram que os ganhos são inerentes às condições de cada processo em específico. Contudo, os fornos de grande porte mostraram uma redução maior no consumo de oxigênio e carbono, provavelmente ligado às taxas de injeções de trabalho mais elevadas que a dos fornos menores. Sendo assim, qualquer redução no tempo da corrida possui maior impacto nas quantidades de carbono e oxigênio injetadas.

As simulações em *softwares* termodinâmicos mostraram que a adição de MgO na escória aumenta a atividade do CaO. Dessa forma, as reações como dessulfuração e desfosforação são beneficiadas, conforme confirmaram os resultados industriais através da redução do enxofre em até 30 ppm após o uso de MgO no forno e a redução na quantidade de corridas descartadas por problemas de composição química do aço fora de especificação. A influência da quantidade de MgO na escória, em relação à viscosidade, também foi estudada e mostrou-se depende da basicidade, do teor de FeO, da saturação e da temperatura, podendo causar um aumento na fração de líquido ou de precipitados, dependendo da condição. Em baixas basicidades binárias ($<1,6$), o aumento de MgO, até sua saturação na escória, eleva a quantidade de CaO na solução líquida, bem como a fração de líquido da escória.

Os testes com aditivos ricos em MgO, realizados em seis diferentes plantas, provaram que a melhoria das condições de espumação aumentou a eficiência térmica do processo, reduzindo substancialmente os custos. A redução dos custos, por sua vez, é proporcional ao estado atual de cada usina.

A maior economia de energia elétrica foi da ordem de 25%, obtida nas aciarias de médio porte, seguida pelas aciarias de grande porte com cerca de 3% e aciarias de

pequeno porte com aproximadamente 1,25% de redução. Os ganhos em *power on* foram proporcionais ao de energia. Estes ganhos foram obtidos em conjunto com a redução no consumo de oxigênio de 1,6% para a aciaria A, 3,2% para a aciaria E e 8,1% para a aciaria F. Sendo que foi observado um aumento de 1,5% na temperatura de vazamento de aço da aciaria A, comprovando que não houve substituição de energia elétrica por energia química.

Ganhos em rendimento de aço e térmico também foram confirmados, sendo o maior obtido na aciaria A em torno de 34% com a redução do FeO da escória. O rendimento térmico foi analisado indiretamente pelo aumento da temperatura em 1,54% em um menor tempo de corrida nesta aciaria. Um aumento aproximado de 12,5% na eficiência térmica do forno da aciaria E foi constatado através de medidas de temperaturas tiradas em diferentes momentos do refino.

A campanha de refratário da aciaria D aumentou em 78% depois da adoção da escória espumante em conjunto com o reparo a quente.

Sendo assim, a utilização de MgO para correção da viscosidade e saturação permite melhorar a espumação da escória no forno, reduzindo o consumo de energia e de insumos e elevando a qualidade do aço, produtividade, eficiência térmica e disponibilidade do forno elétrico.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após os testes industriais e estudos termodinâmicos visando obter as condições favoráveis à espumação sem, contudo medi-la diretamente, sugere-se como trabalhos futuros a serem realizados por alunos de graduação ou pós-graduação, bem como profissionais da área;

- Modelagem da espumação considerando o índice de espumação para determinar a altura da escória, relacionando com os parâmetros ΔT e ΔMgO além daqueles utilizados na literatura como viscosidade, densidade e etc;
- Estimar a quantidade da escória que sai pela boca do forno devido à espumação através do modelo de espumação;
- Desenvolver modelos relacionando a espumação ou índice de espumação com o consumo energético;
- Estudar os efeitos da perda térmica de um volume maior de escória em contato com as paredes refrigeradas e compará-las com os ganhos da espumação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRICOLA, G., *De Re Metallica*, Translated by Herbert Clark Hoover and Lou Henry Hoover, New York, Dover Publications Inc., 1950, 638 p.

ALEXIS, J., RAMÍREZ, M., TRAPAGA, G., JONSON, P., Modeling of a DC Electric Arc Furnace – Heat Transfer from the Arc, *ISIJ International*, Tokyo, vol. 40, n.11, 1089-1097p., 2000.

AMELING, D. U. A., Untersuchungen zur Schaumslagbildung im Elektrolichtbogenofen, *Stahl u. Eisen*, Vol. 106, pp. 625-630, 1986, *apud* PFEIFER, H., KIRSCHEN, M., SIMOES, J. P., Thermodynamic Analysis of EAF Electrical Energy Demand, In: EUROPEAN ELECTRIC STEELMAKING, 8th, 2005, Birmingham, *conference*, Institute of Materials, Minerals and Mining, 9-11 Mai, 2005, 19 p.

ÁVILA, T. A., FREIRE, R. S., SILVA, G. F. B. L., BORGES, R. N., Design of Slag Compatible with refractory systems, In UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, *conference*, Salvador, 2009. 6p.

ÁVILA, T. A., Otimizando as Operações, *Metalurgia Materiais & Mineração*, São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia - ABM, v. 66, n. 607, p. 387-389, Set/Out 2010.

BASU S, LAHIRI AK, SEETHARAMAN S., Phosphorus partition between liquid steel and CaO-SiO₂-FeOx-P₂O₅-MgO slag containing 15 to 25 pct FeO, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, 38B(4), pp. 623-630, August; 2007.

BASU S, LAHIRI AK, SEETHARAMAN S., Phosphorus partition between liquid steel and CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO slag containing low FeO, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, 38B(3); pp.623-630 June, 2007.

DEO B., HALDER, J., SNOEIJER B., OVERBOSCH A., BOOM, R., Effect of MgO and Al₂O₃ variations in oxygen Steelmaking (BOF) slag on slag Morphology and Phosphorus distribution, *Ironmaking and Steelmaking*, 2005, vol 32, N°1, pg 54-60.

DISTIN, P. A., WHITEWAY, S. G., MASSON, C. R., *Can. Met. Quart.*, 10, p.73,1971, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'etudes Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

GASKELL, D. R.. Early Models of the Thermodynamic Behavior of Slags and Salts. In. MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 6th, 2000, Stockholm.

GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'etudes Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

GAYE, H., *Modeling of The Thermodynamic Properties of Complex Metallurgical Slags*, In. MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 2nd, 1984, Lake Tahoe, 357-375p.

GAYE, H.. 2003, San Nicolas. Iron & Steelmaking Slags. In. IAS CONFERENCE, Short Course.

GROENNER, M. C., Diagramas e Ábacos, Magnesita S.A., Contagem, 1996. Não publicado.

GUGGENHEIM, E. A., *MIXTURES*; The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys, London: Oxford University Press. 1952. 271p.

HARA, S., OGINO,K., *ISIJ International*, vol. 32, 1992, 81, apud MORALES, R. D., LULE, R. G., LÓPEZ, F., CAMACHO, J., ROMERO, J. A., The Slag Foaming Practice in EAF and Its Influence on the Steelmaking Shop Productivity, *ISIJ International*, Tokyo, vol. 35, n. 9, 1054-1062 p., 1995.

ITO, K., FRUEHAN, R. J., Study on the Foaming of CaO-SiO₂-FeO Slags: Part I. Foaming Parameters and Experimental Results, *Metallurgical Transactions B*, vol. 20B, 509-514p., August, 1989.

ITO, K., FRUEHAN, R. J., Study on the Foaming of CaO-SiO₂-FeO Slags: Part II. Dimensional Analysis and Foaming in Iron and Steelmaking Processes, *Metallurgical Transactions B*, New York, vol. 20B, 515-521p., August, 1989.

JIANG, R., FRUEHAN, R.J., Slag Foaming in Bath Smelting, *Metallurgical Transactions B*, vol. 22B, 481-489p., August, 1991.

JONES, A. T. J., New Steel Technologies, *I&SM*, July, 1996, p. 60.

KLEIN, C. Manual of Mineralogy, Software, CD, University of New Mexico, 1999, Albuquerque.

KOKO, F., SHEARER, R., MCMILLAN, R., Early Slag Foaming to Reduce Bottom Erosion and Increase Scrap Melting Capability, In: ELECTRIC FURNACE, *Conference Proceedings*, 1997, 533-537p.

KONDRATIEV, A., JAK, E., Modeling of Viscosities of the Partly Crystallized Slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, vol. 32B, 1027-1032p., August, 2001.

KWONG, S. K., BENNETT, J., KRABBE, R., PETTY, A., THOMAZ, H., Extending Refractory Service Life Through Thermodynamic Modeling of EAF Slag Chemistry, In UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE REFRACTORIES, *Conference*, Salvador, 13-16 october, 2009.

KWONG, S. K., BENNETT, J., KRABBE, R., PETTY, A., THOMAZ, H., Thermodynamic Calculations Predicting MgO Saturated EAF Slag for Use in EAF Steel Production, *The Minerals, Metals & Society*, TMS, vol.2, 63-70 p., 2009.

LANKFORD, W. T. *et al.* (ed.), *The Making Shaping and Treating of Steel*, (10th ed.), Association of Iron and Steel Engineers, Pittsburgh, 1985, (10th ed.), 1572p.

LUZ, A.P., AVILA, T.A., BONADIA, P., PANDOLFELLI, V.C., Slag foaming: fundamentals, experimental evaluation and application in the steelmaking industry, *Refractories World Forum*, Baden-Baden: Göller Verlag Gmbh, april, 2011.

LUZ, A.P., ÁVILA, T.A., BONADIA, P., PANDOLFELLI, V.C., Thermodynamic simulations and isothermal solubility diagrams as tools for slag foaming control, *American Ceramic Society*, (2011). *No prelo*

MASSON, C. R., *CHEMTECH*, p.56 1974, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'études Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

MASSON, C. R., *J. A. Ceram. Soc.*, 51, P.134, 1968, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'études Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

MASSON, C. R., *J. I. S. I.*, 210, p. 89, 1972, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'études Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

MASSON, C. R., *Proc. Roy. Soc. London*, A 287, p. 201, 1965, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'études Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

MASSON, C. R., SMITH, I. B., WHITEWAY, S. G., *Can. J. Chem.*, 48, p. 33, 201 et 1456, 1970, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'études Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

MATSUURA, H., FRUEHAN, R.J., Slag Foaming in an Electric Arc Furnace, *ISIJ International*, Tokyo, vol. 49, n.10, 1530-1535p., 2009.

MORALES, R. D., LULE, R. G., LÓPEZ, F., CAMACHO, J., ROMERO, J. A., The Slag Foaming Practice in EAF and Its Influence on the Steelmaking Shop Productivity, *ISIJ International*, Tokyo, vol. 35, n. 9, 1054-1062 p., 1995.

OLIVEIRA SP, Considerações sobre condicionamento de escória no convertedor LD, In IAS 15th Steelmaking Conference, San Nicolás, 2005.

OZTURK, B., FRUEHAN, R.J., Effect of Temperature on Slag Foaming, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, vol. 26B, 1086-1088p., October, 1995.

PELTON, A., BLANDER, M.. Properties and Phase Diagrams of Slags. In. *MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS*, 2nd, 1984, Lake Tahoe, 281-294p.

PELTON, A. Solution Models. In. *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*, edited by: SANO, N. et al., Academic Press, San Diego, Chapter 3, 1997, 87-117p.

PFEIFER, H., KIRSCHEN, M., SIMOES, J. P., Thermodynamic Analysis of EAF Electrical Energy Demand, In: EUROPEAN ELECTRIC STEELMAKING, 8th, 2005, Birmingham, conference, Institute of Materials, Minerals and Mining, 9-11 Mai, 2005, 19 p.

PRETORIUS, E. Fundamentals of EAF and Ladle Slags and Ladle Refining Principles, Short Course presented on ISS AISE, [], 2000, Magnesita e-tech, developed by Process technology group, York. Apresenta produtos e serviços oferecidos pela Magnesita a seus clientes. Disponível em: <<http://64.8.50.43/Downloads/Theory/Fundamentals%20of%20EAF%20and%20ladle%20slags%20and%20ladle%20refining%20principles.pdf>>. Acesso em: 3/6/2011.

PRETORIUS, E.B.; CARLISLE, R.C, Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking, In 56th ELECTRIC FURNACE Conference Proceedings. ISS-15-18, New Orleans/USA, 1998, pp. 275–291.

RAMÍREZ-ARGAÉZ, GONZÁLEZ-RIVERA e TRÁPAGA, Mathematical Modeling of High Intensity Electric Arcs Burning in Different Atmospheres, *ISIJ International*, Tokyo, vol. 49, n. 6, 796-803 p., 2009.

REITER, V., MELCHER, F., HARMUTH, H., NETZER, W., Thermochemical Modeling of Electric Arc Furnace Slags: Phase Composition and Refractory Dissolution, *RHI Bulletin 1/2008 - The journal of Refractory Innovations*, (Steel Edition), RHI AG, Vienna, 29-33p., 2008.

ROSCOE, R., *Br. J. Appl. Phys.*, 1952, vol. 3, pp. 267-69, *apud* KONDRATIEV, A., JAK, E., Modeling of Viscosities of the Partly Crystallized Slags in the Al_2O_3 -CaO-FeO- SiO_2 System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, vol. 32B, 1027-1032p., August, 2001.

SAHAJWALLA, V., RAHMAN, M., KHANNA, R., SAHA-CHAUDHURY, N., O'KANE, P., SKIDMORE, C., KNIGHTS, D., Recycling Waste Plastics in EAF Steelmaking: Carbon/Slag Interactions of HDPE-Coke Blends, *Steel Research International*, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, vol.80, n.8, 535-543 p., August, 2009.

SANCHEZ, J. L. G., RAMIREZ-ARGAEZ, M. A., CONEJO, A. N., Power Delivery the Arc in AC Electric Arc Furnaces with Different Gas Atmospheres, *Steel Research International*, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, vol.80, n.2, 113-120 p., February, 2009.

SANFORD, D., GARCIDE, B., SCHONEWILLE, C., MILLER, T., EAF Refractory Performance at Pacific Steel New Zealand, In Advanced Industrial Science and Technology, *International Symposium*, Tokyo, AIST, November, 2004. 11 p.

SAUNDERS, N., MIODOWNIK, A. P. *CALPHAD Calculation of Phase Diagram A comprehensive Guide*, United kingdom; Pergamon, 1998, 479.

SILVA, A. L. V. C., *Elaboração do aço em forno elétrico a arco*, ABM-FEI Pós Graduação, 2006. 45 p. Disponível em: <http://equilibriumtrix.net/refino/forno_eletrico_acs_rev4.pdf>. Acesso em: 13/03/2011.

SIQUEIRA, R. N. C., *Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO_2 : Modelo quasi-químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye*, 271 f. Ciências dos materiais - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

SMITH, I. B., MASSON, C. R., *Can. J. Chem.*, 49, p. 683, 1971, apud GAYE, H. Cours Théorique de base pour l'elaboration du métal liquide – Cycle 2 Chimie physique des solutions – Modeles thermodynamiques des laitiers, 1976, França, Centre D'etudes Supérieures de la Sidérurgie Française, CESSID, 33 p., Janvier, 1976.

STADLER, S.A.C., EKSTEEN, J.J., ALDRICH, C., An Experimental Investigation of Foaming in Acidic High Fe_xO Slags, *Minerals Engineering*, vol. 20, 1121-1128p., 2007.

STUBBLES, J. R., The Mini-mill History, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, v. 40B, n. 2, p. 134-144, April 2009.

SUITO, H., INOUE, R., Mechanism of Dephosphorization with CaO–SiO₂–FeO Slags Containing Mesoscopic Scale 2CaO•SiO₂ Particles, *ISIJ international*, N.2, Vol 46, 188-194 p., 2006.

TAYLOR, C. R. (Ed.), *Electric Furnace Steelmaking*, Iron and Steel Society, 1985, Chelsea, 395p.

TRÖMEL, G. K., KOCH, W., FIX, N., Großkurth: Arch. Eisenhüttenwes. 40, N° 12, 969-978p. 1969, apud VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE, *Slag Atlas*, 2nd Edition, Düsseldorf: Verlag Stahleisen GMBH, 1965. 616p.

TURKDOGAN, E. T. *Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses*. Monroeville: The metals society, 1983. 516p.

VEREIN DEUTSCHER EISENHUTTENLEUTE, *SLAG ATLAS*, 2nd Edition, Düsseldorf: Verlag Stahleisen GMBH, 1965. 616p.

WARD, R. G. *An Introduction to the Physical Chemistry of Iron & Steel Making*, Ontario, Edward Arnold, 1962. 238p.

ZHANG, S. SARPOOLAKY, H. MARRIOTT, N. J. LEE, W. E. Penetration and Corrosion of Magnesia Grain by Silicate Slags, *British Ceramic Transactions*, vol 99, p.248-255, 2000.

ZHANG, S. SARPOOLAKY, H. MARRIOTT, N. J. LEE, W. E. Penetration and Corrosion of Magnesia Grain by Silicate Slags, *British Ceramic Transactions*, vol 99, p.248-255, 2000.

ZHANG, Y., FRUEHAN, R.J., Effect of Gas Type and Pressure on Slag Foaming, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, vol. 26B, 1088-1092p., October, 1995.

ZHANG, Y., FRUEHAN, R.J., Effect of the Bubble Size and Chemical Reactions on Slag Foaming, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, vol. 26B, 803-812p., August, 1995.

9. BIBLIOGRAFIA

IRON AND STEEL SOCIETY, *ELECTRIC FURNACE STEELMAKING*, Chelsea: BookCrafters, 1985. 395p.

ASSOCIATION OF IRON AND STEEL ENGINEERS, *THE MAKING, SHAPING AND TREATING OF STEEL*, Pittsburgh: Herbick & Held, 1985. 1572p.

IRSID, CENTRE D'ETUDES SUPÉRIEURES DE LA SIDÉRURGIE, *LES CAHIERS DU CESSID: L'aciérie électrique*, Metz: BERGER-LEVRAULT, 1965.

JACOMINO, V.M.F. *et al. CONTROLE AMBIENTAL DAS INDÚSTRIAS DE FERRO-GUSA EM ALTOS Fornos A CARVÃO VEGETAL*, Belo Horizonte: SEGRAC EDITORA E GRÁFICA LIMITADA, 2002, 302p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, *METALURGIA E DESENVOLVIMENTO: A corrida dos metais no Brasil*, São Paulo, 1989. 107p.

FRANÇA, J.L., VASCONCELLOS, A.C., *Manual para Normalização de Publicações Técnico-Científicas*, 8ª edição revisada, Belo Horizonte: Editora UFMG, 2009. 258p.

CEGALLA, D. P., *NOVÍSSIMA GRAMÁTICA DA LÍNGUA PORTUGUESA*, 48ª Edição, São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2008, 2ª reimpressão, 2010.

NANI JÚNIOR, J., *ABC DAS DIFICULDADES DA LÍNGUA PORTUGUESA*, Belo Horizonte: Editora Nani Língua Portuguesa, 2010. 146p.

UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS A BASE DE MgO PARA CONDICIONAMENTO DE ESCÓRIA E SEUS BENEFÍCIOS PARA O PROCESSO, REATORES E REFINO DOS AÇOS.¹

*Thiago Augusto Ávila²
Neivson José de Carvalho³
Glaucio Galdino Martins⁴
Roberto Parreiras Tavares⁵
Thiago Nogueira de Souza⁶*

Resumo

A constante busca por produtividade, qualidade e custo no mercado siderúrgico bem como investimentos em pesquisas, tem evoluído sistematicamente ao longo dos anos. Expandindo assim o conhecimento dos siderurgistas para áreas além dos metais, como óxidos e refratários, uma vez que estes elementos estão presentes em toda cadeia do ciclo produtivo. No caso particular dos óxidos, participando ativamente das etapas de refino. Dessa forma, a escória tomou o principal papel atribuído às etapas de refino e durabilidade dos equipamentos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é mostrar os benefícios da utilização de aditivos como o slag optimizer para o condicionamento de escórias. Mostrando que através da utilização de produtos ricos em MgO é possível reduzir a carga de fundentes, diminuindo o consumo energético, saturando a escória e protegendo o revestimento dos reatores.

Palavras chaves: Escória, aciaria, saturação de escórias, espumação de escórias.

UTILIZATION OF MGO BASED ADDITIVES TO SLAG CONDITIONING AND THEIR BENEFITS TO THE PROCESS, REACTORS AND STEEL REFINING

Abstract

The constant pursuit of productivity, quality and cost in the steelmaking market as well as investment in research has systematically evolved over the years, expanding the knowledge of steelmakers to the areas beyond the metals, as oxides and refractories. These elements are present in the whole steelmaking process, especially for the oxides that are actively involved in the steel refining stages. Thus, the slag has taken the leading role to the refining steps and reactors' life. In this context, the main goal of this work is to show the benefits by using additives such as slag optimizer for the slag conditioning. By using products rich in MgO, it is possible to reduce the flux charge, reducing energy consumption, slag saturation and protect the refractories lining of the reactors.

Key-words: Slag, steelmaking, slag saturation, foaming slags.

¹ 42º Seminário de Aciaria Internacional – Maio de 2011 – Salvador– BA

² Engenheiro Metalurgista, Mestrando UFMG, Assistente Técnico Especialista – Magnesita Refratários

³ Engenheiro Produção, Assistente Técnico – Magnesita Refratários

⁴ Analista Técnico – Magnesita Refratários

⁵ Professor do departamento de Metalurgia e Materiais, PHD – UFMG

⁶ Estagiário da Magnesita Refratários, graduando do curso de engenharia Metalúrgica UFMG

INTRODUÇÃO

As escórias possuem um papel importante para o refino do aço, conferindo ao mesmo limpidez e qualidade, além de afetar a vida do revestimento refratário do reator, uma vez que a escória contém óxidos e elementos que podem se combinar com o refratário, propiciando desgaste ou proteção. A adequação desta às necessidades do refino e o tipo de revestimento tornam-se imprescindíveis para garantir o menor custo ao processo. A combinação entre os diferentes elementos presentes na escória afetará a extensão das diversas reações possíveis de um sistema metalúrgico (gás, metal, escória, inclusões e refratário), bem como a cinética. Tendo em vista que as mudanças de propriedades da escória estão intrinsecamente ligadas à composição desta. Resguardada as diferenças entre os diversos reatores, a escória sempre irá afetar o refino, logo o objetivo deste trabalho é mostrar os resultados alcançados no processo pela utilização de um aditivo contendo alto teor de MgO na escória.

INFLUÊNCIA DO MGO NAS REAÇÕES DO REFINO PRIMÁRIO

Independente do tipo de equipamento, sejam conversores ou fornos elétricos, normalmente objetiva-se no refino primário a oxidação do carbono e eliminação do fósforo contido no metal líquido. Estas duas reações acontecem em um ambiente oxidante, aplicado pela injeção de oxigênio, e o contato com uma escória básica. Desta maneira, o suprimento de oxigênio garante a oxidação do carbono e do fósforo, sendo que este último se fixa na escória através da combinação do então formado pentóxido de fósforo, P_2O_5 , com o óxido de cálcio, CaO, conforme equação [1]



Assim, a quantidade de fósforo contida no metal, no final do tratamento, é definida pela equação [2], onde as principais variáveis são o potencial de oxigênio, atividade do CaO e do fósforo.

$$\ln[\% \underline{P}] = \frac{1}{2} \ln a_{3CaO.P_2O_5} + \frac{\Delta G^0}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{CaO} - \ln a_P \quad [2]$$

A atividade do fósforo no aço depende dos demais elementos presentes no banho, já a atividade do CaO dependerá fortemente da composição da escória. A fim de verificar a influência do MgO na atividade do CaO para escórias ricas em FeO (20-30%), foi calculado no programa *Thermo-calc* a atividade do CaO para diferentes teores de MgO (5, 10 e 15%) e basicidades (1, 1.5, 2 e 3). As figuras 1(a) e 1(b) mostram o valor da atividade do CaO em função do aumento da quantidade de MgO.

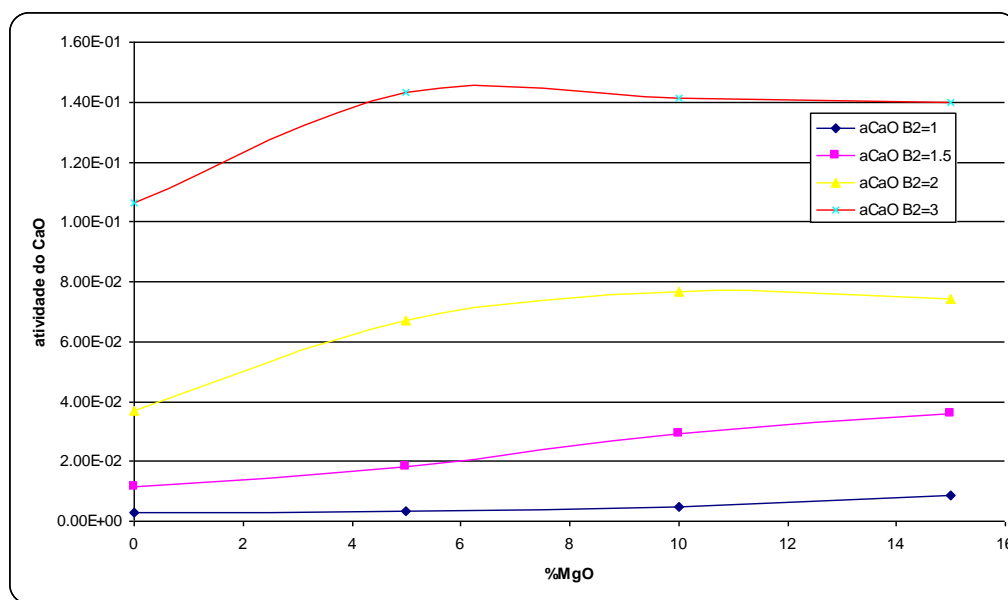


Figura 1(a) - Atividade do CaO em função da basicidade e teor de MgO, com 30% FeO.

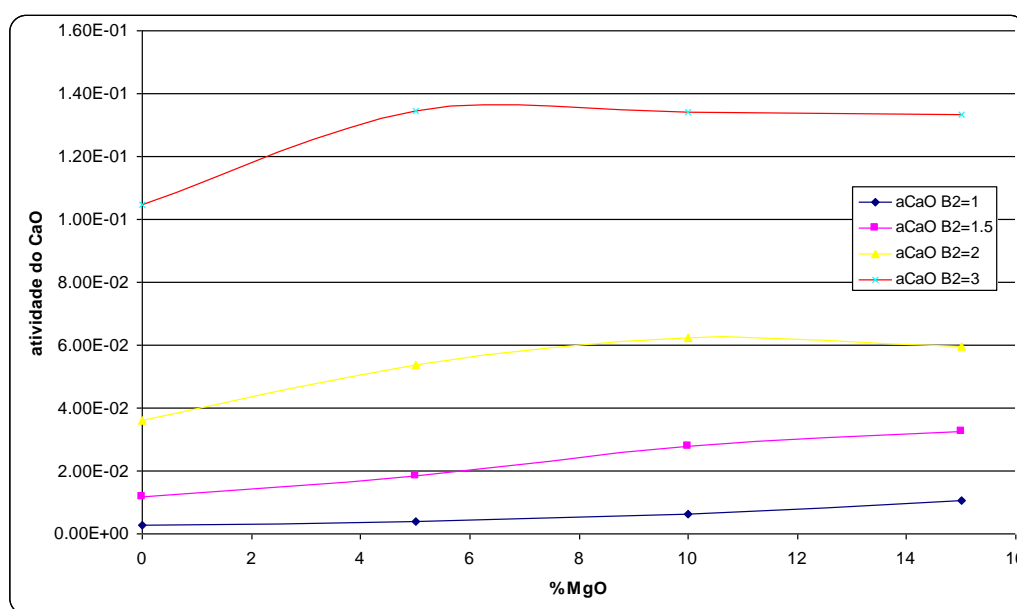


Figura 1(b) - Atividade do CaO em função da basicidade e teor de MgO, com 20% FeO.

Para o design de escória com alto poder de remoção de fósforo, pode-se também utilizar equações empíricas como a equação [3] proposta por SUI TO^(1,2). A equação [3] mostra a partição de fósforo na escória em função da composição e temperatura.

$$\text{Log} \left(\frac{(P)}{[P] \cdot \text{Fe}^{5/2}} \right) = \frac{a}{T} + b \cdot \text{CaO} + c \cdot \text{MgO} + d \cdot \text{MnO} + e \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + f \cdot \text{SiO}_2 + c1 \quad [3]$$

OLIVEIRA⁽³⁾ mostrou que os valores das constantes que multiplica cada óxido, da equação [3], obtidos via regressão, não diferem muito entre seis diferentes aciarias analisadas, tabela I.

Tabela I - Coeficientes de regressão para partição de fósforo.

Aciaria	a (1/T)	b (CaO)	c (MgO)	d (MnO)	e (P ₂ O ₅)	f (SiO ₂)	constante	R ²
A	9663,78	0,0370948	0,0377228	0	0,223778	0,0109625	-8,98548	0,6679
B	10813,8	0,0412533	0,0291553	0	0,166359	0,0180906	-9,69650	0,8529
C	12961,3	0,0373169	0,0150349	0	0,231654	0,0205020	-10,5490	0,7119
D	5090,77	0,0483800	0,0312388	0	0,206637	0,0242153	-7,12307	0,8427
E	15261,6	0,0382014	0,0204508	0	0	0,0433026	-11,6814	0,6917
F	15263,7	0,0389699	0,0268101	0	0	0,0428668	-11,5850	0,8206

Fonte: OLIVEIRA(2005)

Expressões similares e de diferentes autores podem ser encontradas na literatura, como mostra tabela II.

Tabela II - Diferentes modelos para partição de fósforo.

Turkdogan's model ²	$\log \frac{(P)}{[P]} = 5.9 \times \log (CaO) + 2.5 \times \log (FeO) + 0.5 \times \log (P_2O_5) + 10.6$
Healy's model ³	$\log \frac{(P)}{[P]} = \frac{22350}{T} + 0.08 \times (CaO) + 2.5 \times \log (Fe_t) - 16$
Optical basicity model ^{5,6}	$\log C_p = -18184 + 435.84.A - 22.35.A^2 + 22390.(1/T) - 0.06257 \times FeO - 0.04256 \times MnO + 0.359 \times (P_2O_5)^{0.3}$
Suito's model ⁷	$\log \frac{(P)}{[P] \times (Fe_t)^{0.5}} = 0.720 \times [(CaO) + 0.3(MgO) + 0.6(P_2O_5 + MnO)] + \frac{11570}{T} - 10.520$
Suito and Inoue's model ⁷	$\log (K_p) = 0.145 \times [(CaO) + 0.3 (MgO) + 0.6 (MnO)] + (22810/T) - 20.56$
Molecular slag model ¹	$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (\%Fe)^5} = 7.04 \log (\%CaO) + \frac{9922}{T_c + 17.8} - 20.2$
Quadratic formalism model ⁹	$RT \ln a_{P_2O_5}(l) = RT \ln a_{P_2O_5}(RS) + 52720 - 230.706T$

Fonte: DEO(2005)⁽⁴⁾

Pode-se notar que o valor do coeficiente, c, fator de contribuição do MgO, na partição de fósforo é positivo e próximo aos valores do CaO. Em outras palavras, o aumento deste óxido na escória contribui para remoção do fósforo dentro da variação das escórias em estudo. Valor similar para a constante c (média 0,026) foi encontrado por SUITO (0,0216) para uma equação ligeiramente diferente no sistema CaO-SiO₂-FeO. DEO(2005)⁽⁴⁾ testou os modelos citados acima, encontrando somente em um dos casos o coeficiente negativo para MgO, para escórias contendo baixo teor deste. Os demais modelos e condições continuaram positivos. Segundo DEO(2005) o valor positivo do coeficiente de MgO é atribuído à alta viscosidade da escórias ricas em MgO. Esta alta viscosidade, por sua vez, dificultaria a reversão do fósforo. Contudo, para o presente autor este fato está mais diretamente ligado ao efeito do MgO na atividade do CaO do que na viscosidade da escória, conforme mostrado anteriormente. Embora algum aumento de viscosidade pode ocorrer no final do processo para escórias pré-saturadas devido ao aumento adicional de MgO oriundo de algum desgaste refratário. A figura 2 (lado esquerdo) mostra que dependendo da composição a adição de MgO reduz a viscosidade. Embora, exista concordância entre diferentes estudos de diferentes autores, a contribuição do MgO para desfosforação tem sido um assunto polêmico e

entender os limites e detalhes de cada estudo é a chave para uma melhor compreensão.

A presença de partículas de C_2S contribui para a desfosforação, conforme mostrou SUI TO. Isto se deve pela fácil estabilização em $3CaO.P_2O_5$ na superfície das partículas. Contudo os efeitos cinéticos do aumento da viscosidade pela presença de grande quantidade de sólidos prejudica a taxa de desfosforação. A adição de MgO em quantidades inferiores à saturação permite a redução da viscosidade da escória, conforme pode ser visto no diagrama da figura 2.

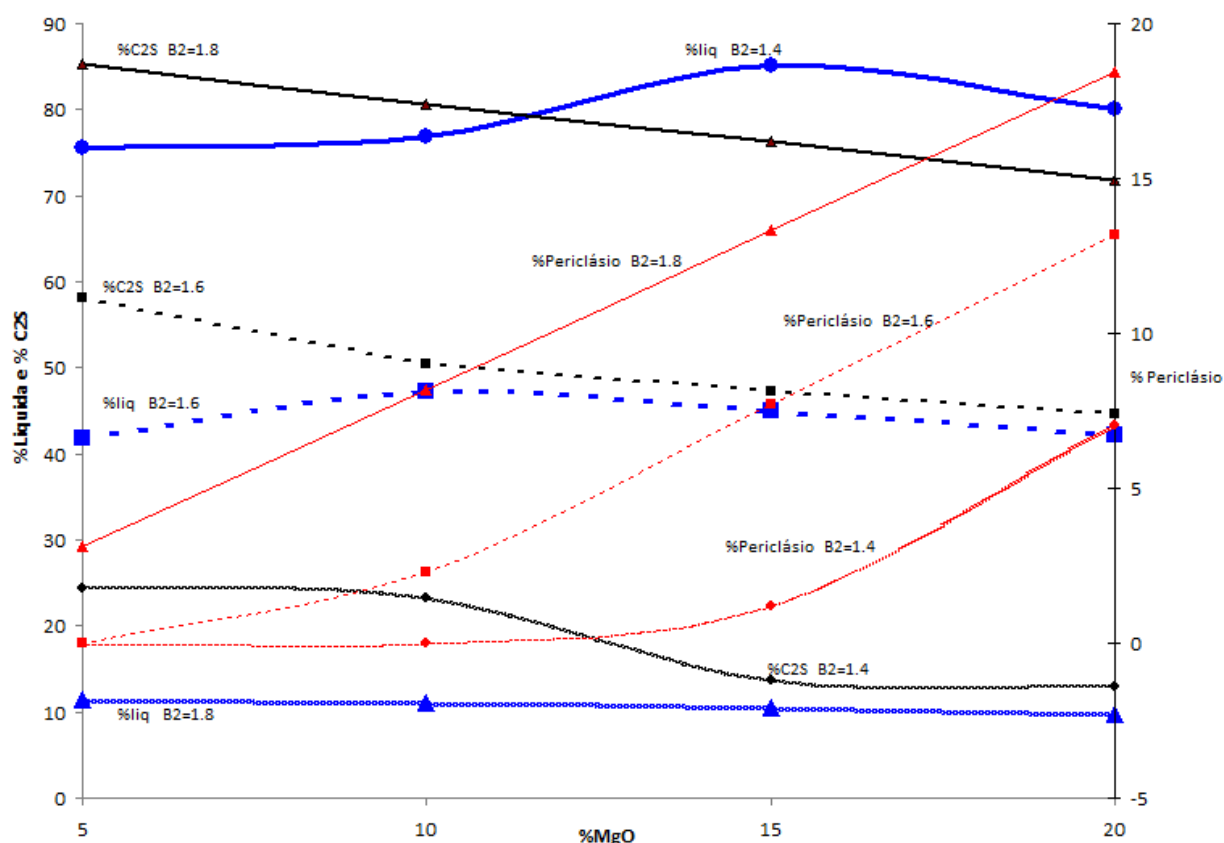


Figura 2 - relação entre a quantidade de MgO , taxa de sólidos e % de líquido

A adição de MgO até a saturação não somente diminui a viscosidade mas também, dependendo da basicidade, aumenta a quantidade de líquido na escória, permitindo trabalhar com maior quantidade de CaO em solução, figura 2. O gráfico da figura 2 mostra que ao aumentarmos a quantidade de MgO em basicidades binárias baixa, como exemplo $B_2=1.4$, um máximo de líquido irá ocorrer com 15% de MgO . Nesta condição a adição de MgO reduz o ponto de fusão da escória, dissolvendo o C_2S , trazendo mais CaO para a solução líquida. Porém, ao aumentar a quantidade de MgO superior a 15%, a taxa de sólidos na escória sobe subitamente devido a precipitação do periclásio, incrementando a viscosidade da escória. Esta alteração da taxa de sólidos irá ocorrer em relações diferentes de MgO , em função da basicidade e dos demais óxidos presentes. No presente caso, a wustita foi desconsiderada, sabe-se porém que a presença desta aumentaria a quantidade da fase líquida,

diminuindo a solubilidade do MgO. A adição de MgO, altera a quantidade de C₂S presente Este fator contribuirá positivamente para a cinética e para quantidade de CaO livre disponível para reagir. De acordo com a teoria iônica das escórias, escórias que contenham mais de 7% de MgO tendem a precipitar nas temperaturas de processo (1600°C). Desta maneira a wustita seria o primeiro precipitado a se formar tornando a escória líquida repleta de cátions livres, antes do PO₄⁻³ se associar ao C₂S, prejudicando a desfosforação. Escórias de conversores, como LD possuem basicidades altas (normalmente superiores a 2.5) e neste caso 7% é o suficiente para alcançar a saturação a 1600°C, conforme mostra figura 3.

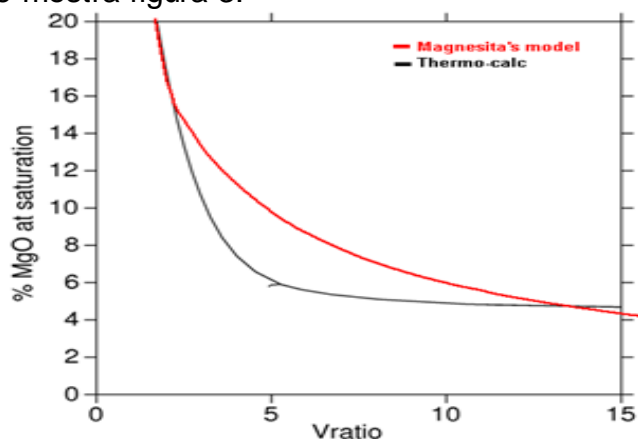


Figura 3 - Relação entre a saturação em MgO e a basicidade binária.

SEETHARAMAN e LAHIRI(2007)^(5,6) mostraram que a partição de fósforo da escória é pouco afetada se a quantidade de MgO é inferior ao limite de 7% (ou saturação), figura 4.

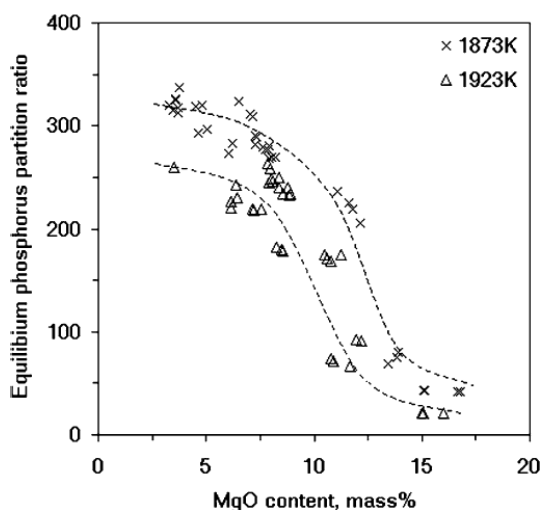


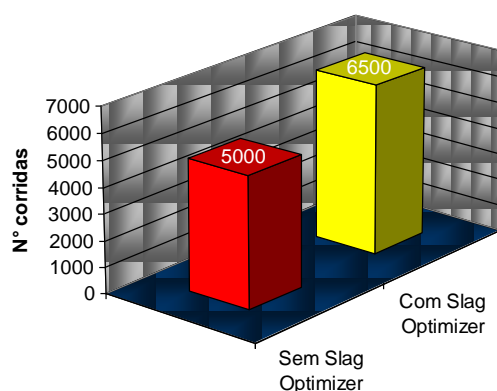
Figura 4 - Relação entre o MgO e a Partição de fósforo SEETHARAMAN(2007)

Considerando o exposto acima, pode se concluir que a utilização de MgO aumenta a atividade do CaO, contribuindo para desfosforação. A adição de MgO até o limite de saturação não prejudica a cinética do processo sendo que

a presença de MgO é desejável no final do processo para dificultar a reversão do fósforo durante o vazamento.

RESULTADOS EM CONVERSORES

A fim de garantir que o MgO não ultrapassasse o limite de saturação foi elaborado um balanço de massa e o cálculo da saturação realizado via modelo da Magnesita. Desta forma, foi proposto a utilização de um aditivo a base de MgO, para saturação da escória em uma usina integrada brasileira. Os testes com adição de MgO foram executados para cada corrida e também durante o slag-splashing. Nenhuma influência na desfosforação foi presenciada. Contudo, grandes ganhos foram observados no revestimento refratário, possibilitando aumento de campanha e produtividade do equipamento. A figura 5 mostra um ganho de 30% na campanha através da utilização de produto rico em MgO até o limite de saturação



	BOF Campaign
■ Sem Slag Optimizer	5000
■ Com Slag Optimizer	6500

Figura 5 - Campanha do Convertedor LD com e sem adição de MgO

Os intervalos de corridas para slag-splashing aumentou, sendo esta prática empregada somente quando o convertedor apresentava desgaste acentuado. A figura 6 mostra o resultado anterior e posterior ao slag-splashing utilizando o Slag Optimizer.

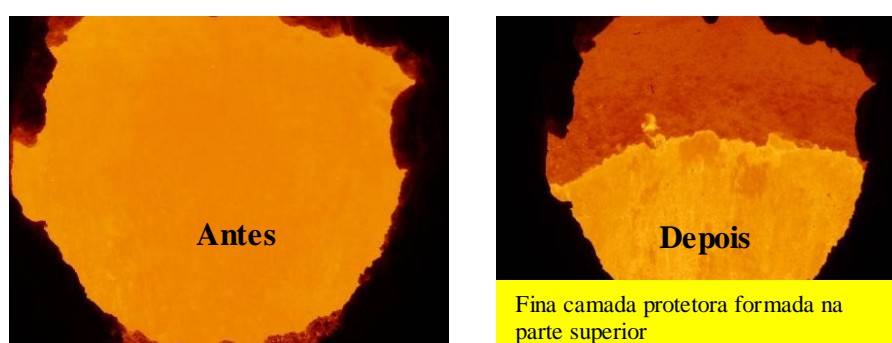


Figura 6- Paredes do convertedor antes e após o slag-splashing, utilizando aditivo de MgO

RESULTADOS EM FORNO ELÉTRICO A ARCO

No forno elétrico é dada à escória não somente o papel de refino, mas também a capacidade de afetar o consumo energético e de refratários. O principal fenômeno que ocorre no seio da escória é chamado de espumação, onde o FeO contido na escória reage com o carbono, injetado ou dissolvido no banho metálico, conforme reação[4].



Esta reação gera bolhas de CO que, ao atravessarem a camada de escória provocam um aumento no volume desta. Contudo este volume somente será significativo para escórias que apresentam uma consistência cremosa, permitindo que as bolhas de CO escapem lentamente da escória. Uma escória líquida por sua vez permitirá que as bolhas de CO escapem tão rápido que o aumento e manutenção deste volume será insignificante ou ineficiente. Já o aspecto cremoso da escória somente é possível se esta escória estiver saturada e com uma pequena quantidade de sólidos precipitados. A saturação em MgO beneficia o refino, aumentando a atividade do CaO, que é favorável às reações como a desfosforação e incrementa a quantidade de sólidos. A adição de produtos a base de MgO possibilita a manutenção e o prolongamento da espumação, uma vez que a temperatura e composição da escória são modificadas durante o processo. Esta manutenção é possível para fornos que possuem carregamento contínuo e ou injetoras. A figura 7 ilustra como é possível o prolongamento da espumação da escória através da injeção de MgO. A partir de uma basicidade e temperatura definidas a quantidade de MgO pode ser definida em função do teor de FeO (região vermelha superior do gráfico).

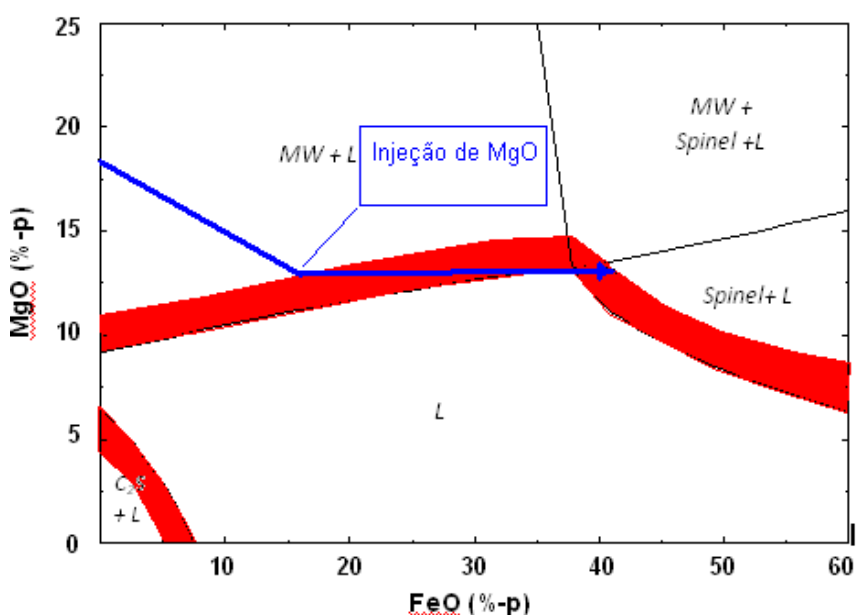


Figura 7.- Prolongamento do período de espumação através da injeção de MgO, $CaO/(SiO_2+Al_2O_3)=1.1$ e $T=1550^\circ C$.

A espumação também acontece através de outros precipitados, como o C₂S (silicato de cálcio), região vermelha no canto inferior esquerdo do gráfico, e pela precipitação do espinélio (MgO.Al₂O₃), região vermelha superior à direita do gráfico. Estes dois últimos são mais comuns para o caso de operações com basicidades ternárias baixas, inferior a 1.3 e escórias com teores de alumina apreciáveis de 10% a 15%. A linha azul representa a dissolução do MgO em função do aumento do FeO e de volume de escória, esta diluição é cessada a partir do momento que se começa a injeção de MgO, dada pela seta azul na horizontal até o momento final da corrida.

O maior benefício desta prática encontra-se no fato de que uma escória de maior volume consegue cobrir totalmente o arco elétrico, reduzindo assim a parcela de energia, que antes com uma escória convencional era perdida por radiação e aumentando a parcela de energia que realmente é transferida para o banho. Esta afirmação se traduz na redução da energia elétrica através do aumento da eficiência de transferência de calor para o banho, bem como na redução do tempo de refino. Paralelo a este fato, o aumento da campanha do revestimento do forno é eminente, uma vez que a saturação seja em MgO ou espinélio, reduz o desgaste por dissolução, bem como permite a formação da camada protetora.

Diferentes testes foram propostos em 5 aciarias elétricas na América do Sul, com produtos ricos em MgO, a base de pó e outro a base de briquete. Ambos os produtos possuem quantidades diferentes de carbono para garantir a espumação e redução do FeO, conforme tabela III.

Tabela III - Produtos a base de MgO

Produto	Formato	C	MgO	Usina testada
Slag Optimizer EAF	pó	alto	alto	A, F
INJECTMIX	pó	baixo	alto	B
Slag Optimizer ME	briquete	baixo	alto	C, D

A aciaria A possui um forno pequeno de elevadas perdas térmicas por tonelada, alta alumina e basicidades ternárias inferiores a 1. Devido às restrições de equipamentos todo o suprimento alternativo de MgO foi substituído por cal calcítica e o MgO adicionado somente em função do material em pó, Slag Optimizer EAF, na quantidade necessária para alcançar a saturação em C₂S e espinélio. Exclusivamente para aciaria A, buscou-se saturação em C₂S e espinélio devido às basicidades extremamente baixas e as restrições de carregamento. Em paralelo foi realizado um teste com o Injectmix na aciaria B, cuja o forno também é de pequena capacidade porém opera com basicidades ternárias superiores àquelas encontradas na aciaria A, B3 variando de 1 a 1.5. Para a aciaria B foi adicionado uma quantidade de material ligeiramente inferior à saturação a fim de evitar o fechamento do forno, devido à formação de cascão. Nas aciarias C e D, ambas com fornos de porte médio, operando com baixa basicidade e carga contendo alto teor de P e S, foi utilizado Slag Optimizer ME. As aciarias E e F de grande porte, operam com

basicidades ternárias superiores a 1 foram testados, Slag Optimizer ME e Slag Optimizer EAF, respectivamente.

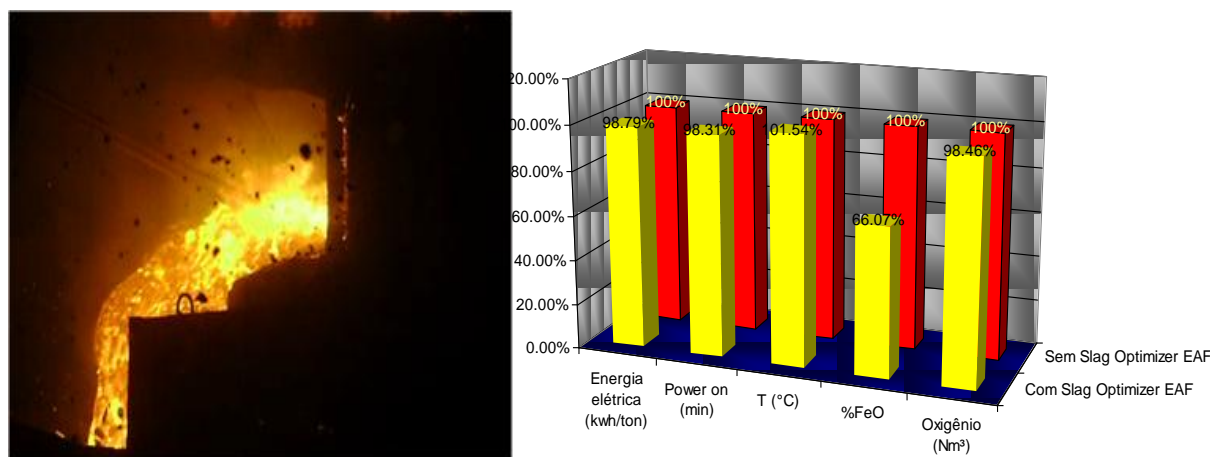


Figura 8 - Indicadores e espumação de escória, usina A.

Nestas condições a injeção do material em pó propiciou uma espumação instantânea e abundante, cobrindo toda a porta do forno e extinguindo completamente o ruído do arco (figura 8). A espumação cessava quando o produto deixava de ser adicionado. Uma análise do material proveniente da escória grudada no barrado mostrou frações de espinélio e periclásio. Acredita-se que a primeira fase sólida formada é a formação de espinélio na interface das partículas de MgO sob temperaturas mais baixas no início do refino, porém com o aumento da temperatura este se desfaz estabilizando na forma de periclásio. Observou-se 1.2% de ganho em energia elétrica com um aumento de 1.5% na temperatura, o que indica que este ganho de energia poderia ser ainda maior, pois as temperaturas de saída foram desnecessariamente superiores. Este aparente descontrole está ligado ao fato de um novo ritmo imposto a aciaria com o uso do produto, pois os operadores não poderiam prever de quanto seria o ganho a fim de adiantar as amostragens para tomada de decisão.

A injeção de Injectmix na usina B sem alteração da carga de fundentes, mostrou resultados moderados quando comparados às outras usinas (figura 9). Isto se deve pela quantidade e condições da escória. Particularmente nesta experiência optou-se por dividir o suprimento de MgO com o da cal dolomítica, observando uma distância mínima da saturação a fim de evitar o fechamento do forno devido à formação de cascão. Não foram acompanhados os demais indicadores.

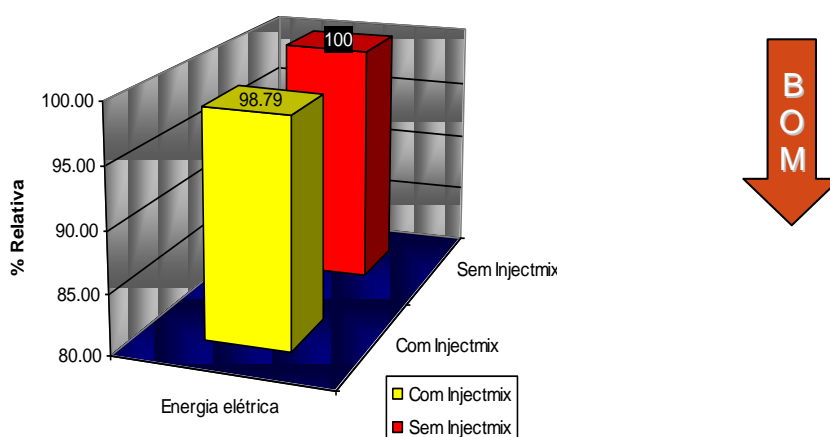


Figura 9 - Redução de energia elétrica na Usina B pela utilização do Injectmix.

Os ganhos das variáveis medidas nas aciarias C e D podem ser visualizados na figura 10. Observa-se que os ganhos maiores concentram-se principalmente no tempo da corrida, mais especificamente no tempo de refino. Durante este tempo, o material é injetado causando o aumento de volume da escória, isto reduz as perdas térmicas do processo possibilitando que a corrida se aqueça mais rapidamente, reduzindo o tempo de refino e o consumo de energia. Deste modo, a energia é reduzida pelo aumento da eficiência da transferência de calor e indiretamente pela redução do tempo da corrida.

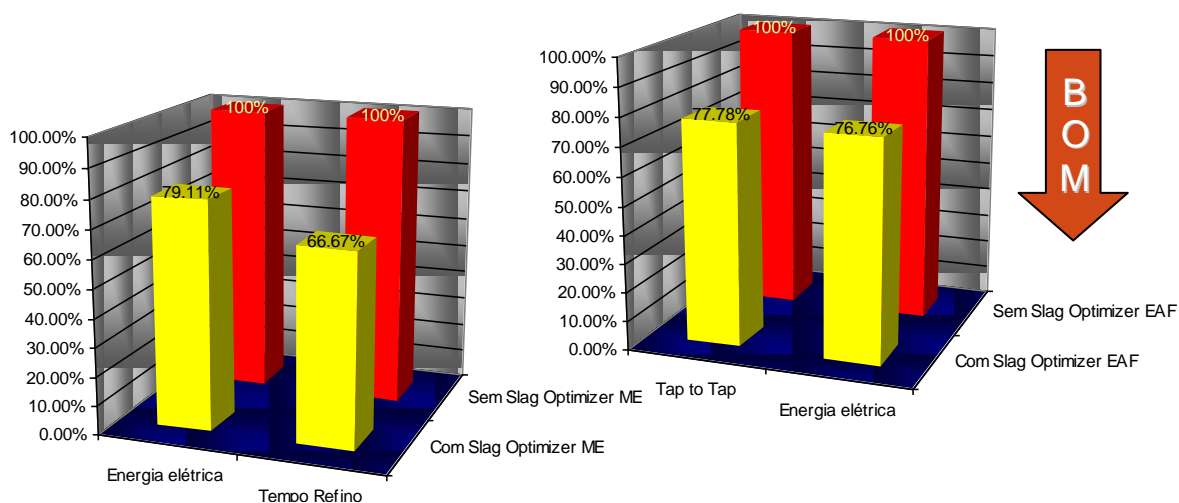


Figura 10 - Redução do tempo de corrida e consumo de energia com utilização do produto, usinas C(esquerda) e D(direita).

A condição de cada usina é única, e particularmente definida pelo processo, pessoas, qualidade de matéria prima, potência e energia disponível, dentre outros. Os ganhos podem variar de usina para usina dependendo da qualidade do processo em que esta se encontra. Contudo, a comparação com fornos menores com maiores em termos de perda térmica e eficiência energética normalmente é favorável para fornos de grande porte. Pois fornos de maior capacidade permitem que as perdas térmicas por tonelada sejam diluídas em função de uma maior carga. As figuras 11 e 12 mostram que os ganhos obtidos

para fornos de maior capacidade são menores do que aqueles obtidos para fornos pequenos, conforme previsto.

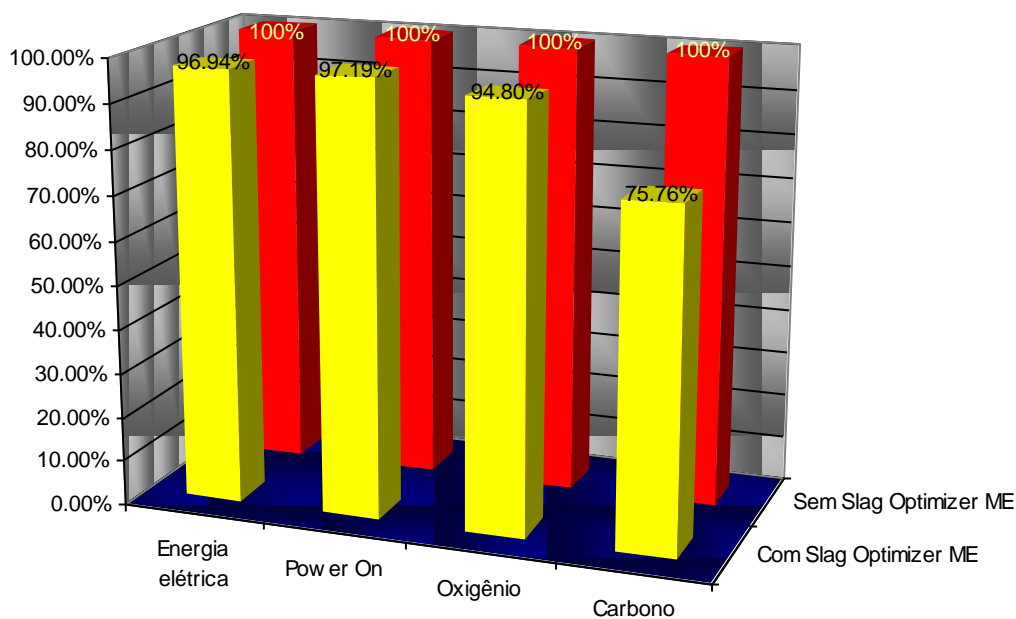


Figura 11 - Comparação de consumo de insumos com e sem Slag Optimizer, Usina E.

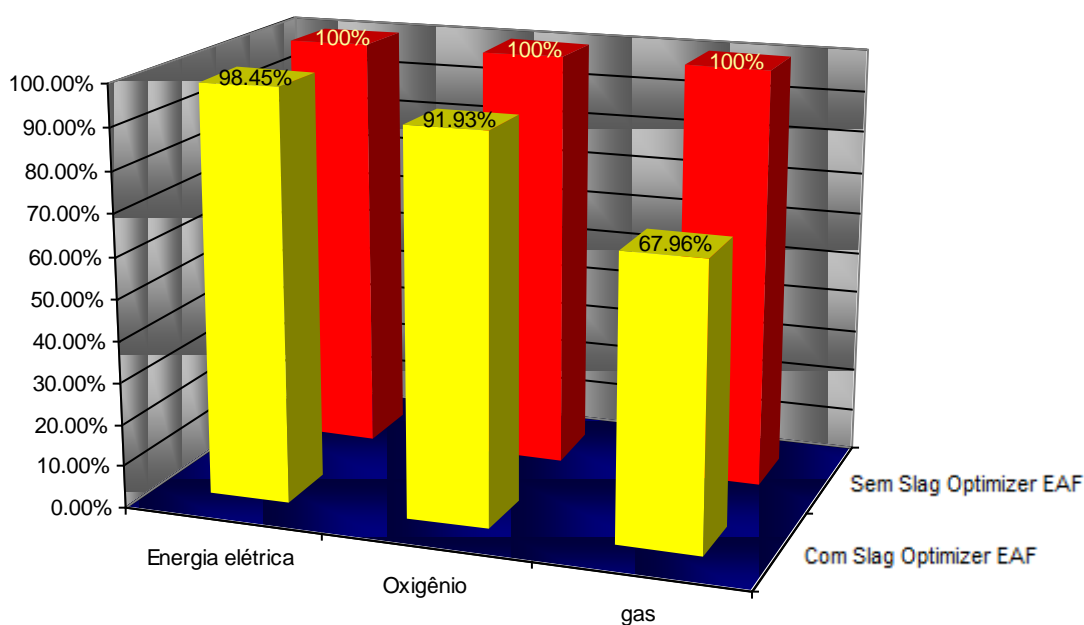


Figura 12 - Comparação de consumo de insumos com e sem Slag Optimizer, Usina F.

Pode-se notar que nos fornos grandes obteve-se uma maior redução na quantidade de oxigênio insuflada no forno quando comparada aos fornos pequenos. Independente do tipo de energia, seja química ou elétrica, houve uma redução do consumo energético total que impacta diretamente nos custos.

REFINO SECUNDÁRIO

Uma das principais reações no refino secundário além da desoxidação é a dessulfuração que acontece segundo a equação [4].



a relação que governa a extensão desta reação é a constante de equilíbrio, dada pela equação [5]

$$K_{\text{CaO}} = \frac{a_{\text{O}} \cdot a_{\text{CaS}}}{a_{\text{S}} \cdot a_{\text{CaO}}} \quad [5]$$

Como na desfosforação, as atividades dos elementos como enxofre e oxigênio dependerão dos demais elementos presentes no aço e no caso particular do oxigênio neste caso uma menor quantidade é necessária. As atividades do óxido de cálcio e sulfeto de cálcio dependerão da composição da escória. Considerando a atividade do sulfeto de cálcio como unitária, pois este é um precipitado puro, a constante de equilíbrio dependerá somente da atividade do CaO. Como vimos anteriormente, a adição de MgO aumenta a atividade deste o que contribui positivamente para a dessulfuração, deslocando a reação [4] para a direita. Este aumento da atividade do CaO pela adição de MgO é coerente com os resultados experimentais encontrados por Lehmann(2004)⁽⁷⁾, que para escórias não saturadas em CaO, a adição de MgO aumenta o grau de dessulfuração, conforme figura 13. A relação ou contribuição do MgO para dessulfuração também pode ser verificada em expressões empíricas para capacidade de sulfeto ou partição de fósforo como as obtidas por Gaye(1986)⁽⁸⁾.

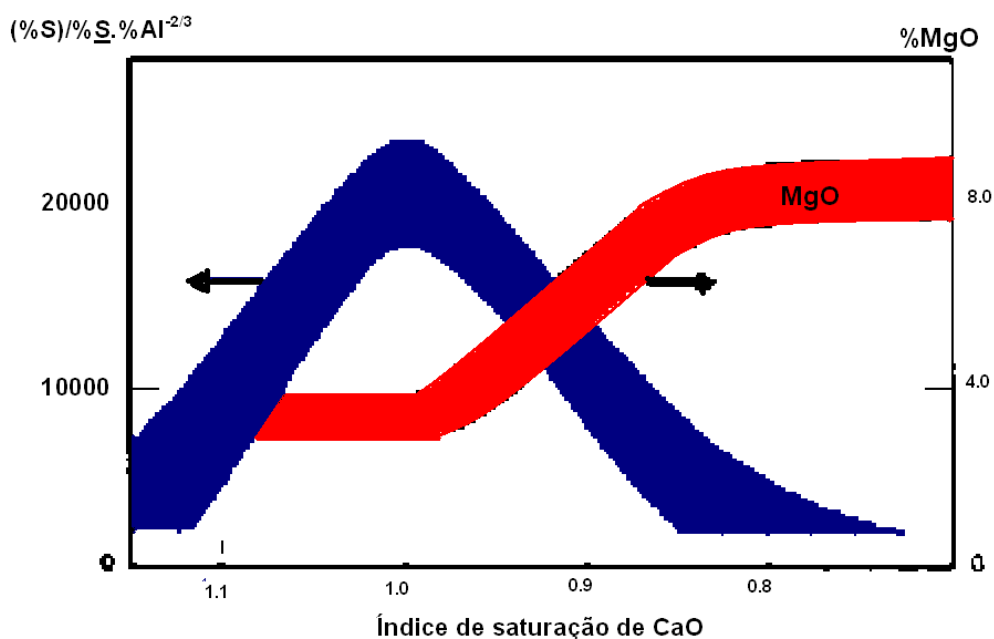


Figura 13 - Grau de dessulfuração para escórias com MgO.
Fonte: Lehmann(2004)

A manutenção da viscosidade através de adição de condicionadores de escória a base de MgO, permite a escória reagir com o refratário e durante a redução do nível de metal no lingotamento permite a adesão da mesma na parede do refratário. Esta adesão forma a camada protetora responsável pelo aumento de performance do revestimento. A figura 14 mostra a foto de um revestimento de panela recoberto com uma camada de escória saturada.



Figura 14 - Revestimento de panela com camada protetora de escória

O MgO então passa a ser vital para garantir a combinação da camada de escória aderida com o refratário, a fim de formar fases estáveis, de alto ponto de fusão e propriedades similares às do refratário. Esta adição de MgO ou produtos ricos neste óxido deve acontecer o mais cedo possível, pois reduzirá a diluição do MgO, contido no refratário, pela escória durante a etapa de refino. A figura 15 mostra a relação entre o desgaste do refratário em função da quantidade de MgO na escória e a quantidade de MgO para saturação.

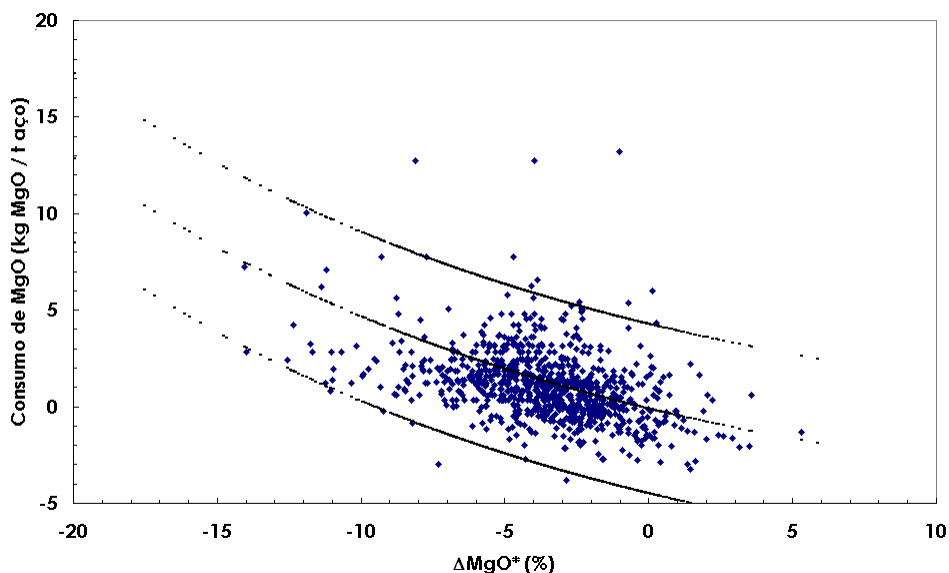


Figura 15 - Relação entre o consumo de refratário e a distancia entre o MgO contido na escória e o MgO de saturação.

CONCLUSÃO

A correta adição de MgO nas etapas de produção do aço, mostrou-se benéfica para o processo, permitindo aumentar a campanha dos reatores, bem como a melhoria da qualidade do aço. A adição de MgO aumenta a atividade do CaO e pode reduzir a viscosidade efetiva da escória, dependendo da quantidade de partida deste óxido. A saturação pelo MgO reduz o desgaste do refratário ao longo do processo e possibilita a formação de uma camada protetora. Contudo, a utilização de material de boa qualidade e concentrado é uma etapa imprescindível para o bom resultado final, conferido redução de custo, fundentes e tempo de processo.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos demais colaboradores, que devido à restrição do número de autores e colaboradores, não puderam ter seus nomes citados neste trabalho. As usinas e colaboradores destas, que por motivos de confidência não puderam ser citados, agradecemos a recepção, empenho e participação nos resultados conquistados. Por último e em especial a UFSCAR, ao Victor Carlos Pandolfelli e Ana Paula Luz, pelo apoio no desenvolvimento técnico do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) H, Inoue R, Behavior of Phosphorous Transfer from CaO–Fet–P₂O₅(–SiO₂) Slag to CaO Particles, ISIJ international, 2006, N.2 Vol 46, 180-187.
- (2) Suito H, Inoue R, Mechanism of Dephosphorization with CaO–SiO₂–FetO Slags Containing Mesoscopic Scale 2CaO·SiO₂ Particles, ISIJ international, 2006, N.2 Vol 46, 188-194.
- (3) Oliveira SP, Considerações sobre condicionamento de escória no convertedor LD, IAS steelmaking conference 2005.
- (4) DeO B., Halder J., Snoeijer B., Overbosch A., Boom R., Effect of MgO and Al₂O₃ variations in oxygen Steelmaking (BOF) slag on slag Morphology and Phosphorus distribution, *Ironmaking and Steelmaking*, 2005, vol 32, N°1, pg 54-60.
- (5) Basu S, Lahiri AK, Seetharaman S. Phosphorus partition between liquid steel and CaO-SiO₂-FeO_x-P₂O₅-MgO slag containing 15 to 25 pct FeO, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, 2007, August; 38B(4); 623-630.
- (6) Basu S, Lahiri AK, Seetharaman S. Phosphorus partition between liquid steel and CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO slag containing low FeO, *Metallurgical and Materials Transactions B*, New York, 2007, June; 38B(3); 623-630.
- (7) Lehmann J, Gaye H, Modeling and prediction of reactions involving metals slags and fluxes, In VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004; 619-624.
- (8) Gaye H, Gatellier C, Nadif M, Riboud PV, Saleil J, Faral M, Réaction métal-laitier et contrôle de la composition des inclusions résiduelles en métallurgie secondaire, In *Clean Steel 3*, Balatonfured, Högrie, 1986, 2-4 June ;759-771.

- (9) A.P. Luz, T.A. Ávila, P. Bonadia, V.C. Pandolfelli, "Slag foaming: fundamentals, experimental evaluation and application in the steelmaking industry", Refractories World Forum, (2011). No prelo.
- (10) A.P. Luz, T.A. Ávila, P. Bonadia, V.C. Pandolfelli, "Thermodynamic simulations and isothermal solubility diagrams as tools for slag foaming control", American Ceramic Society, (2011). No prelo.
- (11) Ávila T A, Otimizando as Operações, *Metalurgia Materiais & Mineração*, vol 66, set/out 2010, Associação Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineração, pag 387-389.
- (13) Avila T A, Freire R, Silva G L, Design of Slags Compatible with Refractories Systems, UNITCR 2009, Salvador 2009.
- (14) Bock M, LouisAK, Müller R, Oehler C, Computer supported calculation and evaluation of BOF slag composition, *Millennium Steel*, 2008;55-59.
- (15) Gaye et al, *Le livre de l'acier*, Sollac, France ; june 1997 ; chapter 6.
- (16) Kor GJW, Effect of fluorspar and other fluxes on slag-metal equilibria involving phosphorus and sulfur. *Metallurgical Transactions*, 1977. March 8B; 107-113.
- (17) Manning C.P. and Fruehan R.J.,. The behavior of Phosphorus in Direct-Reduced Iron and Hot briquetted Iron, *Iron and Steelmaker*, no. 4, 2003, pp. 62-72.
- (18) Pretorius EB, Carlisle RC, Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking, In *Electric Furnace Conference Proceedings*, 1998; 275-292.
- (19) Turkdogan ET, *Physical chemistry of oxygen steelmaking*, vol II; AIME, New York, 1975.
- (20) Turkdogan ET, *Satate of reactions in pneumatic steelmaking Q-BOP and BOP*, 7émes Journées Internationales de sidérurgie, Versailles; 1978.

10. APÊNDICE A – Cálculo da velocidade terminal de uma bolha na escória considerando o coeficiente de arraste

A força de arraste, F_K , que um fluido exerce sobre um objeto, ou neste caso, uma bolha pode ser avaliada pela equação 10.1 e é contrária ao sentido do movimento.

$$F_K = AKf \quad (10.1)$$

Onde, A é área característica obtida pela projeção da bolha em um plano perpendicular à velocidade relativa do fluido. A energia cinética do fluido, K , é avaliada usando-se a velocidade relativa entre a bolha e o fluido e o coeficiente de arraste, f , deve ser avaliado experimentalmente e é afetado pelo número de Reynolds. Para efeito de simplificação das expressões dadas, a bolha será tratada como uma esfera rígida de densidade inferior à do fluido.

Do balanço de forças atuantes tem-se a equação 10.2, cujo lado esquerdo é o empuxo e o primeiro e segundo termos do lado direito, o peso e a força de arraste, respectivamente.

$$\frac{\pi D^3}{6} \rho_{esc} g = \frac{\pi D^3}{6} \rho_b g + \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{1}{2} \rho_{esc} v_t^2 \right) f \quad (10.2)$$

Onde, D é o diâmetro da bolha e ρ_{esc} e ρ_b são as densidades da escória e da bolha, respectivamente. A velocidade terminal, v_t , e o coeficiente de arraste, f , podem ser avaliados em função da expressão originada do número de Reynolds, neste texto, rearranjada conforme equação 10.3.

$$v_t = \frac{Re \mu}{D \rho_{esc}} \quad (10.3)$$

Substituindo a equação 10.3 na equação 10.2 e rearranjando tem-se equação 10.4:

$$Re^2 f = \frac{4}{3} (\rho_{esc} - \rho_b) \rho_{esc} \frac{g D^3}{\mu_{esc}^2} \quad (10.4)$$

Dessa forma, o coeficiente de arraste pode ser avaliado em função do número de Reynolds através do método de tentativa e erro, utilizando-se as relações dadas pelas equações 10.5 a 10.7.

$$f = \frac{24}{\text{Re}} \forall \text{Re} \leq 1 \quad (10.5)$$

$$f = \frac{18,5}{\text{Re}^{3/5}} \forall 1 < \text{Re} \leq 500 \quad (10.6)$$

$$f = 0.44 \forall \text{Re} > 500 \quad (10.7)$$

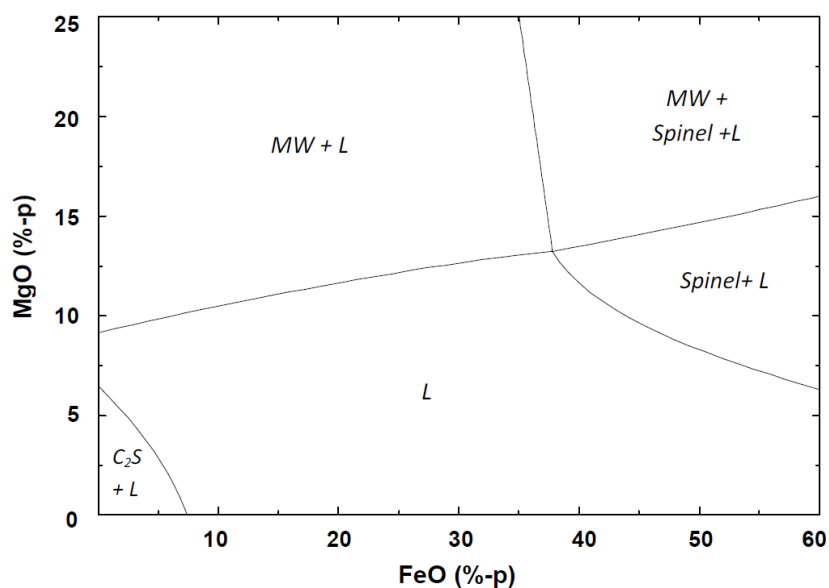
11. APÊNDICE B – Diagramas ISD à pressão atmosférica de O₂ para basicidades ternárias inferiores a 1,5

Nesta seção serão apresentados os diagramas ISD refeitos em conjunto e parceria com a GEMM da UFSCAR. O objetivo desta seção é servir de suporte e auxílio na compreensão e consulta dos estudos apresentados.

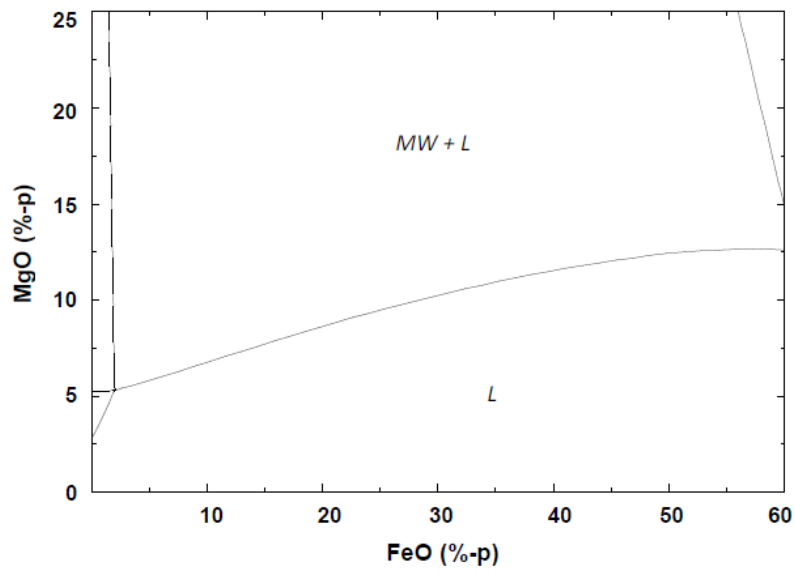
Basicidade $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1,5$, sendo $Al_2O_3 = 10\%-p$, $CaO = 23\%-p$ e $SiO_2 = 5\%-p$

e $pO_2 = 0,21$

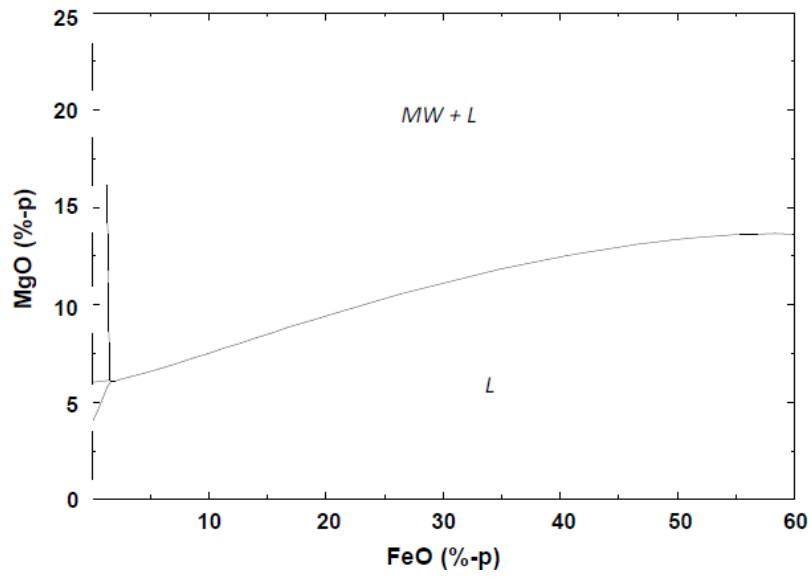
$T=1550^\circ C$



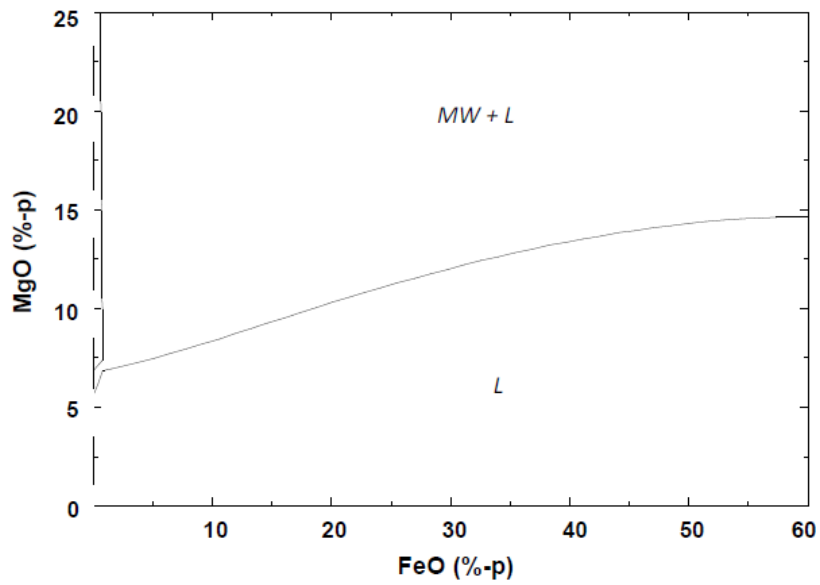
T=1600°C



T=1650°C



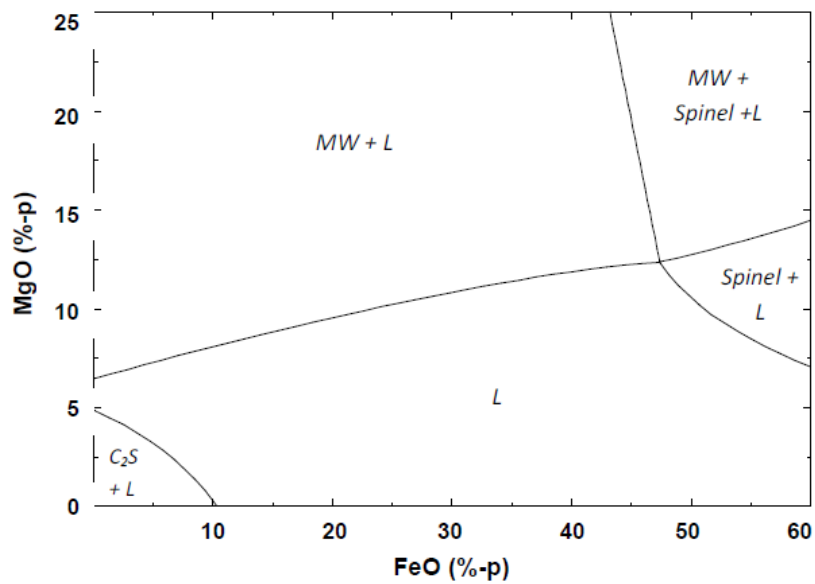
T=1700°C



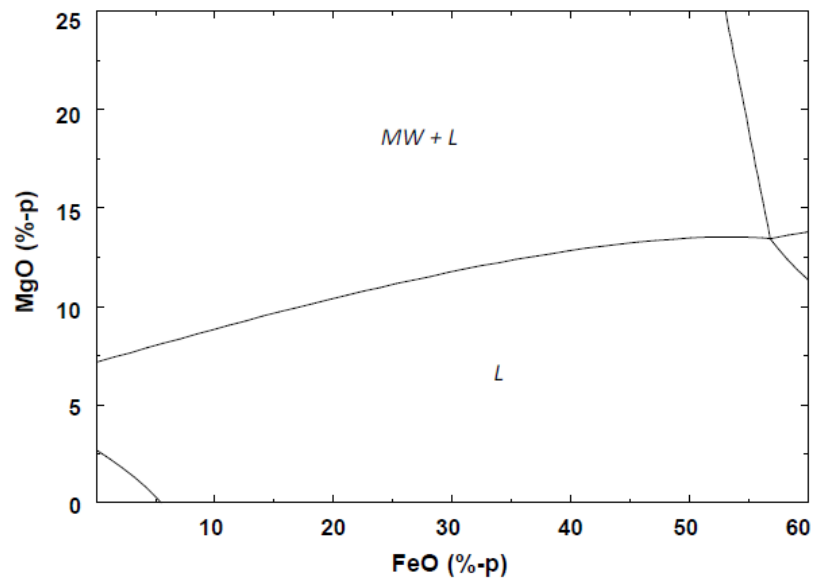
Basicidade $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1,3$, sendo $Al_2O_3=10\%-p$, $CaO=23\%-p$ e $SiO_2=7,7\%-p$ e

$pO_2 = 0,21$

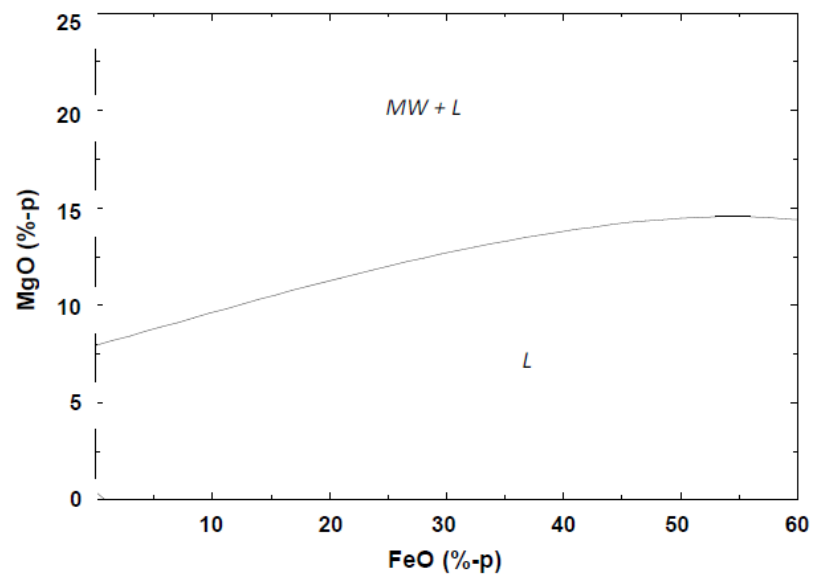
T=1550°C



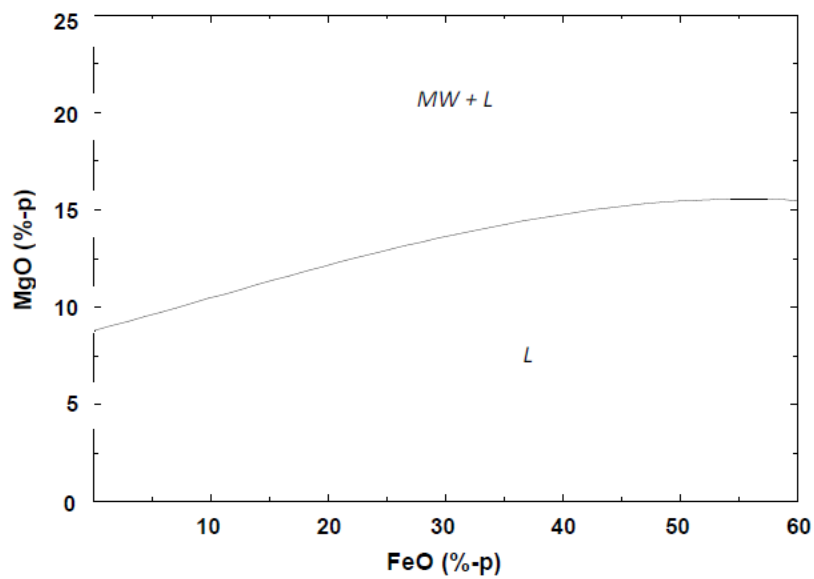
T=1600°C



T=1650°C



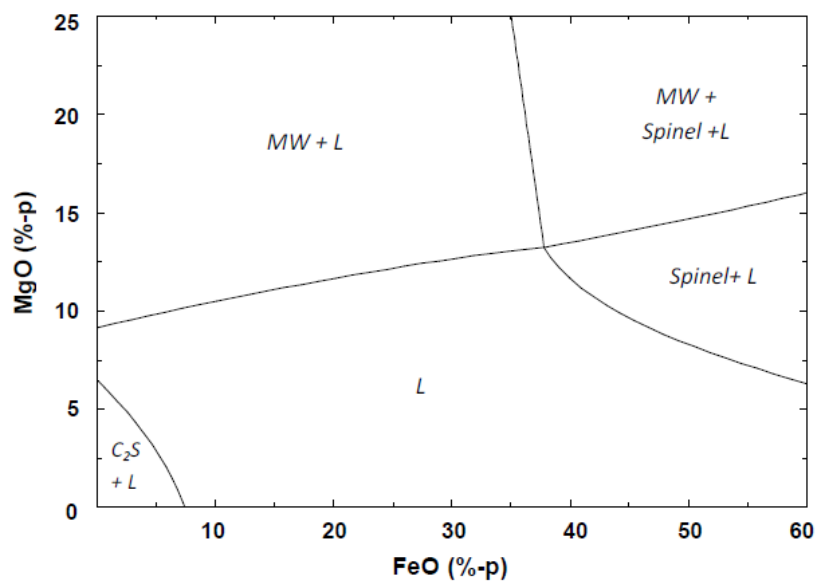
T=1700°C



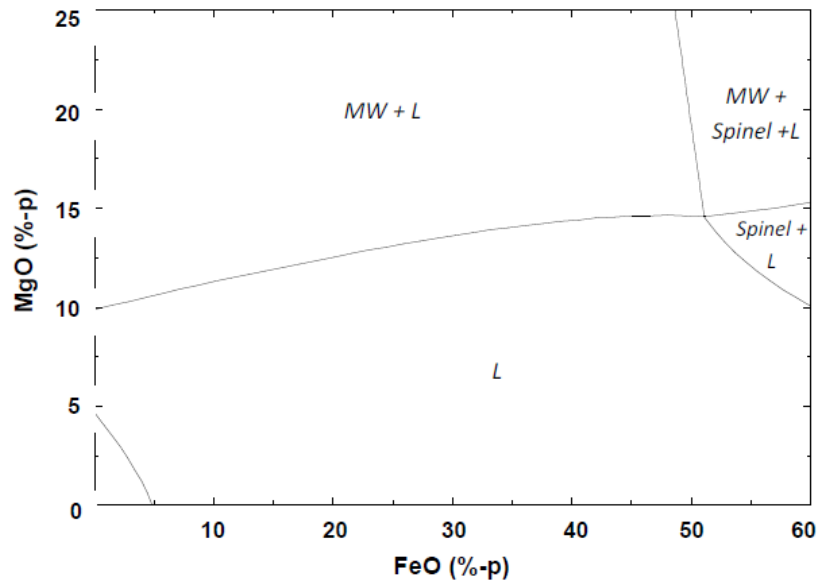
Basicidade $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1,1$, sendo $Al_2O_3=10\%-p$, $CaO=23\%-p$ e $SiO_2=10,9\%-p$ e

$pO_2 = 0,21$

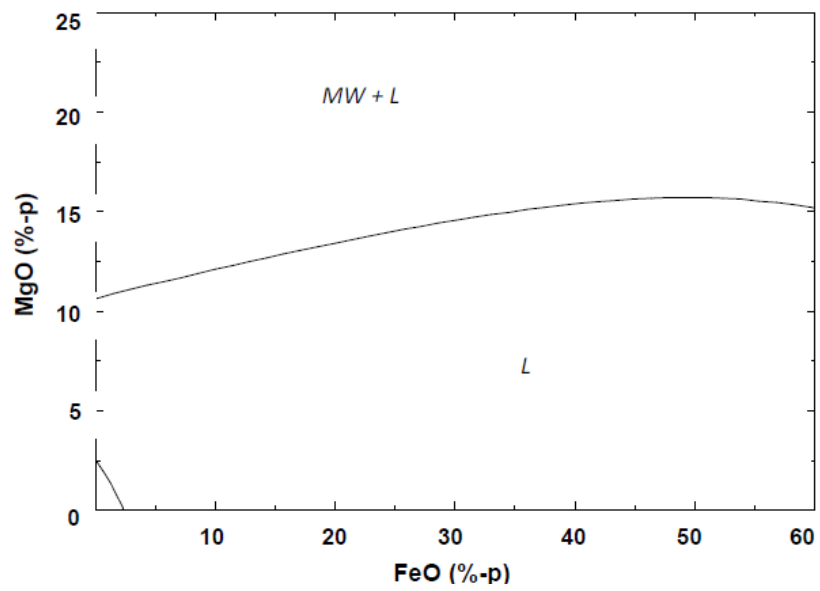
T=1550°C



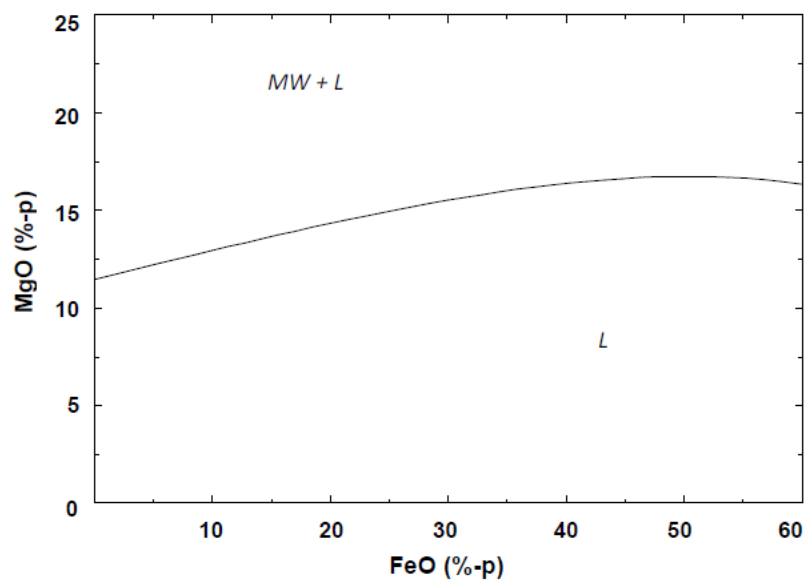
T=1600°C



T=1650°C



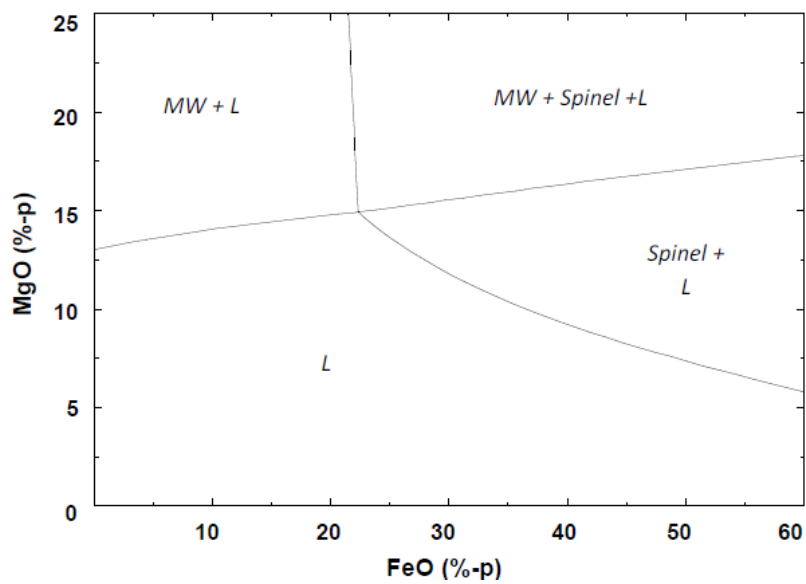
T=1700°C



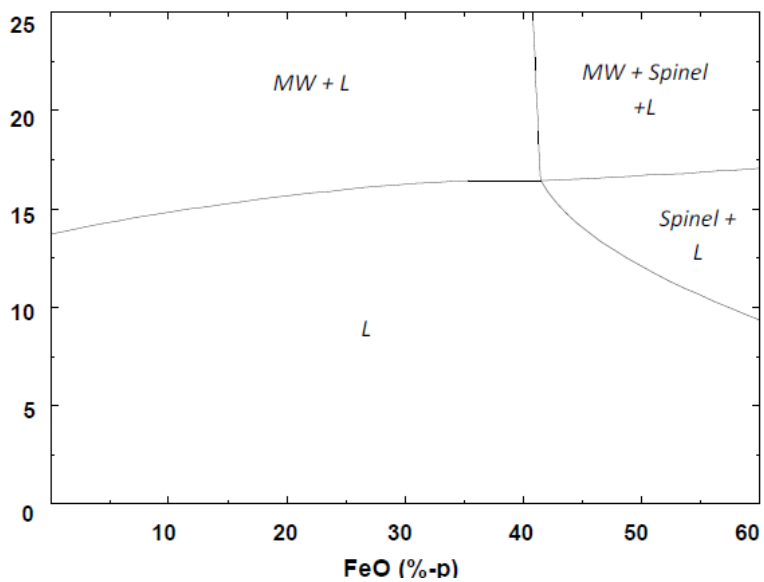
Basicidade $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 0,9$, sendo $Al_2O_3=10\%-p$, $CaO=23\%-p$ e $SiO_2=15,5\%-p$ e

$pO_2 = 0,21$

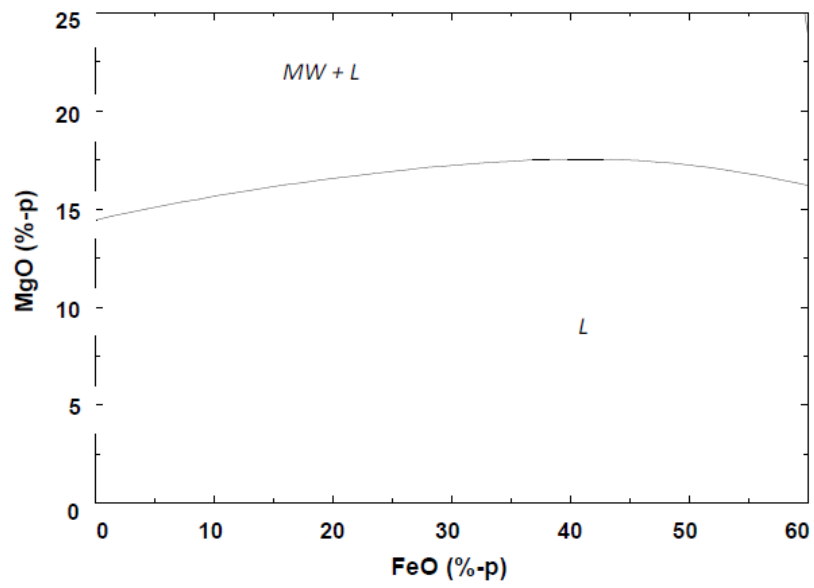
$T=1550^\circ C$



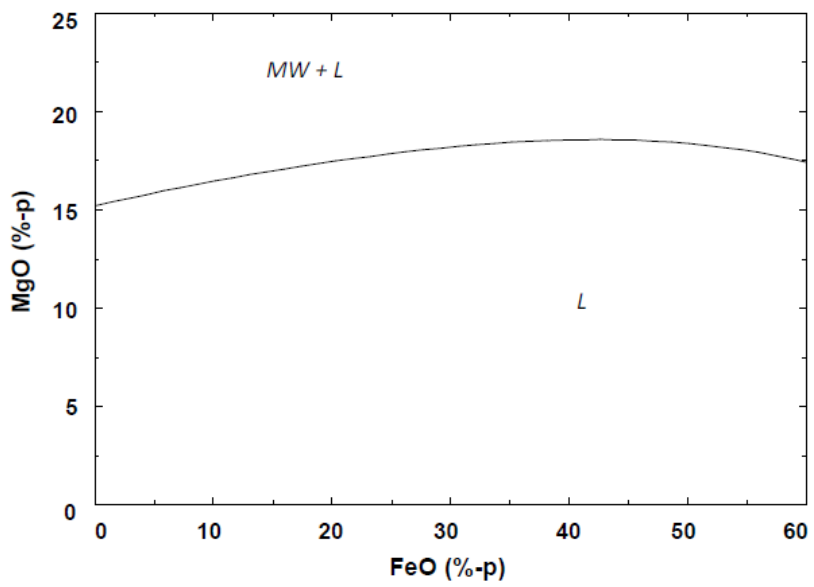
$T=1600^\circ C$



T=1650°C



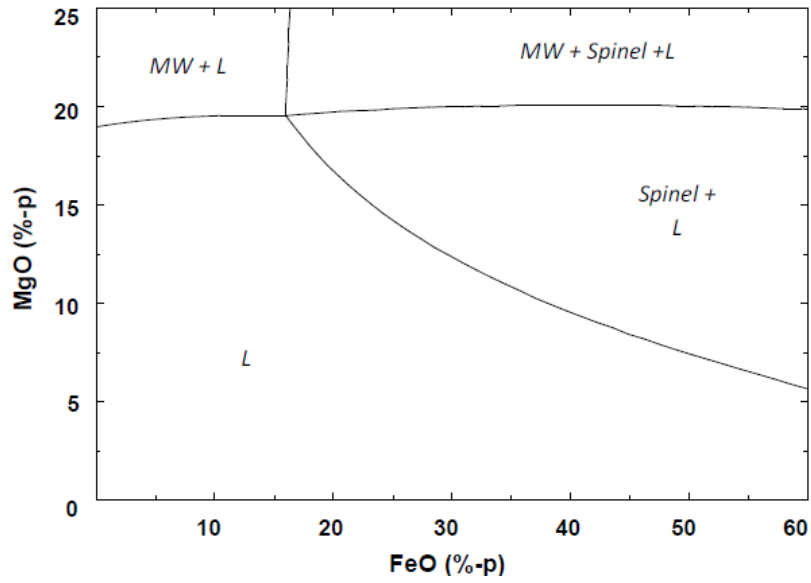
T=1700°C



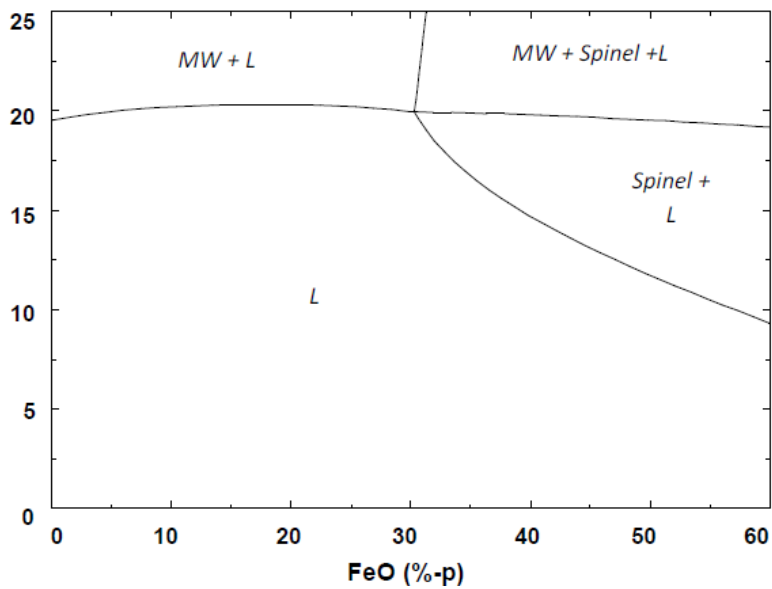
Basicidade $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 0,7$, sendo $Al_2O_3=10\%-p$, $CaO=23\%-p$ e $SiO_2=22,86\%-p$

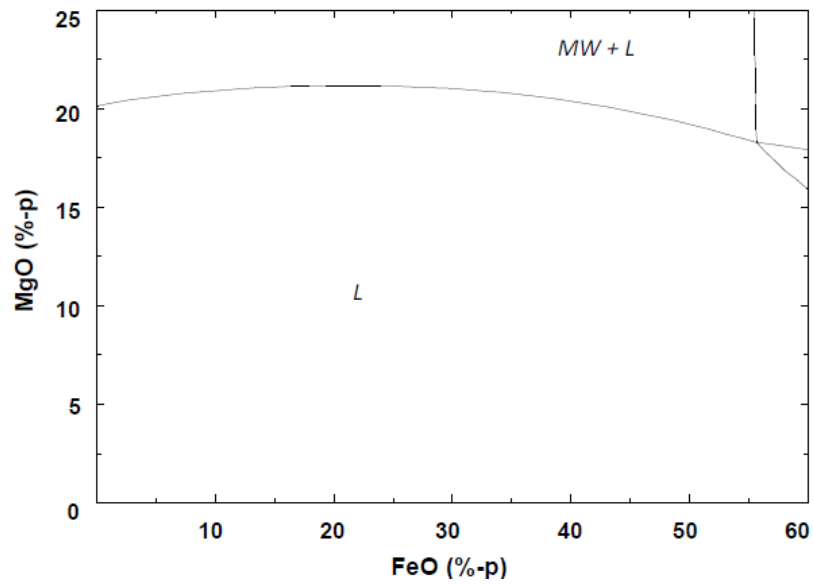
e $pO_2 = 0,21$

$T=1550^\circ C$



$T=1600^\circ C$



$T=1650^{\circ}\text{C}$  $T=1700^{\circ}\text{C}$ 