



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

**" DESENVOLVIMENTO DE FLUIDIFICANTE PARA
SUBSTITUIÇÃO DA FLUORITA NA PRODUÇÃO DO AÇO
SAE 1012 DE ALTA PUREZA "**



**Autor: Valdeci Paula Alvarenga
Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva
Co-Orientador: Dr. Sérgio Luiz Souza Costa**



Abril de 2014



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

VALDECI PAULA ALVARENGA

**" DESENVOLVIMENTO DE FLUIDIFICANTE PARA SUBSTITUIÇÃO
DA FLUORITA NA PRODUÇÃO DO AÇO SAE 1012 DE ALTA
PUREZA "**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação
Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva
Co-Orientador: Dr. Sérgio Luiz Souza Costa

Abril de 2014

A473d Alvarenga, Valdeci Paula.

Desenvolvimento de fluidificante para substituição parcial da Fluorita na produção de Aço SAE1012 de alta pureza: Briquete, escória sintética briquetada, reciclagem. [manuscrito] / Valdeci Paula Alvarenga – 2013.

98f.: il. color.; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processo de fabricação.

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



"Desenvolvimento de Fluidificante para Substituição Parcial da Fluorita na Produção de Aço SAE1012 de Alta Pureza"

Autor(a): Valdeci Paula Alvarenga

Dissertação defendida e aprovada, em 30 de abril de 2014, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Carlos Antônio da Silva (PhD) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Varadarajan Seshadri (Dr. Ing)
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Itavahn Alves da Silva (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

Eng. Sérgio Luiz Souza Costa (Doutor) - Co-Orientador
SOLVI INSUMOS

*O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice.
Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã.
(Leonardo da Vinci)*

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos que apoiaram e acreditaram no desenvolvimento deste trabalho de alguma forma, em especial a:

Deus, por permitir que pessoas boas sempre estivessem à minha volta, o que me deu força para seguir em frente;

À empresa Aperam e seus funcionários, em especial para toda a gerência de Laminação a quente e a Gerência de Aciaria por acreditarem na minha capacidade e não medirem esforços para que o trabalho fosse realizado. A empresa Solvi Insumos e sua equipe pela parceria.

Toda a banca na qual foi submetido à avaliação deste trabalho.

Dedicação especial ao orientador Carlos Antônio da Silva , co-orientador Sérgio Luiz Souza Costa, Gerente da Laminação a quente Luiz Otávio T. Procópio, Gerente da Aciaria Robson Machado, Coordenador da laminação a Quente Henrique de Castro Rodrigues e Coordenadora do controle de processo Geralda Maria Arthuso e Filipe Bueno Carvalho.

Universidade Federal de Ouro Preto, Redemat e colegas de mestrado, em especial Luiz e Gesiele.

A minha linda esposa Eliane, pela paciência nos momentos de ansiedade, pelo amor e pela ajuda sempre que precisei.

A minha mãe Conceição que é minha inspiração.

Aos meus queridos filhos que mesmo não sabendo como, mas ajudaram bastante.

A equipe do convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) pelo apoio nos testes realizados.

SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Aspectos Termodinâmicos da reação de desfosforação	20
3.2. Descrição Geral do Refino Primário do MRP-L	23
3.2.1. Refino Primário.....	25
3.3. Formação da escória no Processo MRP-L ou BOF	28
3.4. Parâmetros que Exercem Influência na Desfosforação no MRP-L	34
3.4.1. Agente formador de escória.	34
3.4.2. Influência da Temperatura na Desfosforação no convertedor.....	34
3.4.3. Influência do Volume de Escória	36
3.4.4. Influência da Basicidade e FeO na desfosforação no convertedor	39
4. METODOLOGIA	52
4.1. Equipamento Utilizado	52
4.2. Materiais Utilizados.....	52
4.2.1. Escória Recirculada	52
4.2.2. Briquete	54
4.3. Plano experimental	55
4.3.1. Coleta dos dados.....	56
4.3.2. Ajuste da Basicidade da Escória.....	56
4.3.3. Balanço de Massa Simplificado do Convertedor MRP-L.....	57
4.3.4. Condições para os testes com Briquetes de escória recirculada e alumina.....	60
4.3.5. Condições para os testes com Briquete de escória recirculada, alumina e óxido de manganês	61
4.3.6. Condições para os testes com Briquete de escória recirculada, alumina e calcário	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1. Caracterização do Processo Produtivo da Aperam.....	63
5.1.1. Parâmetros de Controle na Prática Padrão da Usina	63
5.2. Condições para realização das corridas experimentais.....	64
5.2.1. Etapa 1: Briquete com escória recirculada e alumina.....	64
5.2.2. Etapa 2: Briquete com escória recirculada, alumina e minério de manganês	66
5.2.3. Etapa 3: Briquete com escória recirculada, alumina e calcário.....	66
5.3. Etapa 4: Substituição parcial da fluorita	68
5.3.1. Avaliação da composição química e temperatura de fusão da escória.	70
5.3.2. Comparação do teor de fósforo da etapa 4 com a prática padrão utilizando fluorita.	72
5.4. Experimentos confirmatórios	72

5.4.1.Resultados operacionais comparativos escória recirculada e fluorita	73
5.5. Comparação entre os resultados obtidos na Aperam e os modelos de partição de fósforo referenciados.....	79
6 .CONCLUSÕES	83
7 .SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Fluorita granulada e finos de fluorita importada do México (APERAM 2013).....	15
Figura 3. 1 – Evolução do consumo de fluorita no convertedor MRP-L (APERAM 2012)	19
Figura 3. 2 – Fluxo de produção para aços carbono (APERAM)	24
Figura 3. 3 – Visão esquemática convertedor MRP-L (<i>Metal Refining Process with Lance</i>)	25
Figura 3. 4 – Seqüência de oxidação no Convertedor LD (HUSKEN et alii, 2011)	26
Figura 3. 5 – Evolução da composição da escória e temperatura do banho com o tempo (KOZHEVNIKOV, 1960).....	28
Figura 3. 6 – Esquema dos dois mecanismo de dissolução da cal, no diagrama ternário, CaO-FeO-SiO ₂ (CAMPOS, 1980).	30
Figura 3. 7 – Mecanismo de dissolução da cal (CAMPOS, 1980).....	31
Figura 3. 8 – Mecanismo de reação de CaO sólido com escória FeO _x -CaO-SiO ₂ P ₂ O ₅ a 1570K (DOGAN et alii, 2009).....	32
Figura 3. 9 – Efeito da temperatura sobre o teor final do fósforo em convertedores LD (CAMPOS, 1980).....	35
Figura 3. 10 – Variação do fósforo do gusa durante a desfosforação (HINO et alii,2005).....	35
Figura 3. 11 – Volume de escória em função do teor de silício no gusa líquido (THORNTON E ANDERSON, 1994)	37
Figura 3. 12 – Correlação do volume de escória com o teor de fósforo no final de sopro (THORNTON e ANDERSON, 1994)	38
Figura 3. 13 – Ocorrência de cascão na lança em função do teor de silício do gusa líquido (GONSALVES, 2005).	39
Figura 3. 14 – Influência da basicidade no teor final do fósforo com utilização das duas prática de formação de escória (ANTLINGER et alii, S/D).	40
Figura 3. 15 – Vantagens da utilização da nova escória no processo de desfosforação (ANTLINGER et alii, S/D)	41
Figura 3. 16- Efeito da basicidade na desfosforação com a primeira escória (TIAN et alii, 2009)	42
Figura 3. 17 – Efeito da basicidade na desfosforação com a segunda escória (TIAN et alii, 2009).....	43
Figura 3. 18 – Sistema CaO-SiO ₂ -CaF ₂ (OGASAWARA et alii, 2011).....	44
Figura 3. 19 – Sistema CaO-SiO ₂ -FeO (OGASAWARA et alii, 2011)	45
Figura 3. 20 – Partição de fósforo no convertedor LD para várias condições de refino (HUSKEN et alii, 2011).....	46
Figura 3. 21 - Influência da basicidade e o teor de FeO da da escória na partição do fósforo (HUSKEN et alii, 2011).....	46
Figura 3. 22 - Influência do teor de FeO na fluidez da escória (HUSKEN et alii, 2011).	47
Figura 3. 23 - Influência do teor de MgO na fluidez da escória (HUSKEN et alii, 2011).....	48
Figura 4. 1 – Peneiramento da escória	53
Figura 4. 2 – Carregamento do caminhão.	53
Figura 4. 3 - Briquete utilizado nos testes.	54
Figura 5. 1 – Diagrama Ternário CaO, MgO e SiO ₂ (SLAG ATLAS, 2005).....	71

Figura 5. 2 - Comparação dos resultados de fósforo da fluorita e do briquete na etapa 4	72
Figura 5. 3 – Composição química da escória final de sopro Al_2O_3 , MgO em (%)	73
Figura 5. 4 – Fósforo de entrada do convertedor	74
Figura 5. 5 – Partição de fósforo no convertedor	74
Figura 5. 6 – Teor de Si do gusa de entrada do convertedor	75
Figura 5. 7 – Consumo de Cales (Cal calcítica e Cal dolomítica) x 10	75
Figura 5. 8 – Volume de oxigênio soprado	76
Figura 5. 9 – Carbono fim de sopro	76
Figura 5. 10 – Teor de enxofre do gusa.	77
Figura 5. 11 – Teor de enxofre do aço no forno sem considerar a dessulfuração na panela	77
Figura 5. 12 – Carbono do gusa carregado.....	78
Figura 5. 13 – Tempo de sopro.....	78
Figura 5. 14 – Relação temperatura fim de sopro x carbono fim de sopro	79
Figura 5.15 – Comparação da partição de fósforo real (etapa 4) com o modelo de Healy (1970).	80
Figura 5.16 – Comparação da partição de fósforo real (etapa 4) com o modelo de Suito (2006).	80
Figura 5.17– Comparação da partição de fósforo real (etapa 4) com o modelo de Bannenberg (1994).	81
Figura 5.18– Comparação da partição de fósforo da fluorita granulada (situação anterior) com o briquete (etapa 4).	81

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 - Composição típica do gusa (TIAN et alii, 2009).	42
Tabela III. 2 – Resumos dos principais resultados encontrados na literatura.....	49
Tabela IV. 1 – Peso de sílica em função do teor de silício do gusa.	58
Tabela IV. 2 - Relação do peso da cal	58
Tabela IV. 3 – Peso de escória em função do teor de silício do gusa.....	60
Tabela IV. 4 – Composição química típica do briquete (%).	60
Tabela IV. 5 – Composição química do briquete (%).	61
Tabela IV. 6 – Composição química média do briquete (com alumina e calcário) (%)	62
Tabela IV. 7 – Composição química média do briquete (%).....	62
Tabela V. 1- Média e desvio padrão dos parâmetros de acordo com a prática padrão utilizada pela Aperam (utilizando fluorita).	63
Tabela V. 2- Composição química média (%) dos briquetes utilizados em cada etapa.	64
Tabela V. 3 - Média geral e desvio padrão dos parâmetros comparando a prática padrão utilizada pela Aperam e a etapa1.	65
Tabela V. 4 – Média geral e desvio padrão dos parâmetros comparando à prática utilizada pela Aperam e etapa 2.	66
Tabela V. 5 - Média geral e desvio padrão dos parâmetros comparando a prática padrão utilizada pela Aperam e a etapa 3.	67
Tabela V. 6 – Média Geral e desvio padrão dos parâmetros comparando a prática padrão utilizada pela Aperam e a etapa 4.	68
Tabela V. 7 – Resumo dos principais resultados obtidos encontrados na literatura.....	82

LISTA DE NOTAÇÕES

SAE1012 – Aço baixo carbono 0,12% de carbono

BOF - Basic Oxygen Furnace

LD – Convertedor BOF

MRP-L - Metal Refining Process with Lance

PTG – Pré-tratamento do gusa

$\%(P_2O_5)/\%[P]$ – Partição de fósforo, fósforo da escória dividido pelo fósforo do aço

$\%(P)/\%[P]$ – Partição de fósforo, fósforo da escória dividido pelo fósforo do aço

$2CaOSiO_2$ – Ortosilicato

$FeOSiO_2$ - Faialita

ICP - Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

ppm - parte por milhão (%10.000)

PPC – Perda por calcinação

RESUMO

A quantidade de escória necessária para o refino do aço no processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) é considerada uma das variáveis importantes, exercendo influência direta para o sucesso do refino primário do aço líquido. Embora a quantidade de escória, possa variar um pouco entre as aciarias, um valor considerado razoável está entre 70 e 80 kg de escória por tonelada de aço líquido. A principal variável que contribui de maneira significativa para a determinação da quantidade de escória é a massa de silício na carga. Esse trabalho teve como principal proposição, avaliar a viabilidade da utilização de escória recirculada visando à substituição parcial da fluorita adicionada durante a etapa de sopro no convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) da aciaria da Aperam-Usina de Timóteo.

Foi elaborado um planejamento de experimentos visando à substituição total e parcial da fluorita no refino primário do aço, onde foram realizadas as corridas com e sem utilização de escória recirculada briquetada. Foram coletadas amostras do banho metálico e da escória após o sopro de oxigênio para avaliação dos resultados, tendo como foco a formação de uma escória que mantivesse a desfosforação do aço, no mínimo, nos mesmos patamares. Na última etapa foi produzida também uma seqüência de corridas para comparar os efeitos do novo procedimento com a prática padrão da Aperam-Usina de Timóteo. Os resultados mostraram ser viável a utilização desse fluidificante, em substituição à fluorita que é normalmente adicionada na prática padrão da Aperam.

O teor de fósforo final do aço para as corridas experimentais em comparação a prática anterior foi reduzido, em valores médios, de 0,016 para 0,010%;

O estudo permitiu desenvolver as opções de substituição total e parcial da fluorita no refino primário do aço. Optou-se pela substituição parcial em função da existência de finos disponível na usina. Tal opção, já está padronizada, permitiu uma redução no consumo de fluorita de 40% no convertedor.

Palavras-chave: Briquete, escória sintética briquetada, reciclagem

ABSTRACT

The amount of slag required for steel refining in the MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) process is considered an important variable influencing directly to the success of the primary refining. Although the amount of slag may vary slightly among the steelworks a value between 70 and 80 kg of slag per ton of liquid steel is considered reasonable. The mass of silicon in the charge (hot metal and scrap) contributes significantly to the determination of the amount of slag. This work had as main proposition, evaluate the feasibility of using recycled slag as an alternative to the fluorspar added during blowing in the MRP -L converter of Aperam steelworks - Timóteo plant. Fluospar is scarce and there is some environmental concern about fluorine containing residue disposal.

In order to evaluate the feasibility of using recycled slag an experimental design involving four steps was prepared. Some runs were manufactured with and without use of recycled/briquetted slag with the aim of a partial and complete substitution of fluorspar. Samples were collected from the metal bath and slag after oxygen blowing for evaluation of the results, focusing on the formation of slag able to promote the dephosphoration of the steel. In the last step it was also elaborated a sequence of runs to compare the effects of the new procedure with the routine procedure adopted by the Aperam steelmaking plant. The feasibility of this replacement is made apparent since similar results were obtained as compared to conventional practice at Aperam.

The content of the final match of steel for the experimental runs compared to previous practice was reduced average values of 0.016 to 0.010%.

The study allowed us to develop options for total and partial replacement of fluorspar in the primary refining of steel. We opted for the partial replacement due to the existence of fine available at the plant. This option already standardized, allowing for a reduction in the consumption of fluorspar 40% in converter.

Keywords: Briquette, briquetted synthetic slag, recycling

1. INTRODUÇÃO

A Aperam é produtora de aços inoxidáveis, por isso, utiliza fluorita como escorificante uma vez que o uso da alumina é restritivo devido a problemas de composição química do aço. A disponibilidade de fluorita na usina acabou por disseminar o seu uso em todos os processos de refino primário e secundário do aço na empresa.

A fabricação de aço pelo processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) da Aperam, contribui para este consumo. Como a fluorita do Brasil possui uma quantidade de Sílica (SiO_2) alta, acima de 20%, a Aperam necessita da importação deste insumo. Na figura 1.1 observa-se uma fotografia da fluorita granulada e finos de fluorita resíduo de processo de peneiramento da Aperam (composição química: $\text{CaF}_2 = 82,72\%$, $\text{SiO}_2 = 10,20\%$, $\text{C} = 3,87\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,20\%$, $\text{FeO} = 0,60\%$, $\text{P} = 0,038\%$, Umidade = 0,37).



Figura 1. 1 - Fluorita granulada e finos de fluorita importada do México (APERAM 2013)

As reservas mundiais de fluorita são estimadas em 230 milhões de toneladas (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2009). Estão distribuídas em diversos países e os mais representativos apresentam as seguintes distribuições percentuais das reservas mundiais: África do Sul (17,1%), México (13,3%), China (8,8%) e Mongólia (5,0%). As reservas brasileiras contribuem com somente 0,4%. No Brasil, as reservas de fluorita de qualidade metalúrgica (teor de fluorita entre 80% a 85%) são pequenas, o que implica em necessidade de importação.

Além dos problemas comerciais relacionados ao uso da fluorita, o desempenho do revestimento refratário dos equipamentos envolvidos no processamento do aço líquido é bastante comprometido.

Diante disso, a substituição parcial ou total da fluorita na Aperam passou a ser um importante objetivo a ser perseguido. Neste sentido, uma parceria foi estabelecida com a Solvi Insumos, com o objetivo de desenvolver um fluidificante à base de escória recirculada e resíduos de finos de fluorita para a formação de um briquete, capaz de substituir a fluorita na produção de aço de elevada pureza. Neste trabalho foi possível identificar as principais variáveis de entrada e saída do convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), que caracterizam o sucesso da operação de refino. Devido às particularidades da Aperam – Timóteo as principais variáveis determinantes para esta avaliação foram a desfosforação do aço e o teor de alumina na escória. Este trabalho possibilitou a comparação do desempenho de um conjunto de fluxantes alternativos (escória recirculada e outros insumos briquetados) e da fluorita.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Substituir a fluorita granulada, utilizada como fluidificante no processo de fabricação de aço, via convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), por um composto (briquete) contendo escória recirculada deste convertedor e finos de fluorita do sistema de peneiramento da fluorita granulada, visando à manutenção da qualidade do aço e reduzir os custos de processamento.

Objetivos Específicos

Eliminar a utilização da fluorita (insumo importado) durante sopro de oxigênio no convertedor para desfosforação de aço carbono SAE1012;

Substituir a fluorita por uma escória sintética briquetada, contendo resíduo de escória gerado no processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) e finos de fluorita, para o refino primário do aço no mesmo processo;

Avaliar o impacto desta substituição na desfosforação no convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) da Aperam unidade de Timóteo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fabricação de aço pelo processo BOF (*basic oxygen furnace*) é responsável atualmente por aproximadamente 60% da produção mundial de aço conforme dados do IBS (Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2012). Esse processo tem como característica principal empregar carga metálica que é composta em seu maior percentual de gusa líquido (em torno de 80%) e o restante de sucata.

Durante o processo praticamente todo o silício é oxidado formando sílica (SiO_2). Para evitar o desgaste do revestimento refratário do forno, toda essa sílica é neutralizada com a adição de cal. A quantidade da cal é dosada de maneira a manter uma relação ideal CaO/SiO_2 na escória, e também para conseguir a remoção do fósforo do gusa líquido. Devido a formação da sílica, e também de outros óxidos formados e/ou adicionados durante o processo, tem-se um certo volume de escória que possui funções importantes para o processo. Uma delas é minimizar as projeções de metal líquido provocada pelo impacto do jato de oxigênio no banho. Essas projeções, se não controladas, provocam aderência de metal na borda do forno e na lança de oxigênio, que normalmente trazem transtornos para a operação da aciaria.

Outra variável que também está diretamente ligada com o teor de silício do gusa é o aporte térmico para o sistema. A oxidação do silício é uma reação fortemente exotérmica e representa uma boa parte da energia necessária para o sistema. Portanto o teor de silício do gusa constitui uma variável importante para o processo BOF (*basic oxygen furnace*) como um todo.

Por outro lado, é sabido também que, à medida que se reduz o teor de silício do gusa líquido, tem-se uma sensível redução no consumo de combustível no Alto Forno, que por sua vez, contribui de maneira significativa para a redução do custo de fabricação do gusa líquido. Como o gusa líquido representa o principal item na planilha de custo de uma usina integrada, a redução do seu custo pode representar ganhos para toda a cadeia produtiva. No caso da Aperam - Usina de Timóteo, operava-se com teor de silício médio no gusa líquido em torno de 0,35%. Com a mudança do redutor, coque para carvão vegetal, no Alto Forno 2, em julho de 2011, esforços vem sendo direcionados no sentido de se manter este teor de silício mais estável possível.

Conforme práticas existentes, a operação da aciaria utilizando gusa líquido contendo baixo teor de silício, implica em alguns procedimentos especiais, sendo o mais comum à utilização de carepa de laminação no basculamento do gusa e fluidificantes, que têm a função de acelerar a

formação da escória no início do processo. Um dos fluidificantes comumente utilizado é a fluorita (CaF_2). Porém, a utilização de fluorita em níveis elevados traz alguns efeitos negativos. Além do consumo, que representa um aumento do custo direto, a fluorita reduz a vida do revestimento refratário do forno. A tabela III.1 apresenta uma escala de adição de cales (cal dolomítica e cal calcítica) e fluidificante durante o sopro de oxigênio. Até 33% do sopro adiciona-se todos os fundentes.

Tabela III. 1 – Adição de cales e fluidificante durante o sopro de oxigênio (APERAM, 2013)

Adições	Tempo de Sopro (min)						
	0	5	10	15	20	25	30
Cales (%)	20	40	40	-	-	-	-
CaF_2 (%)	20	-	80	-	-	-	-

A figura 3.1 apresenta a evolução do consumo mensal de fluorita no convertedor da Aperam (ano 2012), a redução no consumo nos dois últimos meses, foi devido ao aumento do teor de silício do gusa.

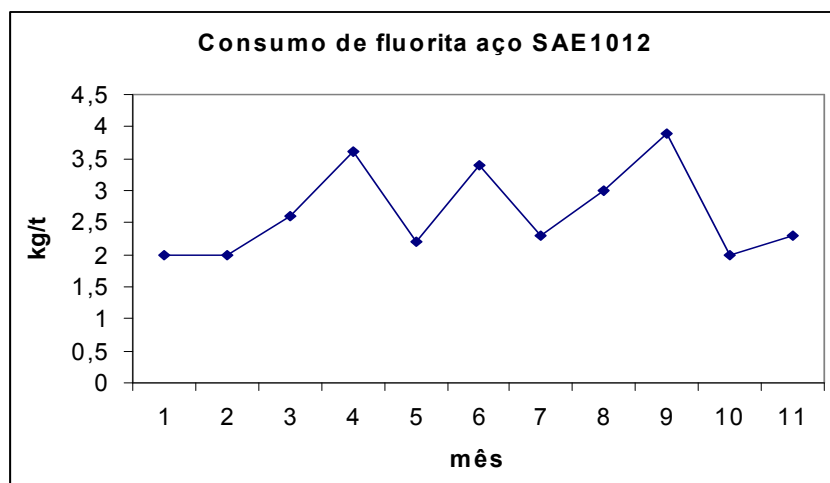


Figura 3. 1 – Evolução do consumo de fluorita no convertedor MRP-L (APERAM 2012)

A fluorita é benéfica para o controle da basicidade da escória sem prejuízo para a desfosforação do aço no sentido de ter baixo ponto de fusão (1270°C), contribuindo para redução do ponto de

fusão da escória. Ela é capaz de acelerar a dissolução da cal e normalmente é utilizada em quantidades correspondentes a 2 ~ 10% do valor da cal adicionada.

3.1. Aspectos Termodinâmicos da reação de desfosforação

De acordo com Kozhevnikov (1960) e Hino et alii (2005), o processo de desfosforação ocorre na interface metal-escória, baseia-se na oxidação do fósforo e fixação simultânea do óxido resultante em um composto do tipo $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Segundo Kozhevnikov (1960), a oxidação ocorre preferencialmente na interface devido ao alto potencial de oxidação da escória quando comparado com o oxigênio dissolvido no banho.

Por meio de análise termodinâmica, utilizando dados fornecidos por Carvalho et alii (1977), a reação de oxidação do fósforo e a variação de energia livre a ela associada podem ser representadas por:



$$\Delta G^\circ = -163244 - 138,63 T \text{ cal} \quad (3.2)$$

No equilíbrio tem-se que:

$$-163244 - 138,63T = -RT \ln \left\{ a_{\text{P}_2\text{O}_5} / [(\gamma_p \%P)^2 (\gamma_o \%O)^5] \right\} \quad (3.3)$$

Onde:

T é a temperatura (K); R é a Constante dos Gases (cal/mol*K); $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ é a atividade do pentóxido de fósforo; γ_p é o coeficiente de atividade do fósforo; γ_o é o coeficiente de atividade do oxigênio; %P e %O são as concentrações em peso, de fósforo e oxigênio no metal.

Resolvendo a equação (3.3), para a temperatura de 1330°C e considerando γ_p e γ_o iguais a 1, tem-se:

$$K_{eq.} = \frac{a_{P_2O_5}}{(\%P)^2 (\%O)^5} = 9,08 \times 10^{-9} \quad (3.4)$$

Sendo que os valores de %P e %O no gusa normalmente são inferiores a 1, então a atividade de P_2O_5 deve ser muito baixa para que ocorra a desfosforação. Assim a redução da atividade do composto P_2O_5 é realizado pela formação de compostos estáveis do tipo $3CaO.P_2O_5$ ou outros.

Quando se utiliza CaO como agente desfosforante, a reação de desfosforação terá o seguinte aspecto:



$$\Delta G^\circ = -499190 + 154,16T \quad (3.6)$$

Para calcular a energia livre (ΔG), relativa à reação de desfosforação (3.5), tem-se que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.6) na (3.7) e fazendo as seguintes considerações:

$$a_{3CaO.P_2O_5} \cong 1;$$

$$a_{CaO} \cong 1;$$

$$h_p \cong \%P = 0,10.$$

Tem-se que:

$$\Delta G = -499190 + 154,16T + RT \ln \frac{a_{3CaO.P_2O_5}}{(a_{CaO})^3 (h_p)^2 (P_{O_2})^{\frac{5}{2}}} \quad (3.8)$$

Então:

$$\Delta G = -239035 - \frac{5}{2}RT \ln P_{O_2} \quad (3.9)$$

O potencial de oxigênio envolvido na equação (3.8), segundo Campolino (1994) e Lanza (1996), pode ser avaliado por dois métodos que são apresentados pelas reações a seguir:



O gusa sendo saturado em carbono pode-se avaliar o potencial de oxigênio pela reação (3.10), da seguinte forma:

$$\Delta G^\circ = -26840 - 20,85T = -RT \ln \frac{P_{CO}}{a_c(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (3.12)$$

Na saturação em carbono e em ambientes abertos:

$$a_c = 1;$$

$$P_{CO} = 1.$$

$$RT \ln P_{O_2} = -53680 - 41,70T \quad (3.13)$$

Substituindo a equação (3.13) na (3.9), para a temperatura de 1330°C, tem-se que:

$$\Delta G = 62277,75 \text{ cal/mol.}$$

Sendo o valor de $\Delta G > 0$, indica-se que a desfosforação não deve ocorrer em ambiente redutor como o que se encontra no alto-forno.

Quando o potencial de oxigênio é determinado pela equação (3.11), onde o ambiente é saturado em oxigênio, tem-se que:

$$\Delta G^\circ = -113800 + 23,64T = -RT \ln \frac{(a_{FeO})^2}{(a_{Fe})^2 (P_{O_2})} \quad (3.14)$$

Assumindo que:

$$a_{Fe} = 1, \text{ como aproximação;}$$

$$a_{FeO} = 1.$$

se tem que,

$$RT \ln P_{O_2} = -113800 + 23,64T \quad (3.15)$$

Substituindo a equação (3.15) na (3.9), para a temperatura de 1330°C, tem-se:

$$\Delta G = -49272,30 \text{ cal/mol.}$$

Sendo o valor de $\Delta G < 0$, indica-se a possibilidade de ocorrer a reação de desfosforação em ambientes saturados de oxigênio.

Portanto são alternativas para a remoção do fósforo: no gusa, criando-se artificialmente um ambiente oxidante por meio de adições de carepa, sopro de oxigênio e agente desfosforante; ou no convertedor MRPL (*Metal Refining Process with Lance*) onde o ambiente é fortemente oxidante.

3.2. Descrição Geral do Refino Primário do MRP-L

Na aciaria, o controle do processo de produção de aços constitui o item mais crítico, pois envolve o acerto da composição química, teores residuais (P, S, N) e do tamanho e distribuição das inclusões não-metálicas que são vitais para a qualidade e competitividade dos produtos no mercado.

Ao sair do processo de redução, o ferro-gusa, quando é fabricado usando coque, apresenta elevados teores de enxofre. Tal elemento é indesejável na maioria dos aços formando inclusões de sulfeto que prejudicam propriedades mecânicas como resistência à fadiga, ductilidade,

tenacidade, fragilidade a quente e estampabilidade. Entretanto, na Aperam, não é realizado o tratamentos de dessulfuração do gusa devido ao fato do Alto Forno trabalhar com o reductor carvão vegetal (Alvarenga, 2011). Desta forma, o fósforo torna-se crítico quanto ao acerto da composição química.

O fluxo de elaboração dos aços carbono e ligado (Figura 3.1) foi desenvolvido para atender os requisitos de composição química. O fluxo de produção conta com o PTG (Pré-Tratamento de Gusa) - que é utilizado apenas para retirar o silício do gusa.

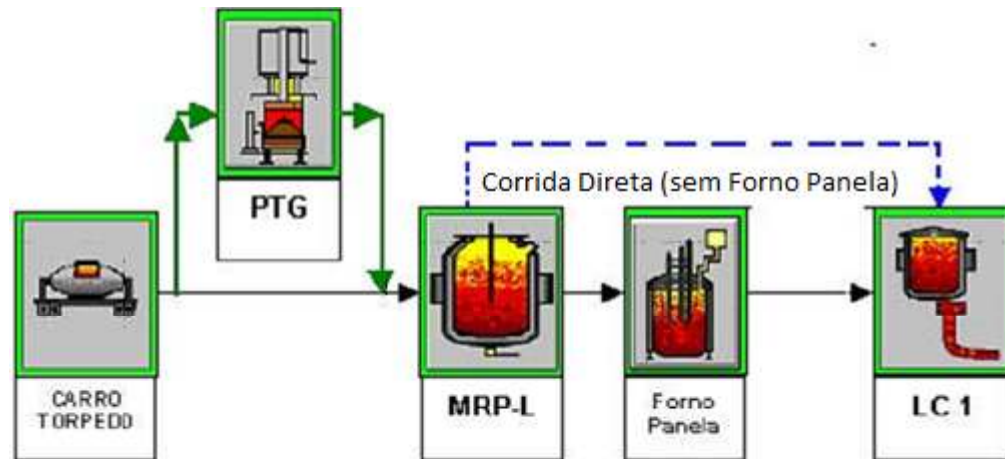


Figura 3. 2 – Fluxo de produção para aços carbono (APERAM)

No processo de refino primário no convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), é realizada a conversão de gusa líquido em aço com a adição de sucatas e fundentes, usando o sopro de oxigênio por uma lança de topo. Nesse processo, o teor de carbono é reduzido de 4% para valores entre 0,01% e 0,70%, dependendo do tipo de aço em produção.

Em processos do tipo BOF (Basic Oxygen Furnace), tal como MRP-L (*Metal Refining with Lance*), carrega-se a carga metálica (gusa líquido mais sucata), fundentes (cal calcítica, cal dolomítica, minério de ferro, fluorita, etc.). Após o carregamento do forno é feita a injeção de oxigênio a alta pressão e velocidade supersônica por meio de uma lança refrigerada a água. Ocorrem então várias reações químicas entre o oxigênio e os elementos químicos contidos na carga metálica. A maioria dessas reações é exotérmica, liberando parte da energia necessária para o sistema. A taxa de penetração do jato de oxigênio no banho metálico é uma variável muito importante para o processo. É conhecida como relação “L/Lo”, onde “L” é a penetração do jato

no banho, e “Lo”, a altura inicial do banho metálico. A relação "L/Lo" está diretamente ligada ao projeto da lança, pressão e vazão do oxigênio, altura de trabalho da lança com relação ao banho metálico. O tempo de processo, o grau de oxidação do banho e a formação da escória, são variáveis que estão diretamente ligadas com a relação "L/Lo" .

A adição de fundentes tem como objetivos principais, atender ao balanço térmico e formação da escória. A formação de escória será abordada posteriormente, ela é a principal variável para o processo de refino e também para o trabalho proposto. Em resumo, o objetivo do processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) é o refino primário do gusa líquido. A figura 3.2 mostra uma visão esquemática deste convertedor.

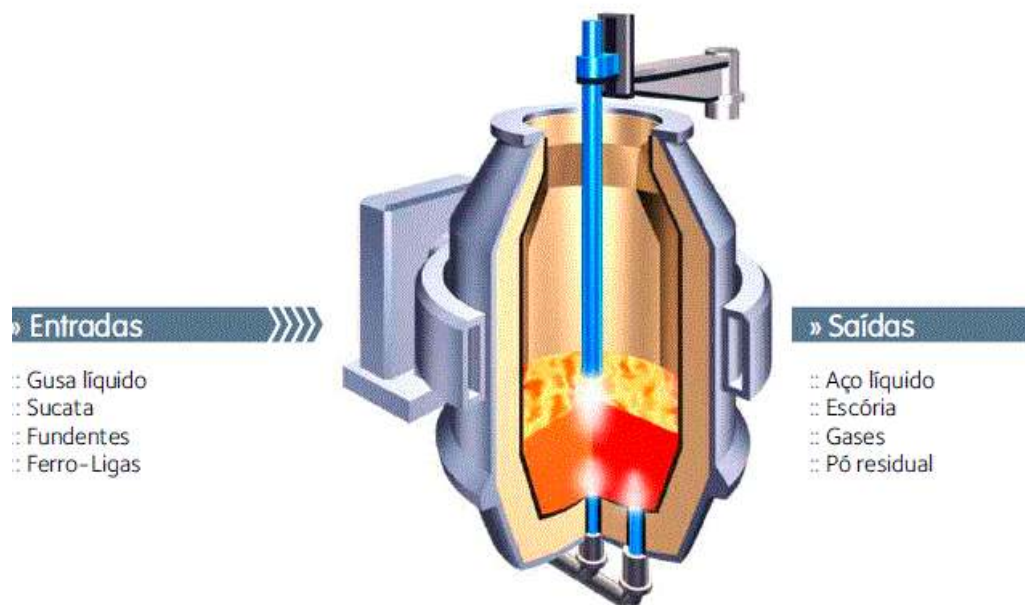
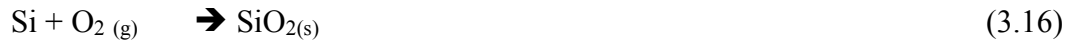


Figura 3. 3 – Visão esquemática convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*)

3.2.1. Refino Primário

No processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), além do ferro que se encontra em maior percentual, o carbono, manganês e o silício, são os outros principais elementos constituintes da carga metálica. Com a injeção de oxigênio, já no início do sopro esses elementos são oxidados.

A seqüência inicial de oxidação durante o processo de fabricação do aço no convertedor é: silício, manganês, carbono e fósforo. As principais reações são:



No entanto, com o decorrer do sopro, essa ordem é alterada conforme figura 3.4.

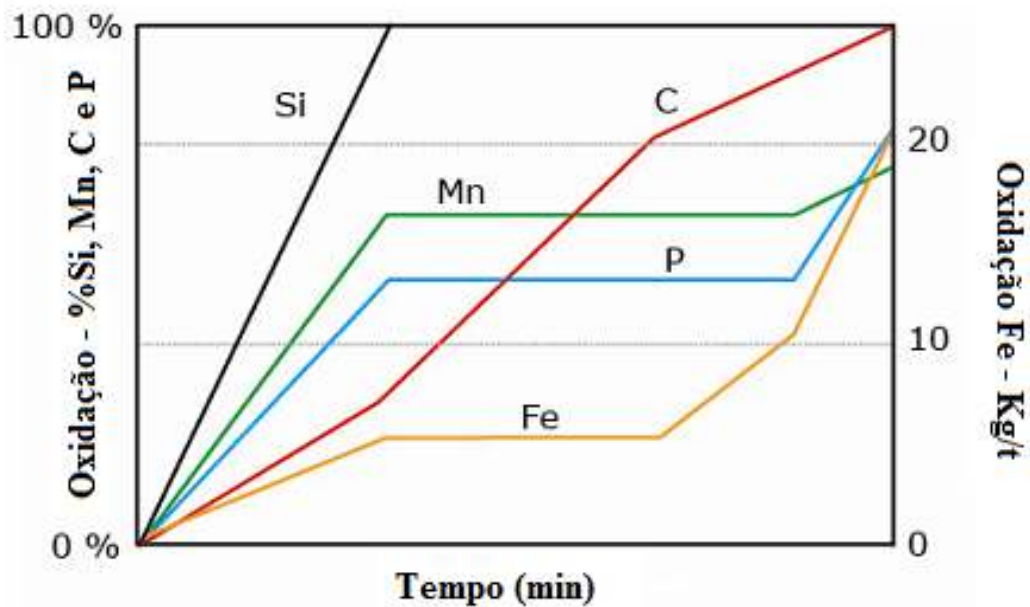


Figura 3. 4 – Seqüência de oxidação no Convertedor LD (HUSKEN et alii, 2011)

A seqüência da prioridade da oxidação desses elementos no início de sopro pode ser determinada pela pressão de oxigênio em equilíbrio, para a formação de cada um dos óxidos, considerando a composição química da carga metálica e a temperatura de processamento do aço, cerca de

1600°C. A pressão de oxigênio de equilíbrio para cada reação é apresentada nas equações 3.19, 3.20 e 3.21.

$$\text{Oxidação do silício: } P_{O_2} = 4,954 \times 10^{-11} \quad (3.19)$$

$$\text{Oxidação do carbono: } P_{O_2} = 1,996 \times 10^{-11} \quad (3.20)$$

$$\text{Oxidação do manganês: } P_{O_2} = 3,064 \times 10^{-11} \quad (3.21)$$

Observa-se que a velocidade e extensão da oxidação desses elementos é em função do potencial de oxigênio disponível, da temperatura, dos teores desses elementos e também da escória já formada. Uma fase muito importante da formação da escória ocorre com a incorporação de mais dois óxidos: CaO e MgO. As atividades da SiO₂, FeO e MnO são alteradas com essa incorporação. No caso da sílica, a sua atividade é reduzida, o que facilita a oxidação de mais silício. Já o MnO e FeO têm suas atividades aumentadas favorecendo o seu retorno ao banho.

No início do sopro o oxigênio adicionado ao banho reage preferencialmente com o silício, devido à grande afinidade entre esses elementos. De acordo com Kozhevnikov (1960), no início de sopro, ferro e manganês também são oxidados simultaneamente, por apresentarem teores elevados, formando rapidamente na superfície do metal uma camada de escória com composição variada. Por último, a oxidação do fósforo ocorre quando a escória já esta completamente formada e com teor de FeO elevado, condição obtida ao final de sopro.

Segundo Kozhevnikov (1960), para ocorrer à oxidação do fósforo preferencialmente ao carbono, deverá ocorrer uma rápida e eficiente formação de escória contendo óxido de ferro e cal a baixas temperaturas no início do processo. Para isso, são adicionados briquetes ou peletes de carepa com baixa sílica e cal.

Segundo Kozhevnikov (1960), a sílica combina com a cal formando diferentes fases complexas, dessa forma apresenta um elevado limite de saturação na escória. A evolução da composição química da escória pode ser observada na figura 3.5.

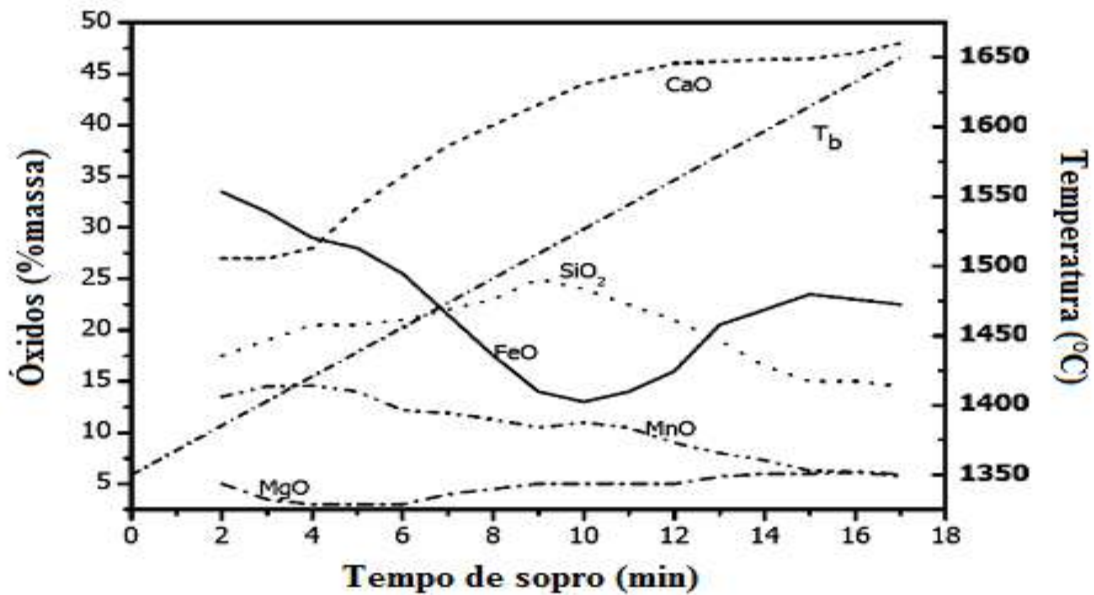


Figura 3. 5 – Evolução da composição da escória e temperatura do banho com o tempo (KOZHEVNIKOV, 1960).

3.3. Formação da escória no Processo MRP-L ou BOF

A escória tem como função proteger o banho do contato com o ar, reduzir a perda térmica principalmente retirar e fixar as impurezas. De acordo com Turkdogan (2000), a capacidade que a escória tem em fixar o fósforo é governada pela somatória dos óxidos básicos presentes, como pode ser visto na equação 3.22:

$$BO = \%CaO + 0,3\%MgO \quad (3.22)$$

O entendimento da formação da escória torna-se necessário para compreender o seu efeito na partição do fósforo, no refino primário do aço no processo LD. Assim Healy (1970) aborda a formação da escória através das reações que ocorrem entre os constituintes iônicos dos óxidos básicos (CaO, MgO, FeO e Fe₂O₃) e ácidos (P₂O₅, SiO₂ e Al₂O₃) dissolvidos no banho. Os óxidos básicos são fontes de íons negativos de oxigênio, e os óxidos ácidos consomem esses íons formados. Se os óxidos básicos (CaO e MgO) estiverem em excesso (em relação à concentração de saturação), por apresentarem elevadas temperaturas de fusão, tais óxidos encontram-se na forma de cristais sólidos que prejudicam consideravelmente sua interação com o metal líquido.

A formação da escória pode ser entendida a partir das reações 3.23 a 3.27, a seguir.



Se as adições de cal calcítica e cal dolomítica forem mantidas de tal forma que os teores de CaO e MgO na escória não ultrapassem os de saturação, na temperatura de fabricação do aço no MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), todas as espécies químicas encontram-se na forma iônica. Caso contrário, serão formados cristais durante o processo.

Quando a escória é resfriada, esses óxidos combinam-se formando fases complexas conforme indicado nas reações 3.23 a 3.27.

A formação da escória está diretamente ligada à dissolução da cal. Conforme descreve CAMPOS(1980), a transferência de CaO para a fase líquida se dá após o período passivo. Esse período se inicia logo que um pedaço de cal frio é coberto pela escória líquida que irá formar em torno dele uma camada solidificada. A fusão dessa carapaça de escória solidificada requer um período de tempo que gira em torno de um minuto. A granulometria e a temperatura inicial da cal podem fazer esse tempo variar. Conforme menciona CAMPOS(1980), estudos realizados, retirando amostras desses pedaços de cal durante o processo de injeção de oxigênio, mostraram que as amostras colhidas possuíam duas zonas: uma central contendo cristais de CaO e uma segunda formada por um contorno contendo alguns óxidos, principalmente óxidos de ferro e manganês. A concentração desses óxidos aumentavam em direção à periferia, formando soluções de FeOMnOCaO e compostos tais como ferrita, silicatos e fosfatos. Outra observação importante citada por esse estudo, é que a composição química dessa camada varia com a composição inicial da escória. Se a escória inicial é rica em SiO₂ e pobre em FeO, a camada é rica em ortossilicato de cálcio (2CaO SiO₂) com alto ponto de fusão (2130°C). Por outro lado, se a composição inicial da escória é rica em FeO, a trajetória da dissolução da cal no diagrama

(Figura 3.6) ternário (FeO-SiO₂-CaO), não atinge a zona de formação do ortosilicato de cálcio. Nesse caso, a formação da escória é beneficiada, sendo essa a condição desejada.

Experimentos descritos por CAMPOS(1980), comprovaram que, quanto maior for o teor de FeO na escória, melhor será a dissolução da cal. A figura 3.6 mostra os dois tipos de dissolução da cal. O caso “A”, contendo a presença do ortosilicato, e o caso “B” onde a escória inicial contém alto teor de FeO e ocorre a formação da camada impregnada.

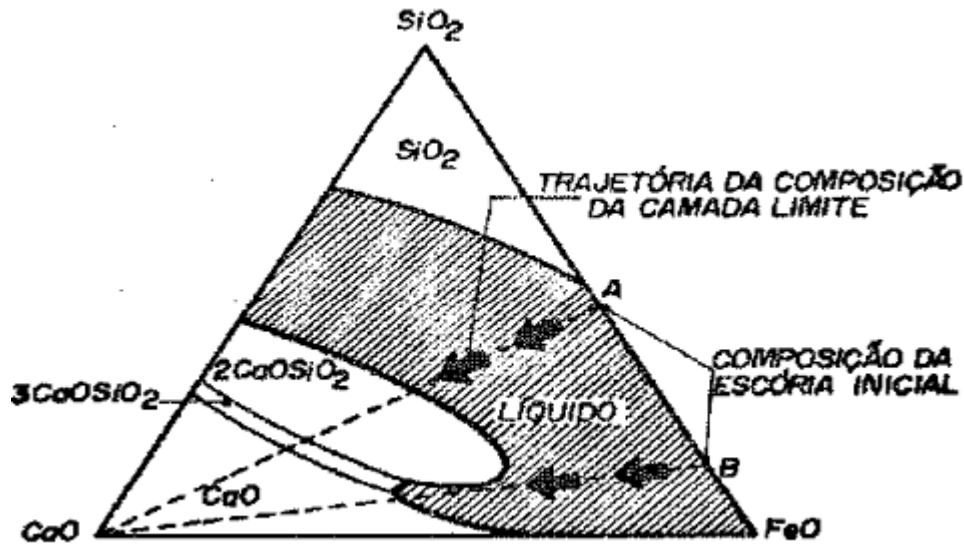


Figura 3. 6 – Esquema dos dois mecanismo de dissolução da cal, no diagrama ternário, CaO-FeO-SiO₂ (CAMPOS, 1980).

O mecanismo de dissolução do CaO foi estudado também por Hamano et alii (2006) e Dogan et alii (2009). Similar ao descrito por CAMPOS (1980), a dissolução da cal é influenciada pela composição química da escória e limitada pela saturação do orto-silicato de cálcio na escória. No convertedor LD, a escória pode ser saturada pelo CaO, 2CaO.SiO₂ e 3CaO.SiO₂, dependendo da basicidade. O mecanismo de dissolução do CaO pode ser observado na figura 3.7.

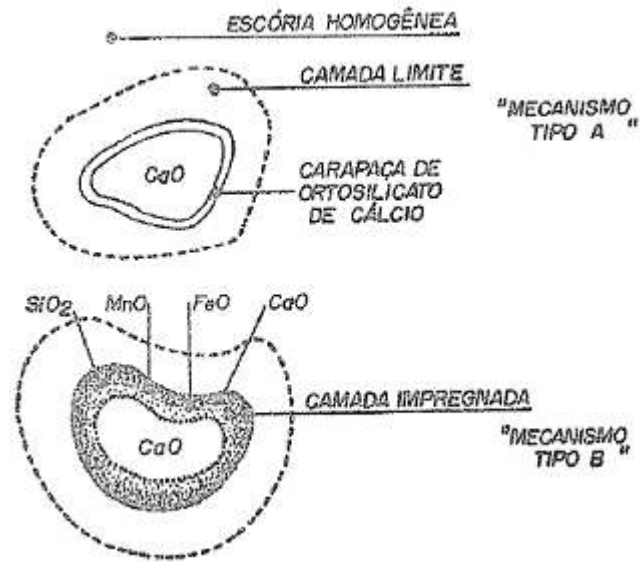


Figura 3. 7 – Mecanismo de dissolução da cal (CAMPOS, 1980)

Segundo Dogan et alii (2009), figura 3.8, no primeiro momento o CaO é dissolvido pelo SiO_2 presente na escória formando uma camada de $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entre as partículas de CaO e a escória formada (b). Essa camada funciona como uma espécie de barreira impedindo o contato direto das partículas de CaO com a escória; dessa forma a dissolução do CaO é reduzida (c).

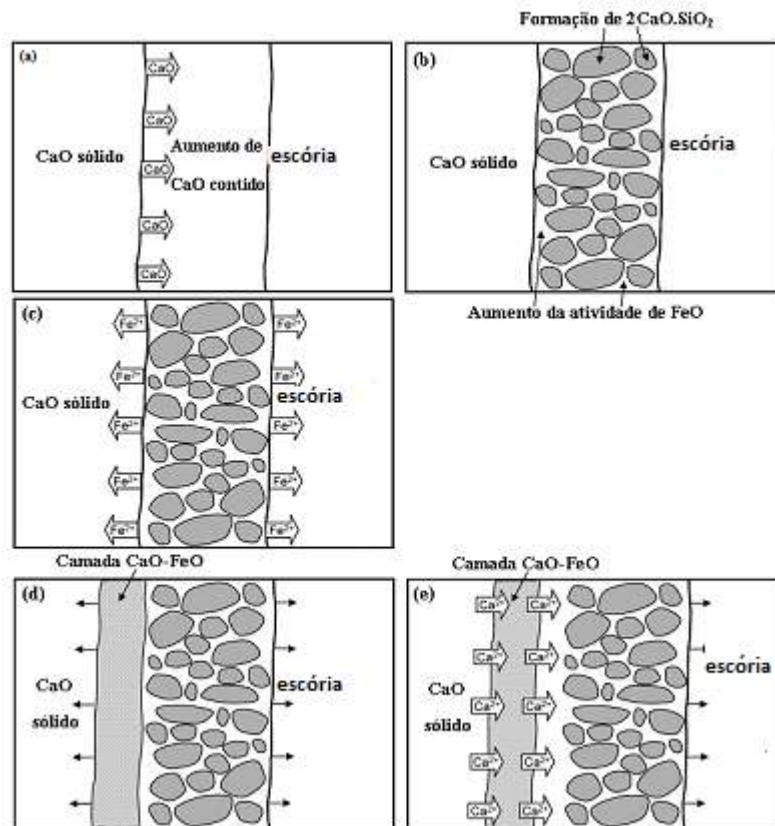


Figura 3. 8 – Mecanismo de reação de CaO sólido com escória $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ a 1570K (DOGAN et alii, 2009)

No entanto, podem ocorrer trincas nessa camada formada e o FeO presente na escória penetra fazendo com que sua atividade aumente (d). A espessura da camada 2CaO.SiO_2 é controlada pelo teor de FeO presente na escória. Se a concentração de FeO na escória for menor que 20%, é formada uma camada mais densa. Acima desse nível, a formação da camada é descontínua e a dissolução do CaO ocorre facilmente (e).

Desta forma, o controle das adições dos fundentes cal calcítica e dolomítica, do teor de FeO da escória e o ajuste da basicidade são fundamentais para que não ocorra a precipitação de cristais (ou para evitar que não ocorra a dissolução) e a interação metal-escória seja maximizada.

De acordo com CAMPOS (1980), a escória tem um papel muito importante para o processo LD, e a cal é o componente essencial dessa escória. Sendo assim, objetiva-se que essa cal seja incorporada (dissolvida) o mais rapidamente possível, de maneira a manter um nível de basicidade (CaO/SiO_2) adequada ao processo. Como no processo MRP-L (*Metal Refining*

Process with Lance), o tempo total de refino é relativamente curto, surge a necessidade de se manter atenção voltada para as variáveis que influenciam na dissolução da cal. As principais variáveis são:

- Atividade do CaO na escória;
- Viscosidade da escória;
- Temperatura da escória;
- Superfície de contato sólido-líquido;
- Agitação do banho;
- Teor de FeO da escória.

A atividade do CaO não chega a ser uma restrição, por se manter baixa no início do processo. Já a viscosidade da escória constitui um fator importante, pois acima de 35% de CaO, que é um nível normal no processo, a viscosidade da escória aumenta de maneira significativa. O FeO age no sentido de reduzir essa viscosidade, acelerando o processo de dissolução da cal. Temperaturas mais elevadas provocam o recozimento do grão da cal, aumentando o seu tamanho, e com isso dificulta-se sua dissolução. Por outro lado, o aumento da temperatura tem também um efeito altamente benéfico provocado pela redução da viscosidade da escória. Uma maior superfície de contato sólido-líquido, acelera o processo de dissolução e pode ser alcançado com a utilização de uma cal de menor granulometria e mais porosa. Com relação à agitação do banho, uma maior agitação contribui nesse mesmo sentido, reduzindo a camada limite, expondo a cal à uma escória sempre renovada.

Para se atingir os objetivos esperados do refino pelo processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), é necessário que a formação da escória comece logo no início da injeção de oxigênio. Como já mencionado anteriormente, a escória tem várias funções para o processo, dentre elas:

- desfosforação;
- neutralização da sílica formada e conseqüentemente proteção do revestimento refratário contra desgaste prematuro;

- formação de uma espécie de “colchão” para minimizar as projeções de metal para fora do forno e também a aderência desse metal na parte superior do forno e/ou na própria lança de oxigênio.

3.4. Parâmetros que Exercem Influência na Desfosforação no MRP-L

3.4.1. Agente formador de escória.

O silício é um dos primeiros elementos a serem oxidados juntamente com o ferro, formando o composto FeO.SiO_2 , chamado faialita. Esse composto tem um ponto de fusão relativamente baixo (1200°C) que representa uma variável importante para a formação da escória no início do processo. Quando o silício se encontra em baixa concentração no gusa líquido, as condições de oxidação são alteradas e pode-se comprometer a dissolução da cal e, conseqüentemente a formação da escória será prejudicada no tocante a desfosforação.

3.4.2. Influência da Temperatura na Desfosforação no convertedor

Outro fator muito importante na desfosforação do aço, além, da composição química e condições de formação da escória, é a temperatura. A figura 3.9 e 3.10 mostra a variação do fósforo com a temperatura de acordo com Campos (1980) e Hino et alii (2005).

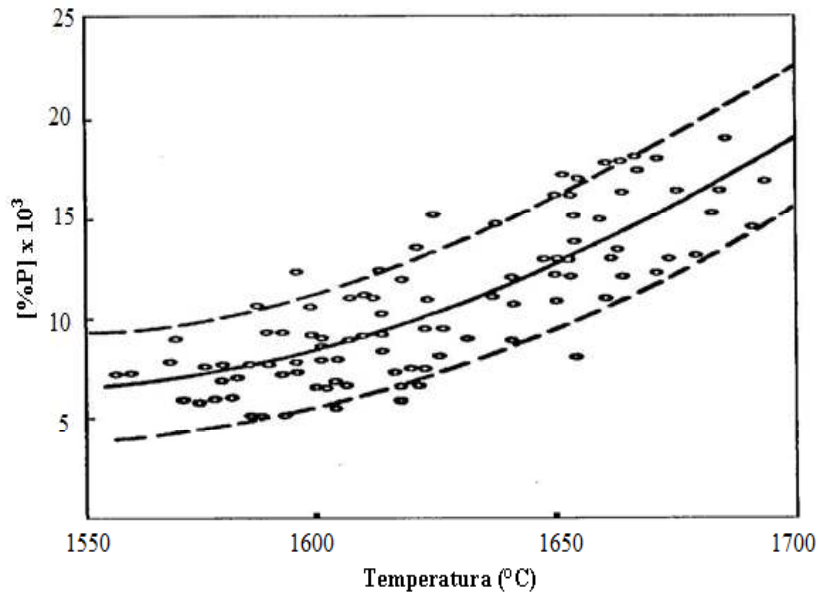


Figura 3. 9 – Efeito da temperatura sobre o teor final do fósforo em convertedores LD (CAMPOS, 1980).

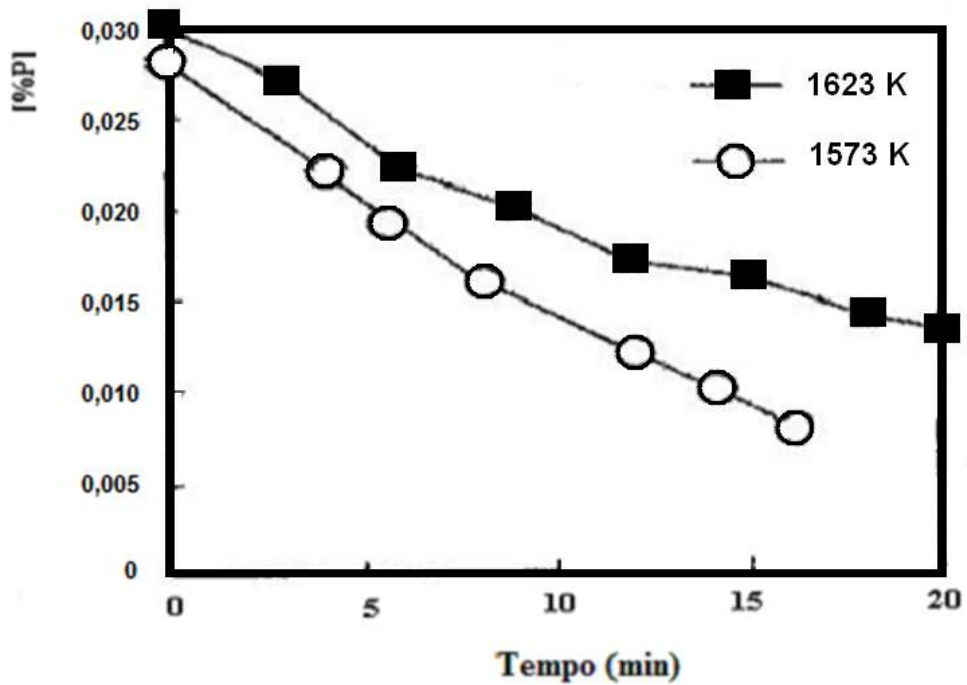


Figura 3. 10 – Variação do fósforo do gusa durante a desfosforação (HINO et alii,2005).

Nota-se que menores temperaturas são benéficas ao processo de desfosforação. No entanto, com o aumento da exigência cada vez mais rigorosa em relação à qualidade dos aços, o processo de fabricação demanda um grande sequencial de operações de refino secundário do aço, o que dificulta a obtenção de baixa temperatura no final de sopro.

3.4.3. Influência do Volume de Escória

Sobre o volume ideal, a literatura menciona alguns valores que podem variar conforme parâmetros e práticas operacionais que são peculiares à cada aciaria. O valor de 70 a 80 kg de escória por tonelada de aço líquido é o valor normalmente praticado pelas aciarias. Dois fatores são preponderantes na determinação do volume de escória. Em primeiro lugar depende da taxa de desfosforação que se pretende obter. Outro fator também importante, é a necessidade de se ter um volume mínimo de escória necessário para minimizar as projeções do metal durante o processo de refino. Essas projeções além de provocarem uma perda metálica significativa, provocam também aderência de metal na borda do forno e também na lança de oxigênio, trazendo grandes transtornos para a parte operacional da aciaria.

A sílica formada pela oxidação do silício, somada a sílica de outras fontes no processo, irá determinar o teor final de sílica na escória. Uma vez definida a basicidade almejada, calcula-se a massa de CaO que deverá satisfazer os parâmetros operacionais citados anteriormente. Assim pode-se concluir que, o teor de silício no gusa líquido constitui o ponto de partida para se estimar a massa de escória. De posse desse valor faz-se uma análise se a mesma irá ou não atender os parâmetros operacionais, de maneira a obter as condições de refino objetivadas. A figura 3.11 mostra a relação da massa de escória em função do teor de silício no gusa líquido na usina de Teesside Works da British Steel.

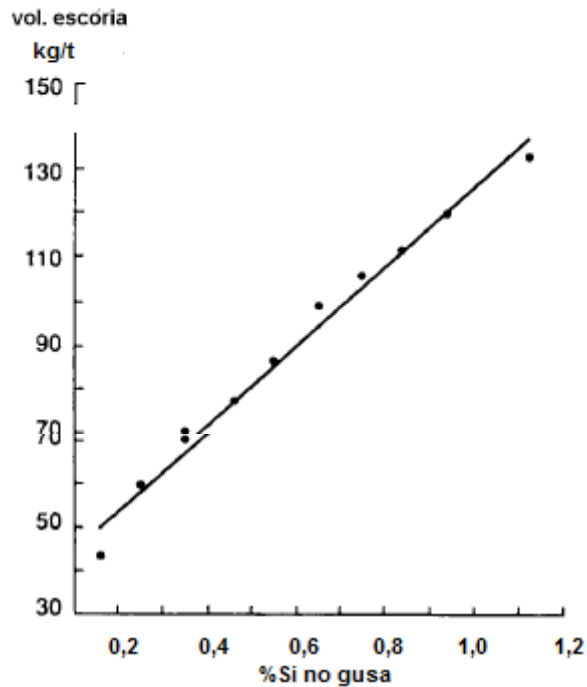


Figura 3. 11 – Volume de escória em função do teor de silício no gusa líquido (THORNTON E ANDERSON, 1994)

A taxa de desfosforação no refino primário do aço depende de algumas variáveis, dentre elas o volume de escória. Esse assunto foi abordado por THORNTON e ANDERSON (1994). Os autores descrevem trabalho realizado na usina de British Steel em 1992. Cita-se que um teor de fósforo menor que 100 ppm é atingido com valores de 150 kg de escória por tonelada de aço líquido, conforme é mostrado na figura 3.12, mas no mesmo trabalho é citado valor de 95kg/t com desenvolvimento de práticas especiais de sopro de oxigênio.

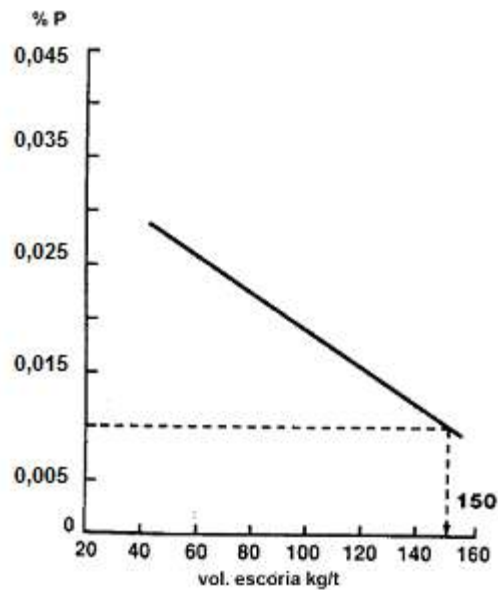


Figura 3. 12 – Correlação do volume de escória com o teor de fósforo no final de sopra (THORNTON e ANDERSON, 1994) .

Uma segunda função importante do volume de escória é identificada a partir de sua forte correlação com a aderência de metal na lança de oxigênio. O monitoramento desse item normalmente faz parte do controle da rotina diária dos aciaristas e é acompanhado de maneira sistemática. A figura 3.13 mostra a evolução da incidência de lanças de oxigênio com cascão em função do teor de silício do gusa líquido.

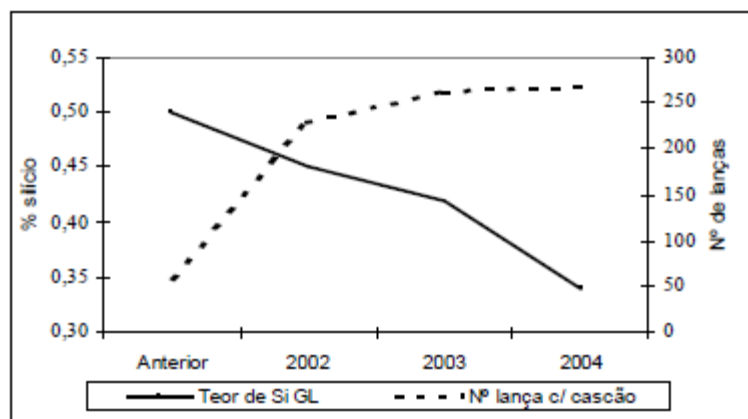


Figura 3. 13 – Ocorrência de cascão na lança em função do teor de silício do gusa líquido (GONSALVES, 2005).

3.4.4. Influência da Basicidade e FeO na desfosforação no convertedor

A reação de desfosforação é fortemente influenciada pela basicidade. Geralmente adota-se como parâmetro de controle a basicidade binária, que é a relação (% em massa) entre CaO e SiO₂, conforme a equação 3.33.

$$\text{Basicidade} = (\% \text{CaO}) / (\% \text{SiO}_2) \quad (3.33)$$

Antlinger et alii (s/d), descreve uma nova técnica de formação de escória partindo da premissa que as interações do fósforo com o composto 2CaO.SiO₂ são predominantes na segunda metade do sopro quando a basicidade é superior a 3,5. Desse modo, a adição dos fundentes foi realizada da seguinte forma: a cal é adicionada no início do sopro e aos 75% do final do sopro é adicionado silicato de cálcio. Realizaram-se corridas experimentais comparando com as práticas convencionais de formação de escória que é a adição de fundentes no início do sopro, como pode ser observado na figura 3.14. Tal técnica foi denominada nova prática de formação de escória.

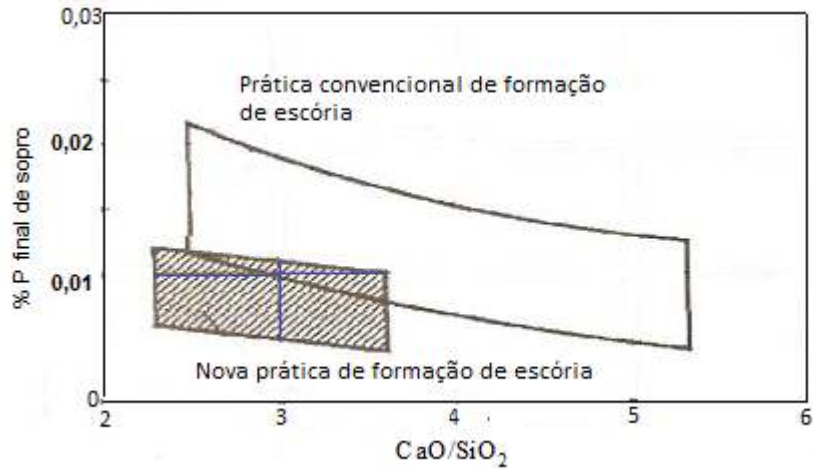


Figura 3. 14 – Influência da basicidade no teor final do fósforo com utilização das duas prática de formação de escória (ANTLINGER et alii, S/D).

Nessa prática, proposta por Antlinger et alii (S/D), foi possível reduzir o teor de fósforo de 0,06% para 0,009% no final de sopro, para basicidade de 3,5. Quando se adota a prática convencional de formação de escória obtém-se teor de fósforo final de 0,013%. Além disso, obteve-se uma maior velocidade de dissolução da cal e a viscosidade da escória foi diminuída. Tais melhorias repercutiram favoravelmente nas condições operacionais eliminando o ressopro e reduzindo o tempo de sopro, aumentando assim, a produtividade do convertedor LD, conforme apresentado na figura 3.15.

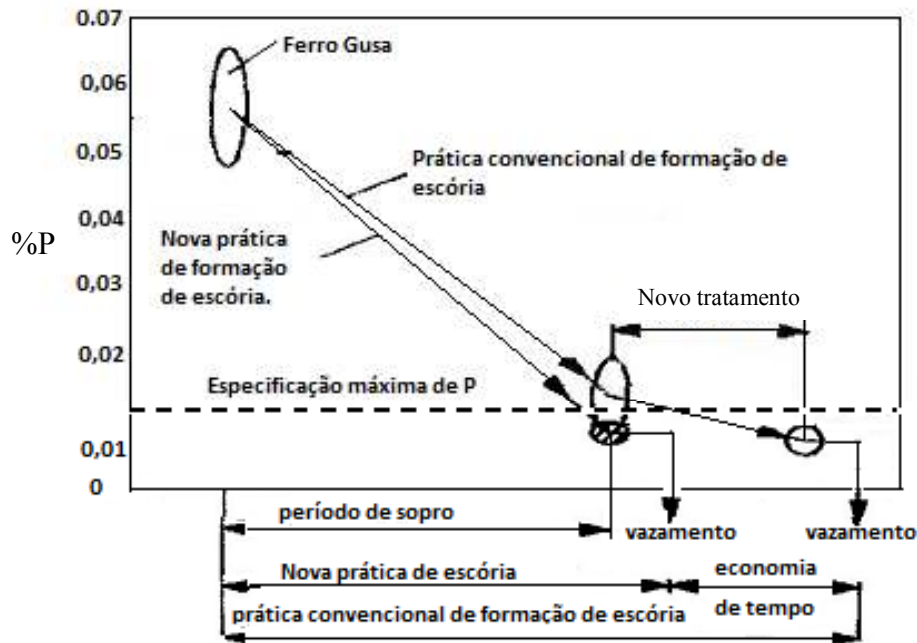


Figura 3. 15 – Vantagens da utilização da nova escória no processo de desfosforação (ANTLINGER et alii, S/D)

No entanto, o autor trabalhou com teores de fósforo no gusa relativamente baixos. Portanto, os teores finais de fósforo obtidos podem ser considerados como valores normais para uma operação de refino primário bem controlada.

Tian (2009) desenvolveu uma técnica de desfosforação utilizando o processo de dupla escória em convertedor LD com a capacidade de 210 toneladas. Para a formação da primeira escória os fundentes são adicionados no início do sopro e, após 5 minutos de tratamento, o convertedor é basculado e a escória vazada. Em seguida, é posicionado na vertical para adição de fundentes com o objetivo de se formar a segunda escória. Durante o refino do aço, foram retiradas amostras de escória e metal ao longo do processo e medida a temperatura. A composição típica do gusa utilizado para realização dos experimentos é apresentada na tabela III.3.

Tabela III. 1 - Composição típica do gusa (TIAN et alii, 2009).

[%C]	[%Si]	[%Mn]	[%P]	[%S]
4,3 ~ 4,5	0,18 ~ 0,60	0,13 ~ 0,19	0,07 ~ 0,10	0,005

A influência dos parâmetros supracitados podem ser observados na figura 3.16, quando se aplica a primeira escória com a basicidade entre 1,6 a 3,2 e na figura 3.17 quando se utiliza a segunda escória com basicidade acima de 3. Nesse gráfico, F é o índice de desfosforação e é definido pela equação 3.34.

$$F = \frac{[\%P]_i - [\%P]}{[\%P]_i} \quad (3.34)$$

Onde,

F = fração de desfosforação;

[%P]_i = concentração inicial do fósforo em percentual em peso;

[%P] = concentração final do fósforo em percentual em peso.

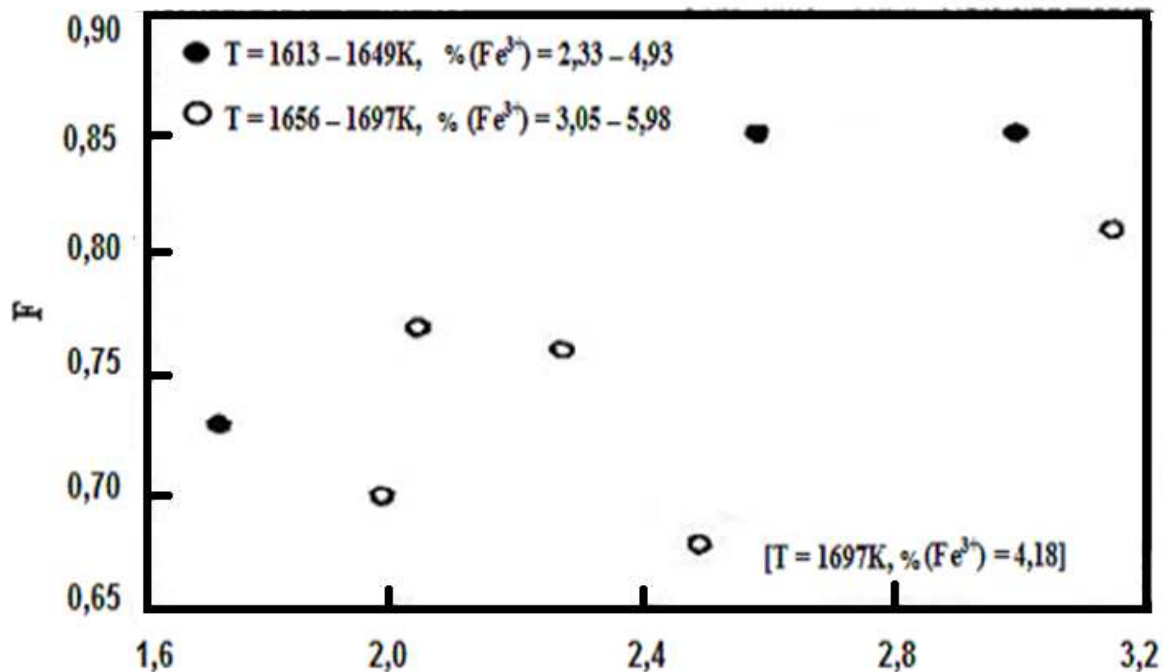


Figura 3. 16- Efeito da basicidade na desfosforação com a primeira escória (TIAN et alii, 2009)

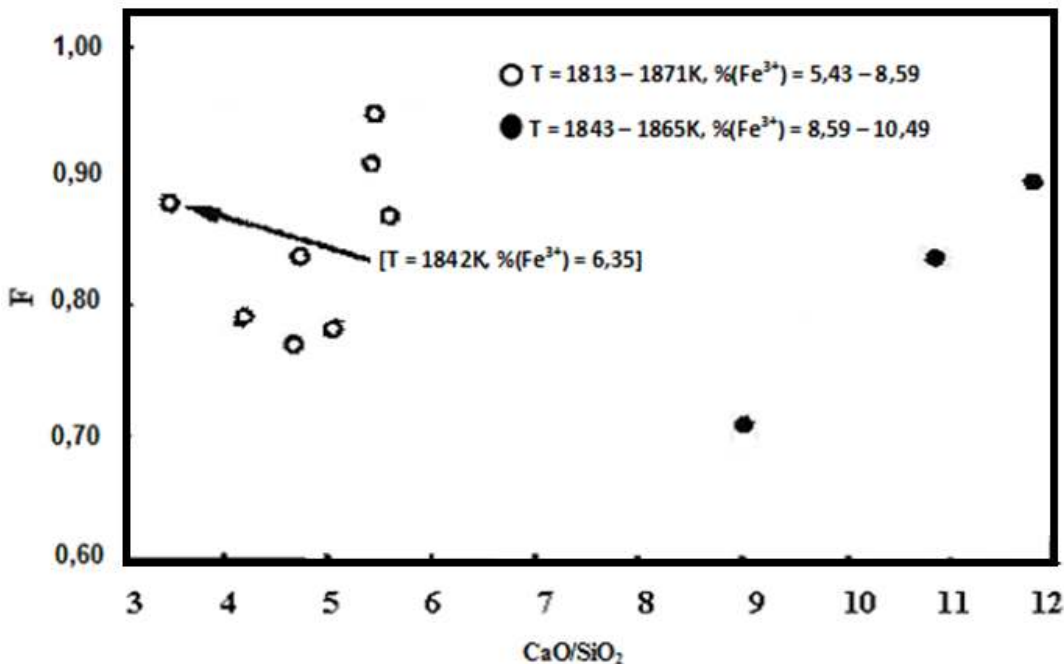


Figura 3. 17 – Efeito da basicidade na desfosforação com a segunda escória (TIAN et alii, 2009)

Pode-se observar, nas figuras 3.16 e 3.17, que há uma tendência de melhoria de desfosforação com o aumento da basicidade. Nota-se também o aumento do índice de desfosforação com o decréscimo da temperatura.

Segundo Tian et alii (2009), após o vazamento da primeira escória, aos 5 minutos de sopra, consegue-se uma redução do teor de fósforo da ordem de 80%, atingindo teores de fósforo de 0,020%. Para que isso ocorra, é recomendado pelo autor que se tenha um o elevado potencial de oxigênio no banho, basicidade acima de 2,5 e a temperatura do gusa em torno de 1380°C. Já na utilização da segunda escória, o teor de oxigênio dissolvido no banho, os íons de Fe³⁺ presentes na escória e a alta basicidade favorecem a reação de desfosforação. Por outro lado, para basicidade elevada (4 a 6) observa-se pouco efeito para a remoção do fósforo ou, até mesmo, um efeito negativo. Para que se consiga teores finais de fósforo menores do que 0,005% após o vazamento da segunda escória, recomenda-se temperaturas inferiores a 1670°C.

No entanto, a adoção dessa prática prejudica a produtividade no convertedor LD que é basculado duas vezes durante o processo. Trabalha-se com uma basicidade muito alta aumentando a fração dos cristais de CaO. Além disso, há um consumo elevado de fundentes impactando negativamente o meio ambiente com uma geração elevada de escória.

Diante disso, antes de se definir uma prática de duplo refino, é necessário buscar uma alternativa para otimização do refino primário em uma única etapa.

Ogasawara et alii (2011), desenvolveu um modelo matemático de desfosforação em convertedor LD, no qual o teor de FeO formado ao longo do sopro é controlado. Essa técnica denomina-se controle dinâmico de (FeO) e foi desenvolvida para promover a dissolução do CaO e maximizar a reação de desfosforação, tendo como objetivo manter o teor final de fósforo abaixo de 0,015%. Assim, a substituição da fluorita como fundente pode ser justificada no refino primário, sem prejuízos metalúrgicos ao processo, conforme apresentado nas figuras 3.18 (sistema CaO-SiO₂-CaF₂) e 3.19 (sistema CaO- SiO₂-FeO).

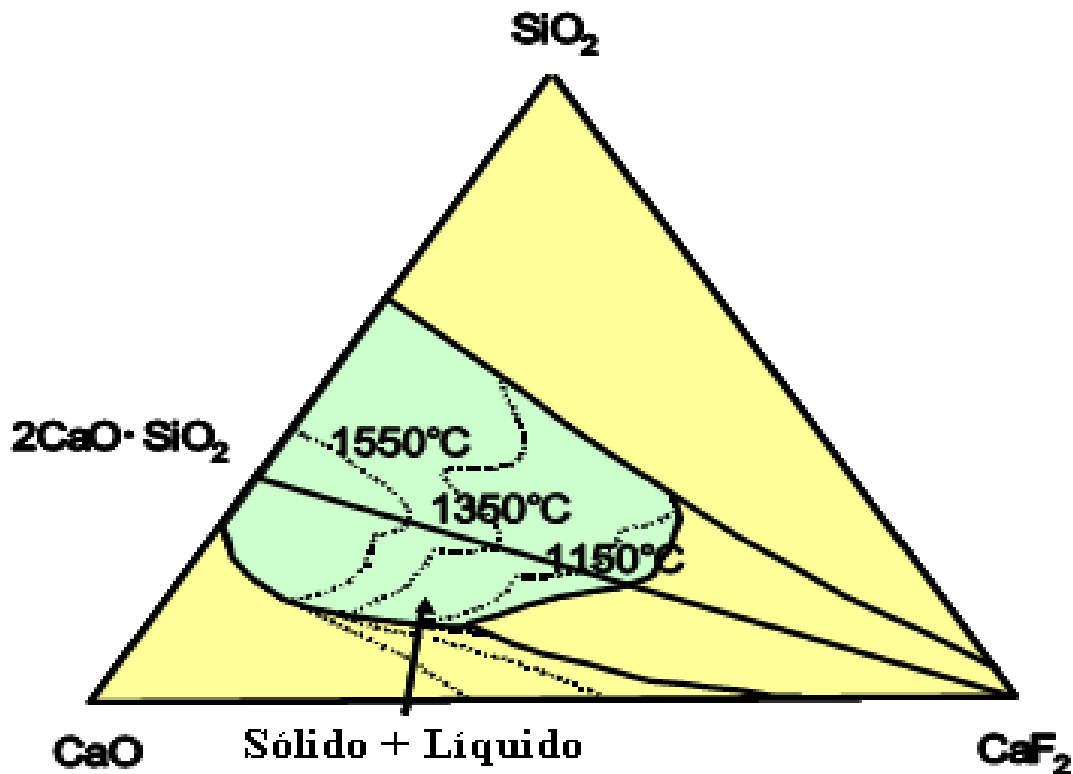


Figura 3. 18 – Sistema CaO-SiO₂-CaF₂ (OGASAWARA et alii, 2011)

Segundo Ogasawara et alii (2011), o controle do FeO é de fundamental importância para evitar a reversão do fósforo, que é minimizada para teores de FeO maiores que 17% em massa a 40% do fim de sopro. A utilização dessa técnica possibilitou-se aumentar o atendimento do teor de fósforo menor que 0,015% de 87,3% para 93,7%.

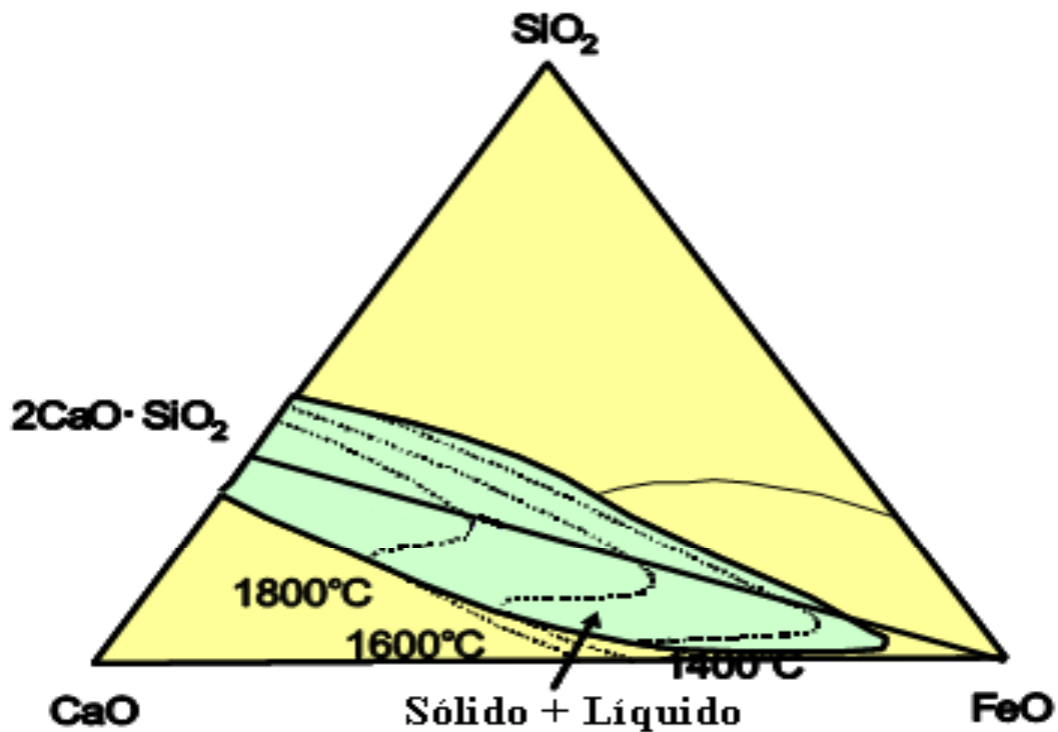


Figura 3. 19 – Sistema CaO-SiO₂-FeO (OGASAWARA et alii, 2011)

Husken et alii (2011), figura 3.20, indica a relação entre teor final de fósforo no aço e o teor de fósforo no gusa, considerando volume de 100kg de escória/t e coeficiente de partição de fósforo conhecido. Para $\log L_P$ igual a 2,4, seria possível obter fósforo de 0,010% no aço, partindo de teores de fósforo no gusa de 0,14%.

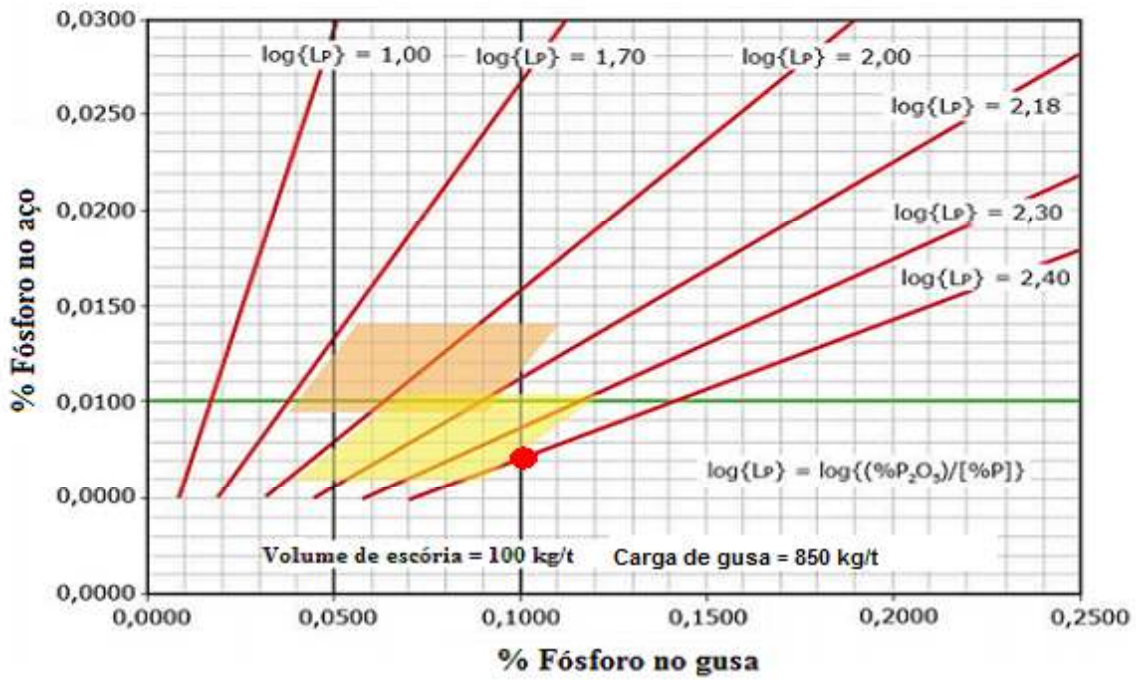


Figura 3. 20 – Partição de fósforo no convertedor LD para várias condições de refino (HUSKEN et alii, 2011)

Na figura 3.21, Husken et alii (2011), mostra a influência da basicidade e o teor de FeO da escória na partição de fósforo.

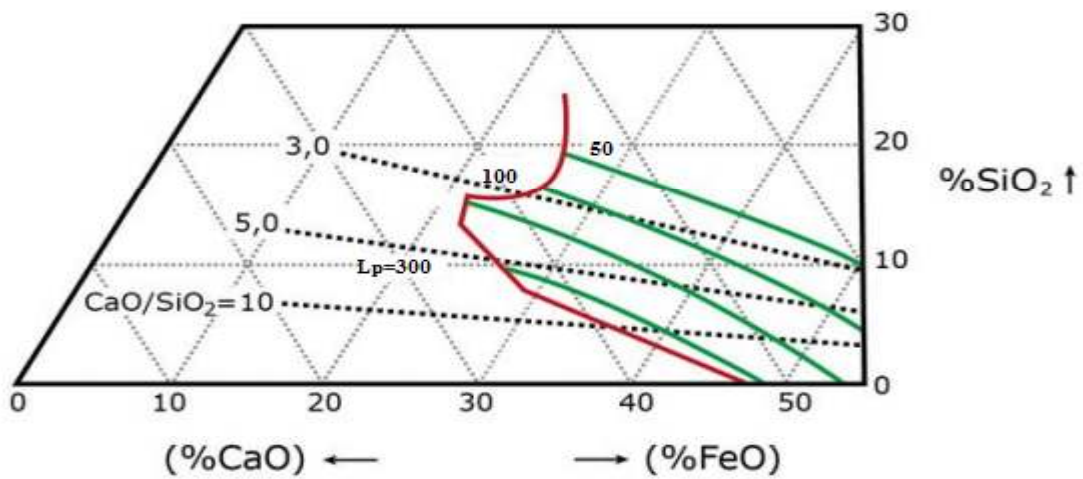


Figura 3. 21 - Influência da basicidade e o teor de FeO da da escória na partição do fósforo (HUSKEN et alii, 2011).

Conforme apresentando na figura 3.22, quando se trabalha com basicidade muito alta (CaO/SiO_2), o teor de FeO precisa ser aumentando para evitar a precipitação e garantir a dissolução do CaO .

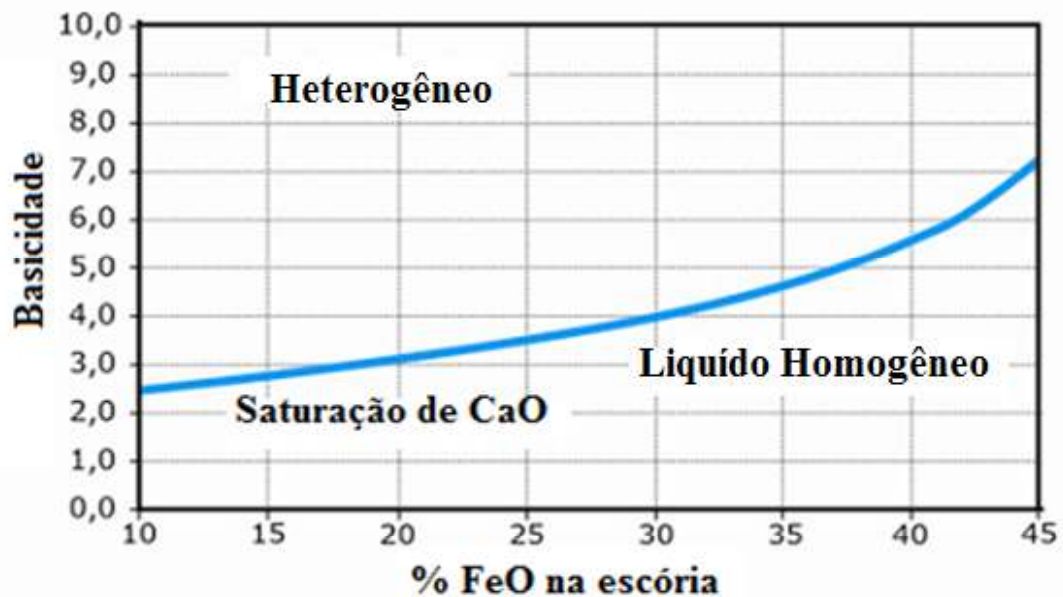


Figura 3. 22 - Influência do teor de FeO na fluidez da escória (HUSKEN et alii, 2011).

Pode-se observar na figura 3.22 que o aumento de basicidade demanda elevação do teor de FeO da escória para que a mesma apresente uma forma homogênea, ou seja, sem a presença de cristais. O aumento da basicidade deve ser limitado, de tal forma que, a dissolução da cal adicionada no banho seja rápida, minimizando-se a presença de cristais, para maximizar a interação metal-escória. Dessa forma, ocorrerá a reação de desfosforação sem a necessidade de elevar demasiadamente o teor de FeO da escória. Caso contrário, trabalhar-se-a com uma escória muito fluida podendo ocorrer desgaste excessivo do revestimento refratário.

Assim, Husken et alii (2011), utiliza uma técnica de desfosforação em convertedor LD, no qual trabalha-se com uma basicidade em torno 3, teor de FeO na escória acima de 20% e teor de MgO na faixa de 6 a 8%. Na figura 3.23 pode-se observar a influência da basicidade (CaO/SiO_2) no teor de saturação de MgO ; note-se que mesmos pequenos aumentos do teor de MgO podem causar precipitação de cristais prejudicando a interação escória-metal.

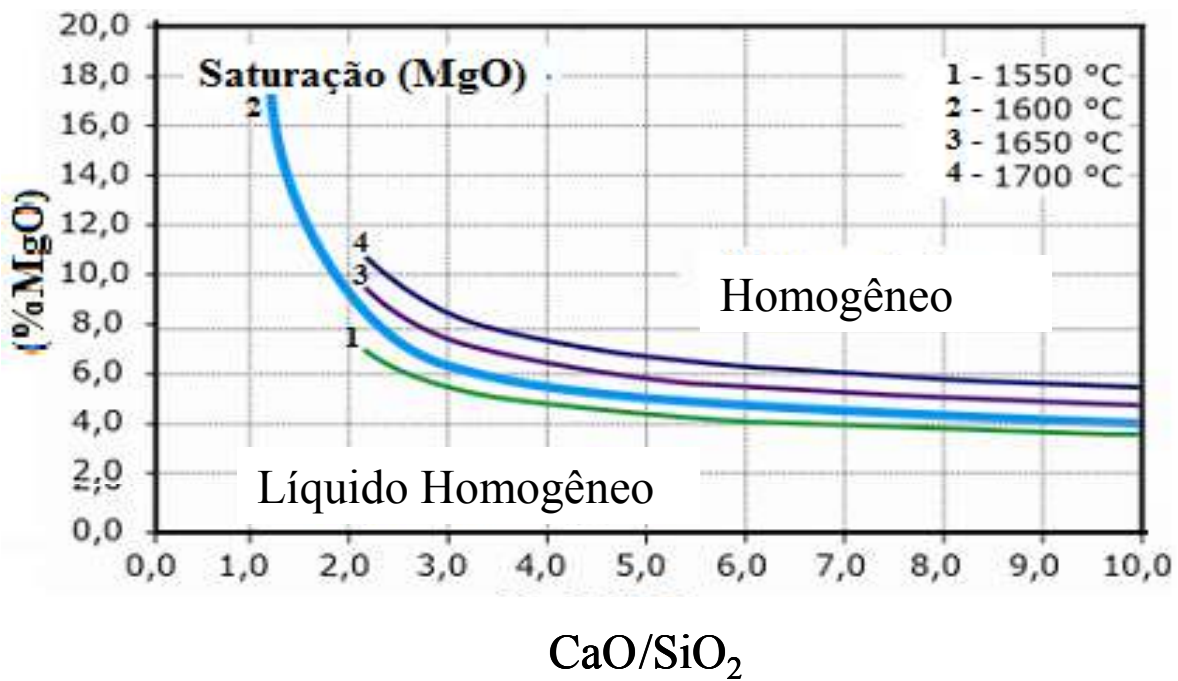


Figura 3. 23 - Influência do teor de MgO na fluidez da escória (HUSKEN et alii, 2011).

A tabela III.2 apresenta um breve resumo dos principais resultados referenciados na literatura. Pode-se observar que os melhores resultados são aqueles obtidos por Husken et alii (2011), por meio de controle da basicidade, da temperatura e dos teores de FeO e MgO da escória. Partindo-se de teores iniciais de fósforo consideravelmente superiores aos demais autores obtém-se, por meio de um único refino, teores finais de fósforos compatíveis com as mais rigorosas exigências de qualidade.

Tabela III. 2 – Resumos dos principais resultados encontrados na literatura.

Autores	Parâmetros				Método
	(%P)	[%P]	CaO/SiO ₂	T (°C)	
Antlinger (S/D)	0,06	0,009	>3,5	~1680	Refino Simples
Tian et alii (2009)	0,07	0,005	3,5~6	<1670	Dupla Escória
Ogasawara et alii (2011)	-	0,015	-	~1600	Controle Dinâmico FeO
Husken et alii (2011)	0,140	0,010	3	~1630	Controle (%FeO), (%MgO), CaO/SiO ₂ e T
Carvalho (2012)	0,174	0,021	3	1669	Controle CaO livre e basicidade

Como já citado, estimar o grau de desfosforação requer conhecer o valor do coeficiente de partição de fósforo. De acordo com Ide (2000), a partição do fósforo entre metal e escória tem sido em geral quantificada a partir de dados experimentais. Isto porque em geral não se conhece com precisão as condições termodinâmicas na interface metal-escória, o que dificulta uma análise baseada nestes princípios.

Serão a seguir descritos alguns métodos de cálculo de coeficiente de partição de fósforo.

Healy (1970), utiliza frações iônicas para determinar a partição do fósforo na interface metal-escória, contendo quantidades normais de MgO, MnO e Al₂O₃. Healy sugere a relação exposta na equação 3.40, válida para concentração de CaO entre 24 e 50%.

$$\text{Log } \{(\%P)/[\%P]\} = 22350/T - 16 + 2,5 \log \%Fe_t + 0,08*\%CaO \quad (3.40)$$

Onde:

(%P)/[%P] é a Partição de Fósforo;

(%P) é a Porcentagem de fósforo na escória;

[%P] é a Porcentagem de fósforo no banho;

%Fe_t é a Porcentagem e ferro total na escória;

%CaO é a Porcentagem de CaO na escória;

T é a Temperatura, em Kelvin.

Bannenberg et alii (1994), sugerem estimar a partição do fósforo para escória saturada com CaO, de acordo com a equação (3.41).

$$\begin{aligned} \text{Log}\{(\%P)/[\%P]\} = & 13958/T - \text{FeO}_n(1,43 \times 10^{-2} + 1,032 \times 10^{-4} \text{FeO}_n) \\ & + 2,5 \log \text{FeO}_n - 7,9517 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Turkdogan (2000), utiliza a equação 3.42 para determinar a partição do fósforo. De acordo com este autor, a desfosforação é favorecida quanto o teor de FeO situa-se entre 14 e 24% e quando o teor de CaO está compreendido entre 54 e 48%.

$$\text{Log}\{(\%P_2O_5)/[\%P][\%O]^{2,5}\} = 21740/T + 0,071[(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0,3(\%MgO)] - 9,87 \quad (3.42)$$

Suito (2006), apresenta uma correlação empírica para a partição do fósforo, conforme a equação 3.43:

$$\text{Log}\{(\%P)/[\%P]\} = 0,072\{(\%CaO) + 0,3(\%MgO)\} + 2,5 \log(\%Fe_i) + 11570/T - 10,52 \quad (3.43)$$

Ogasawara (2011), et alii demonstra a partir da equação 3.44 a influência da composição da escória incluindo o efeito do FeO na partição do fósforo.

$$\begin{aligned} \text{Log}\{(\%P)/[\%P]\} = & 0,0938\{(\%CaO) + 0,5(\%MgO)\} + 0,3(\%FeO) + 0,35(\%P_2O_5) \\ & + 0,46(\%MnO)\} + 32500/T - 17,74 \end{aligned} \quad (3.44)$$

A correta utilização destas expressões pressupõe que todos os óxidos se encontram efetivamente dissolvidos na escória; desta forma as concentrações na fase líquida correspondem aos teores nominais de óxidos. Caso contrário é preciso considerar a basicidade e se o teor de MgO é igual ou menor ao de saturação (na faixa de 7 a 9%, dependendo da composição da escória) de modo a considerar apenas a fração dissolvida no cálculo do valor da partição de fósforo. Estes modelos são válidos para composição de escória em faixas específicas.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais, equipamentos e a metodologia de acordo com a qual foi desenvolvido o trabalho.

4.1. Equipamento Utilizado

O trabalho foi desenvolvido em escala industrial sendo utilizado um Convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) da Aperam, com tijolos refratários básicos, com capacidade máxima de 85 toneladas, sopro combinado. Os insumos utilizados para o refino do aço são abastecidos por meio de silos. As análises químicas das escórias recirculadas e do briquete foram feitas pelo método de fluorescência de RX e Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivo (ICP-OES).

4.2 . Materiais Utilizados

As matérias primas utilizadas são escória gerada no refino do gusa no processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), finos de fluorita gerada do sistema de peneiramento da Aciaria usina de Timóteo e ligante para aglomeração do compósito (briquete).

4.2.1 . Escória Recirculada

Na Aperam, todas as escórias geradas na aciaria, tanto a de convertedor como a de panela, são transportadas em potes idênticos para uma mesma planta de beneficiamento. Por isso, foram tomados alguns cuidados especiais para que não houvesse mistura. A escória recirculada foi beneficiada em uma planta adaptada para obtenção das características físicas e composição química especificada. Após o beneficiamento, foi feita a secagem (natural) da escória para redução da umidade. Então, foi transportada para a Solvi Insumos onde foi efetuado peneiramento, formulação e briquetagem do fluidificante. Alguns detalhes do beneficiamento da escória são mostrados nas figuras 4.1 a 4.2:



Figura 4. 1 – Peneiramento da escória .



Figura 4. 2 – Carregamento do caminhão.

4.2.2. Briquete

Briquete é um bloco denso e compacto de materiais, geralmente feito a partir de resíduos, neste caso contendo escória reciclada.

A composição química típica da escória recirculada (oriunda do processo de refino primário de todos os aços, exceto inoxidáveis), parte da formulação dos briquetes, em percentual (%) é $\text{FeO} = 33,50$, $\text{CaO} = 27,91$, $\text{SiO}_2 = 18,20$, $\text{MgO} = 8,50$, $\text{MnO} = 5,38$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,53$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,80$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,70$, $\text{TiO}_2 = 0,40\%$, $\text{S} = 0,043$ e $\text{CaF}_2 = 2\%$. O teor de FeO é superior ao da escória do convertedor devido à mistura da escória de outros aços e ao processo de beneficiamento da mesma.

Além de escória recirculada o briquete contém alumina, minério de manganês, calcário, finos de fluorita e o ligante. Na figura 4.3 observa-se uma fotografia do briquete.



Figura 4. 3 - Briquete utilizado nos testes.

A composição química típica do minério de manganês (%): $\text{MnO}_2 = 31,44$, $\text{SiO}_2 = 29,75$, $\text{Al} = 6,46$, $\text{Fe} = 3,8$, $\text{K} = 0,33$, $\text{MgO} = 0,06$, $\text{Mn}_t = 27,64$. Da calcita (calcário) (%): CaCO_3 (53 CaO e 44 CO_2) e a composição química da Alumina (%) : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ a 99%, SiO_2 menor que 9, CaO menor que 6.

A composição química típica da fluorita em percentual (%) é $\text{CaF}_2 = 82,72$, $\text{SiO}_2 = 10,20$, $\text{C} = 3,87$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,20$, $\text{Fe}_t = 0,60$, $\text{P} = 0,038$, $\text{Umidade} = 0,37$.

4.3 . Plano experimental

O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de não modificar a característica química, térmica e física da escória e atender a especificação de fósforo do aço. Para isto planejou-se as seguintes etapas:

1ª etapa: Coleta dos dados das corridas de acordo com a prática regular adotada pela usina, sem utilização de briquetes;

2ª etapa: Desenvolvimento de um modelo simplificado com base no balanço de massa, para a determinação das adições dos fundentes, conforme teor do silício do gusa; este modelo foi utilizado para as corridas experimentais, com adição de briquetes;

3ª etapa: Realização de quatro conjuntos de testes, empregando briquetes de escória recirculada, de diferentes formulações:

Etapa 1 - Briquete com escória recirculada e alumina;

Etapa 2 - Briquete com escória recirculada e óxido de manganês;

Etapa 3 - Briquete com escória recirculada, alumina e calcário;

Etapa 4 -Briquete com escória recirculada e finos de fluorita.

Para todos os quatros conjuntos de testes dos experimentos não foi modificado o modelo de sopro e o momento de adição.

Para o conjunto de teste 1, 2 e 3 os valores de massa do briquete foram propostos empiricamente, procurando aproveitar os constituintes da escória recirculada (CaO e MgO). Para o teste 4 foi trocado a fluorita granulada pelo briquete, visando uma basicidade $\text{CaO/SiO}_2 = 3$.

4.3.1. Coleta dos dados

Foram acompanhadas várias corridas. Os parâmetros que foram observados durante a coleta de dados foram:

Composição química do gusa;
Composição química do aço final de sopro;
Composição química da escória final de sopro;
Basicidade da escória CaO/SiO_2 ;
Adições de cal calcítica, dolomítica e fluorita;
Temperatura final de sopro;
Tempo de tratamento;
Peso total da carga metálica (gusa e sucata).

Os dados coletados das corridas regulares, sem adição de briquetes, podem ser observados no apêndice I, tabelas I.1 a I.3.

A seqüência de adições e o padrão de sopro foram mantidos

4.3.2. Ajuste da Basicidade da Escória

A basicidade média para o refino (corridas regulares, sem briquetes) no convertedor foi, igual a 3,73.

Dessa forma, para todas as etapas a basicidade visada para os testes com briquetes foi próxima de 3, menor que o padrão com base na revisão bibliográfica para alcançar a taxa de desfosforação almejada, sem um elevado consumo de fundentes.

Então as massas de CaO e SiO_2 se relacionam através da equação (4.1),

$$P_{cal} = \{ [PSiO_2 * CaO/SiO_2] - (CD * \%CaO \text{ Cal Dol}) / (\%CaO \text{ da cal}) \} * 100 \quad (4.1)$$

Onde,

P_{cal} = massa de cal virgem (kg)

$PSiO_2$ = massa de sílica na escória (kg)

CD = massa de cal dolomítica (kg)

$\% CaO \text{ Cal Dol}$ = % em peso de CaO na cal dolomítica

CaO/SiO_2 = basicidade binária desejada, neste caso 3

$\% CaO \text{ da cal}$ = % em peso de CaO na cal, neste caso 95

Não foi considerado o teor de SiO_2 (sílica) da cal virgem no cálculo

4.3.3. Balanço de Massa Simplificado do Convertedor MRP-L

Alguns parâmetros foram considerados para realizar o balanço de massa, tais como, teor médio (típico) de silício do gusa e peso da carga metálica. Apesar de grande variação, a carga metálica foi fixada em 85 toneladas. Ainda foram definidos: porcentagem de MgO na faixa de 7 a 9%; teor de FeO na faixa de 16 a 20%.

O peso de sílica na escória foi calculado em função do teor de silício do gusa, conforme a equação 4.2. O teor de silício varia na faixa de 0,2 a 1,2%.

$$PSiO_2 = \{ [\%Si] * Cap \text{ MPR-L} * PMSiO_2 \} / (100 * PMSi) \quad (4.2)$$

Onde,

$PSiO_2$ = massa de sílica na escória (kg);

$[\%Si]$ = porcentagem do silício no banho;

$Cap \text{ MRP-L}$ = capacidade do convertedor 85000kg;

$PM \text{ SiO}_2$ = peso molecular da sílica (g/mol);

$PMSi$ = peso molecular do silício (g/mol).

De acordo com a equação 4.2, obtêm-se o peso de sílica para cada teor de Si, conforme a tabela IV.1.

Tabela IV. 1 – Peso de sílica em função do teor de silício do gusa.

%Si	PSiO ₂ (kg)
0,2	363,73
0,3	545,60
0,4	727,46
0,5	909,33
0,6	1091,20
0,7	1273,06
0,8	1454,93
0,9	1636,79
1	1818,66
1,1	2000,53
1,2	2182,39

Substituindo os resultados da equação (4.2) na (4.1) obtém-se o peso de cal (fonte de CaO) em função do peso da sílica, conforme tabela IV. 2.

Tabela IV. 2 - Relação do peso da cal

%Si	PSiO ₂ (kg)	P _{Cal.} (kg)
0,20	363,73	667
0,30	545,60	1001
0,40	727,46	1335
0,50	909,33	1665
0,60	1091,20	2002
0,70	1273,06	2336
0,80	1454,93	2669
0,90	1636,79	3003
1,00	1818,66	3336
1,10	2000,53	3670
1,20	2182,39	4004

No balanço de massa a adição de cal dolomítica foi calculada conforme equação 4.3:

$$CD = \{ [P_{SiO_2} * MgO / SiO_2] / [\%MgO \text{ Cal Dol}] \} * 100 \quad (4.3)$$

Onde,

CD = massa de cal dolomítica (kg)

P_{SiO_2} = massa de sílica na escória (kg)

MgO/SiO_2 = razão de massas de MgO e SiO_2 estipulada para a escória, neste caso 0,80

$\%MgO \text{ Cal Dol}$ = % em peso de MgO na cal dolomítica, neste caso 35%

Não foi considerado o teor de SiO_2 da Cal dolomítica nos cálculos.

O FeO foi calculado considerando 19,5% na escória. Como o silício inicial apresenta pequenas variações, foi utilizada a equação (4.4).

$$FeO_{esc} = 0,195 * 85000 \quad (4.4)$$

Onde, FeO_{esc} é a massa de FeO da escória (kg).

Foi considerado para cálculo da cal o teor 95% de CaO na cal calcítica e assim, calculado o peso da escória conforme equação 4.5.

$$P_{esc} = P_{Cal} + CD + P_{SiO_2} + P_{FeO} \quad (4.5)$$

Onde,

P_{Esc} = massa da escória (kg);

P_{Cal} = massa de cal (kg);

CD = massa de cal dolomítica (kg)

P_{SiO_2} = massa da sílica (kg), equação 4.2

P_{FeO} = massa de FeO (kg)

Substituindo os valores de P_{Cal} , CD, P_{SiO_2} e P_{FeO} na equação (4.5) e tomando o P_{FeO} conforme equação (4.4) para 100kg/t de geração de escória e 85t de aço, valores consistentes com a prática operacional da Aperam, obtém-se os pesos de escória para cada teor de silício do gusa, conforme mostrados na tabela IV.3.

Tabela IV. 3 – Peso de escória em função do teor de silício do gusa

%Si	FeO (kg)	PSiO ₂ (kg)	P _{Cal} (kg)	P _{Cal Dol} (kg)	P _{esc} (Kg)
0,2	1658	364	667	831	3520
0,3	1658	546	1001	1247	4451
0,4	1658	727	1335	1663	5382
0,5	1658	909	1668	2078	6314
0,6	1658	1091	2002	2494	7245
0,7	1658	1273	2336	2910	8176
0,8	1658	1455	2669	3326	9107
0,9	1658	1637	3003	3741	10038
1	1658	1819	3336	4157	10970
1,1	1658	2001	3670	4573	11901
1,2	1658	2182	4004	4988	12832

4.3.4. Condições para os testes com Briquetes de escória recirculada e alumina

Foram realizadas 10 corridas com adição de 500 kg de briquete com objetivo de substituir a fluorita granulada e medir a eficiência na desfosforação, cujos resultados podem ser verificados em anexo, nas tabelas I. 2.1 a I. 2.3. Os cálculos das adições dos fundentes (cal dolomítica e cal calcítica) foram realizados de acordo com o modelo proposto; o que implicou em uma significativa redução dos pesos adicionados. Entretanto os valores de basicidade ficaram acima de 3 em função de uma maior adição de cal, proposta pela equipe operacional da Aperam devido o forno estar em fim de vida refratária.

A composição química média do briquete pode ser observada na tabela IV. 4. A presença de 17% de alumina no briquete visa à obtenção de teor de Al₂O₃ da ordem de 2% para garantir a fluidez necessária da escória para um bom desempenho no refino primário do aço.

Tabela IV. 4 – Composição química típica do briquete (%).

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe _t	MnO	PPC	CaF ₂
28	17	21	0,4	0,4	7	18	3	4	1,0

4.3.5. Condições para os testes com Briquete de escória recirculada, alumina e óxido de manganês

Foram realizadas 10 corridas com adição de 980 kg de briquete visando substituir a fluorita granulada, avaliar a desfosforação, comparar a substituição de Al_2O_3 por MnO com intuito do MnO fluidificar a escória e na passagem de escória do forno para a panela (onde adiciona-se alumínio) o MnO ser reduzido e incorporar o Mn no aço, economizando FeMn alto carbono. Os dados podem ser observados no anexo, nas tabelas I. 3.1 a I. 3.3.

Os cálculos das adições dos fundentes (cal dolomítica e cal calcítica) foram realizados de acordo com o modelo proposto; o que implicou em uma significativa redução dos pesos adicionados (anexo). Entretanto os valores de basicidade ficaram acima de 3 em função de uma maior adição de cal, proposta pela equipe operacional da Aperam devido o forno estar em fim de vida refratária.

Como o teor de MnO da escória foi aumentado, o teor de alumina do briquete foi reduzido em relação à primeira série de experiências.

A composição química média do briquete pode ser observada na tabela IV. 5.

Tabela IV. 5 – Composição química do briquete (%)

CaO	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	P_2O_5	MgO	Fe_t	MnO	PPC	CaF_2
22	7	19	1,1	0,5	5	21	14	5	1,0

4.3.6. Condições para os testes com Briquete de escória recirculada, alumina e calcário

Foram realizadas 13 corridas com adição de 400 kg do briquete visando substituir a fluorita granulada e avaliar a desfosforação. Os resultados podem ser observados no anexo, nas tabelas I.4.1 a I.4.3.

Os cálculos das adições dos fundentes (cal dolomítica e cal calcítica) foram realizados de acordo com o modelo proposto; o que implicou em uma significativa redução dos pesos adicionados (anexo). Nessa etapa, o teor de MnO voltou ao normal, o teor de Al_2O_3 da escória foi reduzido e

o calcário foi introduzido para promover agitação do banho com objetivo de avaliar se o volume de CO₂ gerado na calcinação do calcário traria algum benefício adicional na desfosforação do aço e, em caso positivo, reduzir o consumo do briquete. A composição química média do briquete pode ser observada na tabela IV.6.

Tabela IV. 6 – Composição química média do briquete (com alumina e calcário) (%)

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe _t	MnO	CaCO ₃	PPC	CaF ₂
33	12	18	0,2	0,5	0,5	7	18	3	5	4	1,0

4.3.7. Condições para os testes com Briquete de escória recirculada e finos de fluorita (geração interna da Aperam)

Foram realizadas 30 corridas com adição do briquete em substituição à fluorita granulada, com objetivo de avaliar a desfosforação no refino primário e não aumentar o teor de alumina na escória. Trabalhou-se com a adição de fluorita no briquete cerca de 40% menor. Não foram reduzidas as adições dos fundentes cal calcítica e dolomítica.

A composição química média do briquete pode ser observada na tabela IV.7. Os parâmetros acompanhados durante o teste foram os mesmos supracitados. Os dados dessas corridas podem ser observados no anexo, nas tabelas I.5.1 a I.5.3.

Tabela IV. 7 – Composição química média do briquete (%)

CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Fe _t	MnO	PPC
27	23	2	16	0,5	7	19	3	3

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Processo Produtivo da Aperam

Serão descritos os aspectos metalúrgicos e qualitativos das corridas de acordo com a prática padrão da usina.

5.1.1. Parâmetros de Controle na Prática Padrão da Usina

Durante o acompanhamento das corridas, de acordo com a prática padrão do processo produtivo da usina, foram observados os seguintes parâmetros: consumo de fundentes (cal calcítica e cal dolomítica), fluorita, basicidade, teor de FeO e MgO da escória, temperatura de fim de sopro e o tempo de tratamento. A média geral e o desvio padrão desses parâmetros, cujos dados estão apresentados no apêndice I, podem ser observados na tabela V.1

Tabela V. 1- Média e desvio padrão dos parâmetros de acordo com a prática padrão utilizada pela Aperam (utilizando fluorita).

Parâmetros Avaliados	Cal Calcítica (kg)	Cal Dolomítica (kg)	CaF ₂ (kg)	Bas	% (FeO)	% (MgO)	Temp. fim de sopro (°C)	Tempo de Tratamento (min.)	%(P ₂ O ₅ / % [P])	% (Al ₂ O ₃)
Média	2774	3273	248	3,7	20,3	9,6	1675,8	30	99,8	1,1
Desvio	777	893	152	0,5	4,6	2,3	26,0	2	34,2	0,5

Observa-se que, de um modo geral, a prática de sopro adotada pela Aperam apresenta uma partição de fósforo compatível com as exigências de fósforo de fim de sopro. No entanto, utiliza-se uma adição considerável de fluorita, o que pode ser considerado desnecessário para a obtenção dos teores requeridos de fósforo. De acordo com Husken (2011), a basicidade média pode ser reduzida para cerca 3 e o teor de MgO para 8%, caso o uso de fluorita for reduzido ou eliminado.

O sucesso deste trabalho é baseado na premissa que, mesmo após a troca de fluorita por briquete, a partição de fósforo permanecer maior ou igual a 99 e a alumina na escória limitada a 2%.

5.2. Condições para realização das corridas experimentais

As etapas 1, 2 e 3 foram realizadas conforme o modelo citado na metodologia experimental. A etapa 4 foi realizada de acordo com a prática operacional da Aperam. Em todas essas etapas foi substituída a fluorita pelo briquete, que na etapa 4 continha fluorita. Os resultados dessas etapas serão descritos a seguir. As composições químicas média das 4 etapas estão descritas na tabela V.2.

Tabela V. 2- Composição química média (%) dos briquetes utilizados em cada etapa.

Etapas	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	MgO	Fe _t	MnO	PPC	CaCO ₃	Outros
Etapa 1	28	17	21	1	7	18	3	4	-	4
Etapa 2	22	7	19	1	5	21	14	5	-	6
Etapa 3	33	12	18	1	7	18	3	4	5	1
Etapa 4	27	2	16	23	7	19	3	3	-	-

Com a sequência de experiências proposta foram obtidas duas alternativas à fluorita: substituição completa da fluorita e substituição parcial. Com a última alternativa, além da redução da quantidade e fluorita adicionada durante o sopro, assim como nas demais etapas, viabilizou-se a utilização da escória gerada no próprio processo MRP-L como matéria prima para a produção do briquete.

5.2.1. Etapa 1: Briquete com escória recirculada e alumina

Durante o acompanhamento das corridas foram controlados o consumo de fundentes (cal calcítica e dolomítica), fluorita, basicidade, teor de FeO, MgO e Al₂O₃ da escória, temperatura e o tempo de tratamento. A média geral e o desvio padrão desses parâmetros podem ser observados na tabela V.3.

Tabela V. 3 - Média geral e desvio padrão dos parâmetros comparando a prática padrão utilizada pela Aperam e a etapa 1.

		Fundentes (kg)								
		Bas	Cal Calc.	Cal Dol	Fluorita	Briquete	% (MgO)	Temp. (°C)	%(P ₂ O ₅) / % [P]	% (Al ₂ O ₃)
Prática Aperam	Média	3,73	2774	3273	248	-	9,6	1675	99	1,1
	Desvio padrão	0,57	777	893	152	-	2,3	26,0	34,2	0,5
Etapa 1	Média	3,31	1984	1521	-	500	8,3	1641	119	1,8
	Desvio padrão	0,5	483	388	-	-	1,7	37,5	43,7	0,5
Variação (%)	Média	(11,3)	(28,5)	(53,5)	-	-	(12,9)	(2,0)	20,2	64,2
	Desvio padrão	(12,3)	(37,8)	(56,5)	-	-	(25,3)	30,6	21,6	-

Observa-se que houve uma redução significativa nos valores de basicidade, consumo de fundentes (cal calcítica e cal dolomítica), temperatura de fim de sopro e teor de MgO da escória. Observa-se que a partição de fósforo foi significativamente aumentada. Os referidos ajustes de parâmetros operacionais (menor basicidade CaO/SiO₂), aliados à elevação do teor de alumina da escória contribuíram favoravelmente para a melhoria da desfosforação do aço. Tal fato pode ser explicado pela redução do teor de cal livre da escória que juntamente com a atuação da alumina contribuíram para aumentar a fluidez. Entretanto, a temperatura de fim de sopro nessa fase experimental foi de 34°C menor do que a prática padrão, tal fato também colabora para a melhor eficiência de desfosforação no refino primário, conforme Campos (1980) e Hino et alli (2005). A influencia de composição química da escória e temperatura sobre a desfosforação pode ser numericamente avaliada por meio de modelos de partição disponíveis na literatura. Como se verá posteriormente os dados da etapa 4, que envolvem um maior número de experiências e portanto uma avaliação com significância estatística, apresentam boa concordância com os modelos de Healy e Suito. Neste caso, etapa 1, para esclarecer a influencia da basicidade, teor de alumina da escória e temperatura, seria recomendável a realização de mais testes experimentais e assim avaliar o experimento usando o modelo de Healy (1970) ou outro.

5.2.2. Etapa 2: Briquete com escória recirculada, alumina e minério de manganês

Para a etapa 2 foram observados os mesmos parâmetros da etapa 1 sendo efetuado a comparação com a prática padrão da Aperam. A média geral e o desvio padrão desses parâmetros podem ser observados na tabela V.4.

Tabela V. 4 – Média geral e desvio padrão dos parâmetros comparando à prática utilizada pela Aperam e etapa 2.

		Fundentes (kg)					%	Temp.	(%P ₂ O ₅)/	%
		Bas	Cal Calc.	Cal Dol	Fluorita	Briquete				
Prática Aperam	Média	3,7	2774	3273	248	-	9,6	1675	99	1,09
	Desvio padrão	0,57	777	893	152	-	2,37	26,02	34,2	0,5
Etapa 2	Média	3,74	1905	1584	-	980	8,4	1652	120	3,2
	Desvio padrão	0,51	383	376	-	-	2,5	34	42	1,4
Variação (%)	Média	0,27	(31,3)	(51,6)	-	-	(12,6)	(1,4)	21,2	188,9
	Desvio padrão	(10,5)	(50,7)	(57,9)	-	-	5,5	23,5	18,4	62,9

Os resultados metalúrgicos obtidos nessa etapa foram similares aos da etapa anterior.

5.2.3. Etapa 3: Briquete com escória recirculada, alumina e calcário

Para a etapa 3 foram observados os mesmos parâmetros da etapa 1 e 2 sendo efetuado a comparação com a prática padrão da Aperam. A média geral e o desvio padrão desses parâmetros podem ser observados na tabela V.5.

Tabela V. 5 - Média geral e desvio padrão dos parâmetros comparando a prática padrão utilizada pela Aperam e a etapa 3.

		Fundentes (kg)					% (MgO)	Temp. (°C)	(%P ₂ O ₅)/ [%P]	% (Al ₂ O ₃)
		Bas	Cal Calc.	Cal Dol	Fluorita	Briquete				
Prática Aperam	Média	3,73	2774	3273	248	-	9,6	1675	99	1,1
	Desvio Padrão	0,57	777	893	152	-	2,4	26,0	34,2	0,5
Etapa 3	Média	3,17	2388	1870	-	399	9,7	1681	105	1,7
	Desvio Padrão	0,35	1124	925	-	-	1,8	27	26	0,2
Variação (%)	Média	(17,6)	(13,9)	(42,8)	-	-	1,2	0,3	6,06	55,1
	Desvio padrão	(38,6)	(44,6)	(3,6)	-	-	(21,9)	3,6	(31,7)	(56,6)

As alterações realizadas nessa etapa contribuíram para melhorar a partição de fósforo, embora a melhoria não tenha sido tão significativa como nos casos anteriores. Nota-se que, em média, a temperatura de fim de sopro se mostra maior que na prática padrão. Como a reação de desfosforação é exotérmica espera-se pior rendimento quanto maior a temperatura, o que é, naturalmente, explicitado nas fórmulas de partição disponíveis na literatura. Por exemplo, pode-se mostrar que um acréscimo de 20 °C de temperatura de fim de sopro, mantida a mesma química da escória, poderia provocar, de acordo com Healy(1970), um decréscimo de cerca de 25% no valor do coeficiente de partição. Entretanto, devido a um número pequeno de corridas (e dados experimentais) não foram exploradas análises conforme as relações de partição disponíveis na literatura. Por tudo isso, é recomendável para esclarecer esta influência, a realização de mais testes experimentais e assim avaliar o experimento usando o modelo de Healy (1970) ou outro. Todavia observou-se uma redução significativa nas adições de fundentes.

Para o processo de refino primário da Aperam, havendo oportunidade da eliminação da fluorita, recomenda-se aprofundar os estudos utilizando o procedimento adotado na etapa 2 que é a mais adequada.

5.2-4. Opção para substituição total da fluorita no Refino Primário da Aperam

As alternativas de substituição total da fluorita, avaliadas nos testes preliminares indicaram que as etapas 1 e 2 apresentam alternativas que possibilitam à obtenção de resultados superiores aos obtidos na prática padrão. Tais alternativas podem ser adotadas, mediante avaliação mais detalhada, quando se desejar substituir completamente a fluorita.

5.3. Etapa 4: Substituição parcial da fluorita

Para substituição parcial da fluorita, utilizou-se uma escória briquetada com escória recirculada e finos de fluorita gerados no processo de refino dos demais aços carbonos e silício produzido no convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) da Aperam. Para a etapa 4 foram observados os mesmos parâmetros da etapa 1, 2 e 3 sendo efetuada a comparação com a prática padrão da Aperam. Não foi efetuada modificação no modelo para adições de fundentes durante o sopro. Trabalhou-se com a adição de fluorita no briquete cerca de 40% menor. Portanto, promoveu-se a substituição parcial da fluorita, uma vez que o briquete esta na faixa de 18 a 25% de CaF_2 . A média geral e o desvio padrão desses parâmetros podem ser observados na tabela V.6.

Tabela V. 6 – Média Geral e desvio padrão dos parâmetros comparando a prática padrão utilizada pela Aperam e a etapa 4.

		Fundentes (kg)					% (MgO)	Temp. (°C)	(%P ₂ O ₅)/ [%P]	% (Al ₂ O ₃)
		Bas	Cal Calc.	Cal Dol	Fluorita	Briquete				
Prática Aperam	Média	3,7	2774	3273	248	-	9,6	1675	99	1,1
	Desvio	0,57	777	893	152	-	2,37	26,0	34,2	0,5
Etapa 4	Média	3,24	2633	3816	-	144	10,9	1682,9	104,5	1,3
	Desvio	0,32	847	893	-	54	2,1	17,8	17,7	0,17
Variação (%)	Média	(15,12)	(5,09)	14,23	-	-	12,3	0,47	5,6	14,9
	Desvio padrão	(44,29)	8,31	0,0	-	-	(10,2)	(46,1)	(93,7)	(68,8)

Observa-se que não ocorreu a mesma redução nos pesos adicionados de cal calcítica e basicidade. A cal dolomítica e MgO da escória foram aumentadas propositalmente, em função do refratário do forno estar em fim de vida e o silício inicial com 0,11 pontos percentuais acima da prática padrão, conforme apêndice I, tabela I3 e I5. Pode-se afirmar que a alternativa de redução de consumo de fluorita no Refino Primário é indicada uma vez que a empresa possui uma geração de finos proveniente da produção de aços inoxidáveis. O importante, em função da possibilidade do uso deste briquete para substituir a adição de fluorita nos processos de refino dos demais aços no convertedor MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*), é que o teor de Al₂O₃ na escória passada do convertedor para a panela de aço não pode ultrapassar 2%, devido às estreitas faixas de alumínio na composição química final (menor que 15ppm). Dados práticos da Aperam confirmam que a alumina pode ser reduzida da escória para o aço quando se tem 2% de silício na liga (5.1). Estes argumentos podem ser explicitados de acordo com a reação 5.1.



Por meio de análise termodinâmica, do equilíbrio representado pela equação 5.1, considerando-se o silício de 2% e alumínio dissolvido no banho com o teor do último de 15 ppm e utilizando os dados termodinâmicos fornecidos por Carvalho et alii (1977) para determinação das atividades de alumina e sílica da escória, a reação de redução da alumina e a variação de energia livre a ela associada podem ser representadas por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (5.2)$$

$$Q = (a_{\text{SiO}_2}^3 \times a_{\text{Al}}^4) / (a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 \times \% \text{Si}^3) \quad (5.3)$$

$$Q = (0,0035^3 \times 0,0015^4) / (0,1^2 \times (2 \times 4,3)^3) \quad (5.4)$$

Para 2% de silício o coeficiente de atividade é 4,3 (Thermochemistry for Steelmaking, 1963, pág. 562) então a atividade seria $h^{\% \text{Si}} f_{\text{Si}} = 4,3 \times 2 = 8,6$.

$$Q_{1600^\circ\text{C}} = 3,41251^{-20} \quad (5.5)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}} = -15046 - 5,33 \times 1873 = -25029,1 \text{ (cal/mol)} \quad (5.6)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -398302 + 71,50 \times 1873 = -264382,5 \text{ (cal/mol)} \quad (5.7)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{SiO}_2} = -215600 + 41,5 \times 1873 = -137870,5 \text{ (cal/mol)} \quad (5.8)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Si}} = -30907 - 4,46 \cdot 1873 = -39260,6 \text{ (cal/mol)} \quad (5.9)$$

$$\Delta G^{\circ} = 3x\Delta G^{\circ}_{\text{SiO}_2} + 4x\Delta G^{\circ}_{\text{Al}} - (2*\Delta G^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3x \Delta G^{\circ}_{\text{Si}}) \quad (5.10)$$

$$\Delta G^{\circ} = 132818,9 \text{ (cal/mol)} \quad (5.11)$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -34001,32 \text{ cal/mol}$$

$\Delta G < 0$, a reação ocorre.

O estudo permitiu obter uma redução do consumo de fluorita, o que possibilitou o aproveitamento de finos de fluorita proveniente do sistema de peneiramento. Além da redução de custos operacionais, a geração de SiF_4 (g) foi minimizada, conforme apresentada na equação 5.12, o que contribuiu para evitar corrosão nas tubulações do sistema de coleta de gás.



Quanto ao meio ambiente, a legislação em MG não estipula valores para fluorita, uma possível explicação seja devido ao tipo de solo ácido do Brasil.

5.3.1. Avaliação da composição química e temperatura de fusão da escória.

A figura 5.1 apresenta a região onde se localizam as escórias de final de sopro com a prática atual da Aperam e com a utilização da escória briquetada em substituição à fluorita.

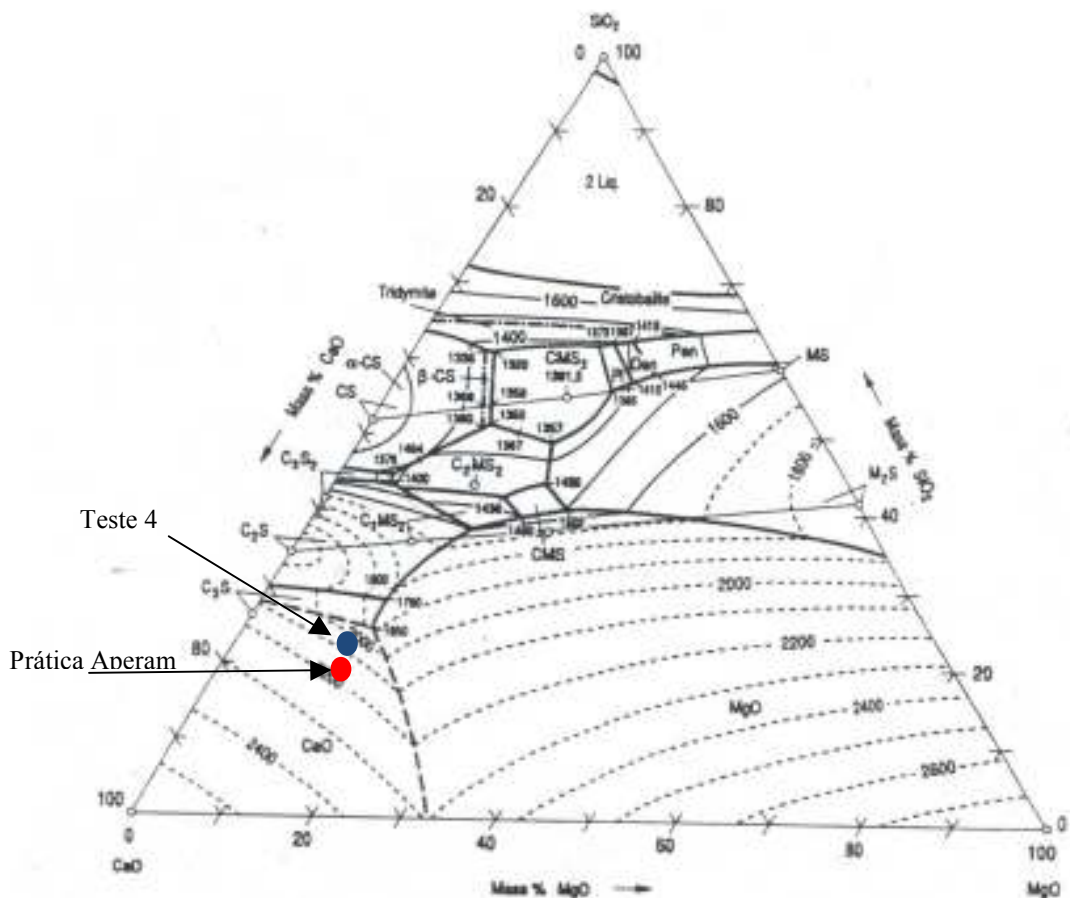


Figura 5. 1 – Diagrama Ternário CaO, MgO e SiO₂ (SLAG ATLAS, 2005)

Considerando-se apenas os teores de CaO, MgO e SiO₂ pois o teor de FeO da escória manteve-se praticamente constante, ocorre uma redução na temperatura de fusão da escória da ordem de 200 °C. A composição química da escória, apresentou-se suficiente para reduzir a temperatura de *liquidus* obtendo-se uma rápida formação de escória (o que é muito benéfico nas etapas posteriores do processamento do aço).

5.3.2. Comparação do teor de fósforo da etapa 4 com a prática padrão utilizando fluorita.

Observa-se na Figura 5.2 o resultado final do fósforo foi melhorado significativamente (briquete etapa 4) em comparação com a utilização da fluorita.

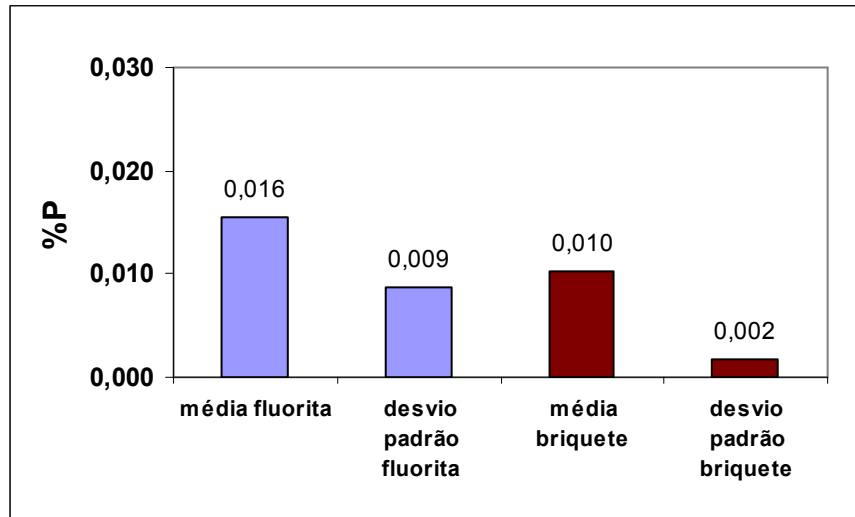


Figura 5. 2 - Comparação dos resultados de fósforo da fluorita e do briquete na etapa 4

Embora não tenham sido feitos experimentos específicos para avaliar a influência da granulometria dos constituintes do briquete sobre processo de dissolução/incorporação dos mesmos à escória, pode-se esperar resultados benéficos, em favor da utilização dos briquetes. A maior taxa de dissolução do briquete (finos de fluorita abaixo de 0,5mm) em relação à fluorita *in natura* (granulado com 20mm de diâmetro), pode ser apontada como o principal fator para se atingir os menores níveis de fósforo final no mesmo tempo de sopro.

5.4. Experimentos confirmatórios

Após avaliação dos testes, adotou-se como alternativa de solução a etapa 4, para aproveitar resíduos de finos de fluorita do sistema de peneiramento. Foram elaboradas mais 20 corridas, sendo 10 corridas sem adição de briquete (adicionando fluorita, conforme prática padrão da Aperam) e 10 corridas com adição de briquete, para uma avaliação final dos resultados. O tipo de aço escolhido para realização dos experimentos foi o de baixo teor de carbono, SAE 1012.

5.4.1. Resultados operacionais comparativos escória recirculada e fluorita

Observa-se que com os mesmos parâmetros de entrada da carga metálica os resultados da escória e do aço foram satisfatórios quando utilizada a escória recirculada. A figura 5.3 mostra a comparação dos resultados do experimento: não houve variação significativa na composição química da escória, em termos de basicidade, teor de alumina e teor de MgO.

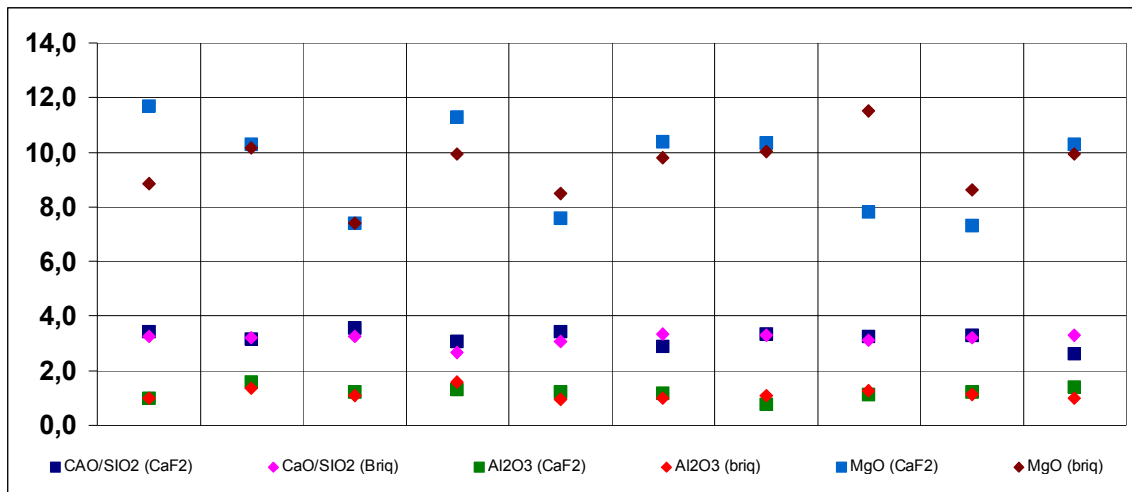


Figura 5. 3 – Composição química da escória final de sopro Al₂O₃, MgO em (%)

Não houve variação no teor de fósforo de entrada do convertedor conforme figura 5.4. Entretanto, a partição de fósforo foi melhorada em 24 pontos percentuais (devido ao briquete possuir 19% em massa de FeO) o que é importante para confirmação de bom sopro no convertedor conforme figura 5.5.

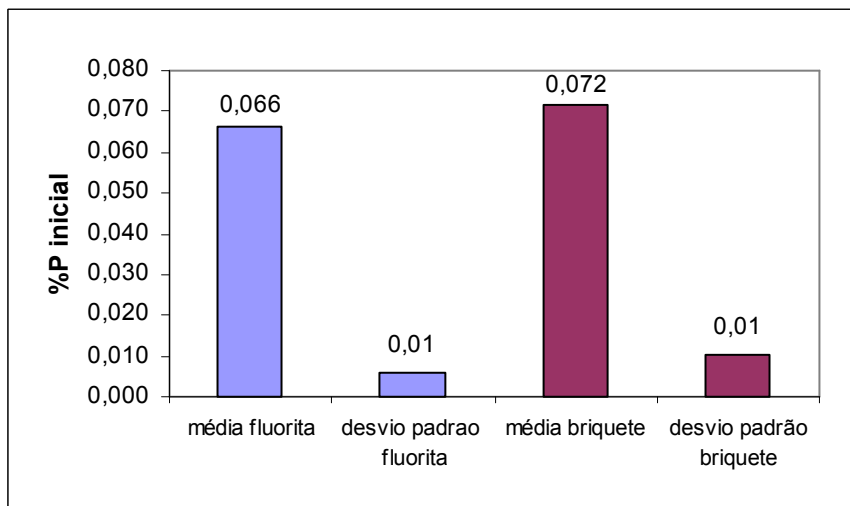


Figura 5. 4 – Fósforo de entrada do convertedor

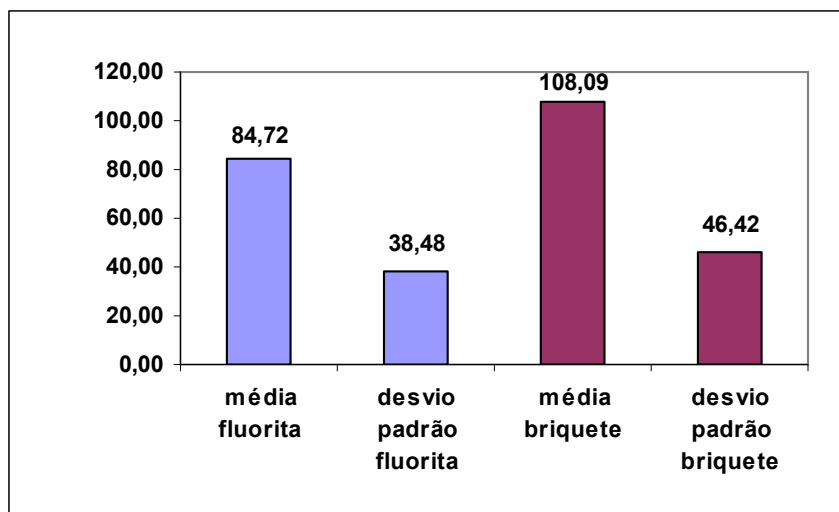


Figura 5. 5 – Partição de fósforo no convertedor

O teor de Si inicial foi superior para as corridas do experimento, justificando um maior consumo de cales (cal cálcica + cal dolomítica) conforme figuras 5.6 e 5.7.

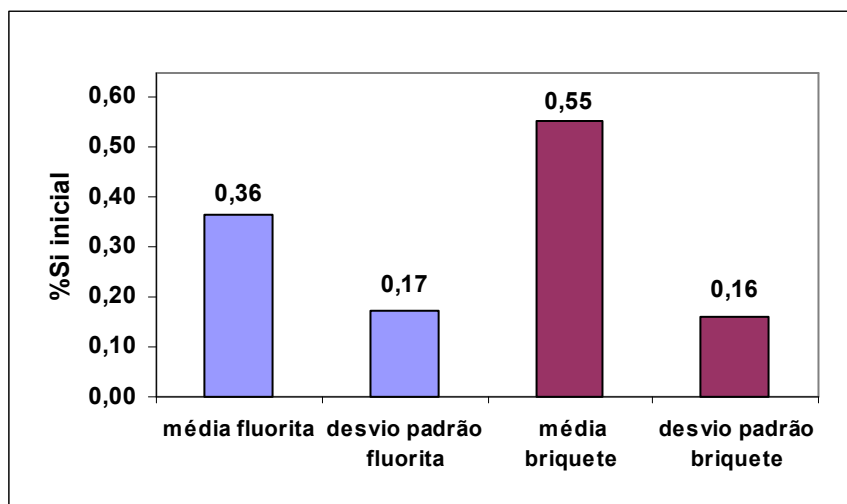


Figura 5. 6 - Teor de Si do gusa de entrada do convertedor

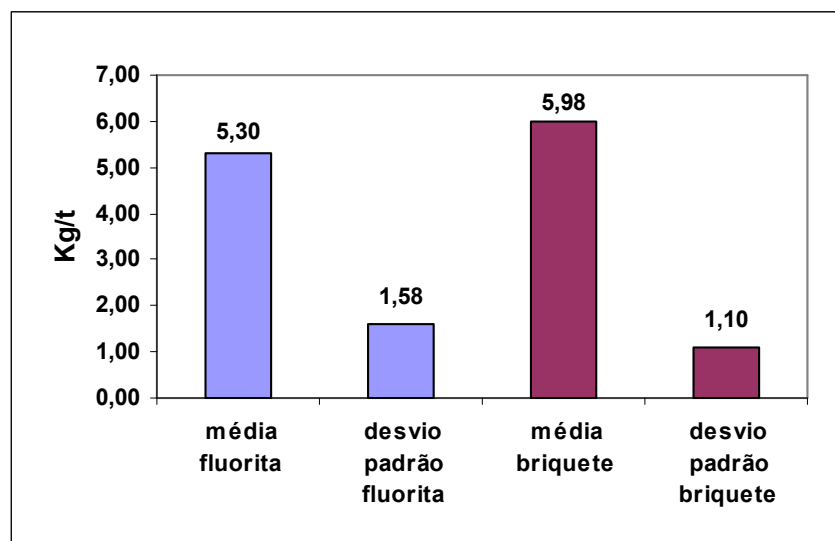


Figura 5. 7 - Consumo de Cales (Cal calcítica e Cal dolomítica) x 10

A quantidade de oxigênio soprado em função do carbono inicial do gusa não apresentou modificação significativa que também justifica uma boa prática de substituição da fluorita pelo briquete de escória recirculada conforme figura 5.8 e figura 5.9.

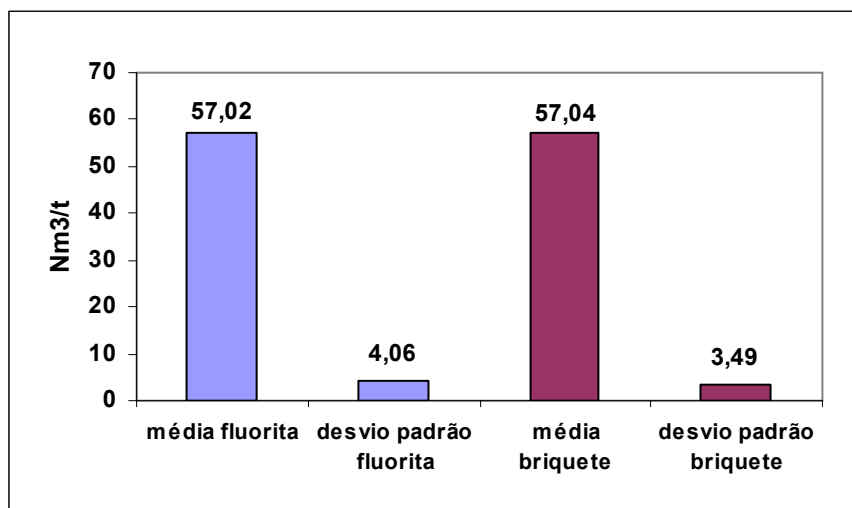


Figura 5. 8 – Volume de oxigênio soprado

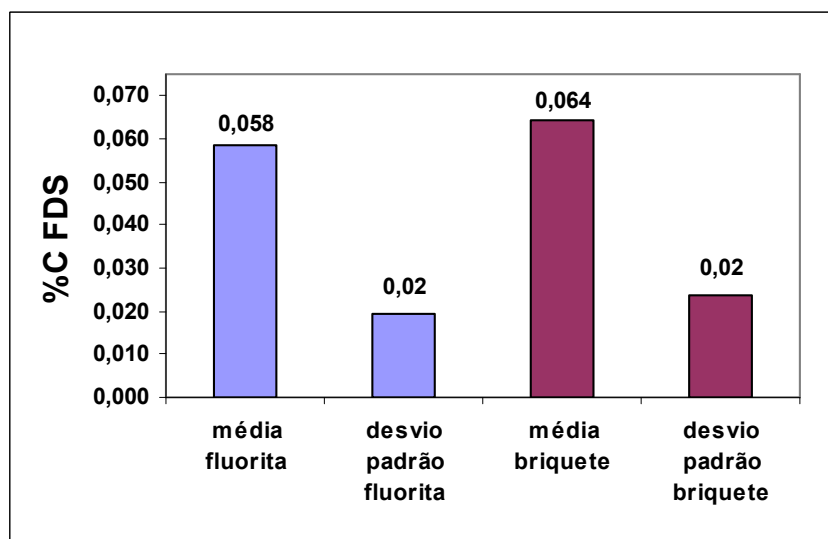


Figura 5. 9 – Carbono fim de sopro

O teor de enxofre inicial e final não apresentaram modificações significativas, mantendo-se no mesmos patamares conforme figuras 5. 10 e 5.11.

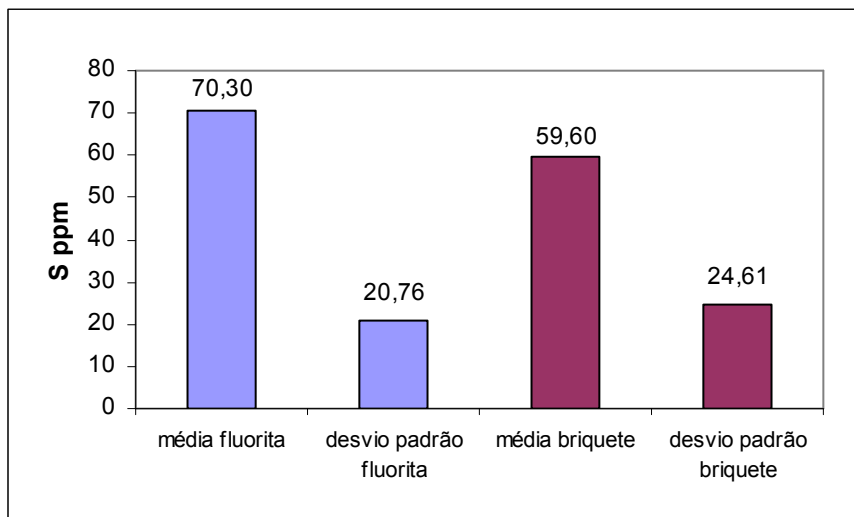


Figura 5. 10 – Teor de enxofre do gusa.

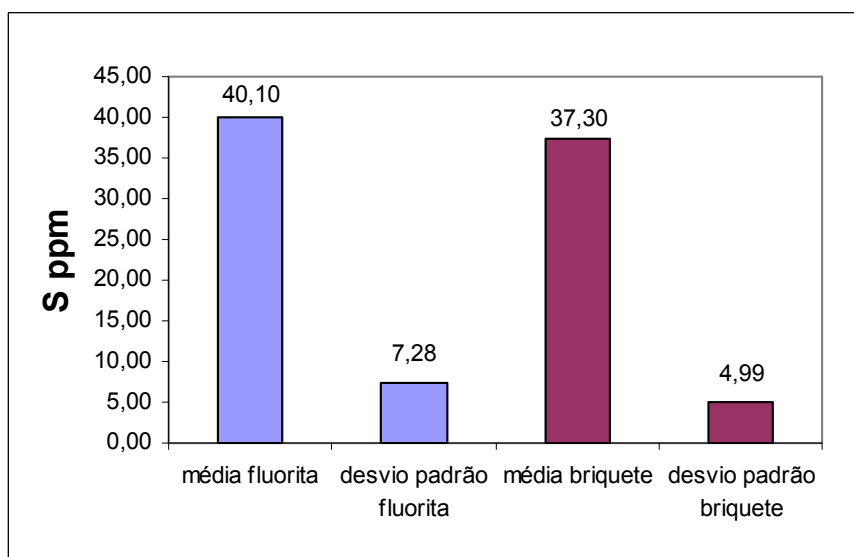


Figura 5. 11 – Teor de enxofre do aço no forno sem considerar a dessulfuração na panela

O tempo de sopro em função do teor de carbono do gusa manteve uma relação satisfatória e dentro do esperado, conforme figuras 5.12 e 5.13.

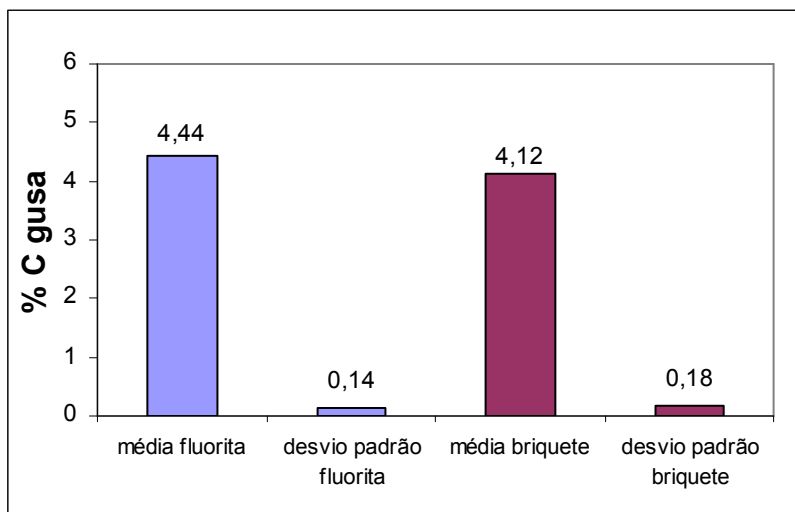


Figura 5. 12 – Carbono do gusa carregado

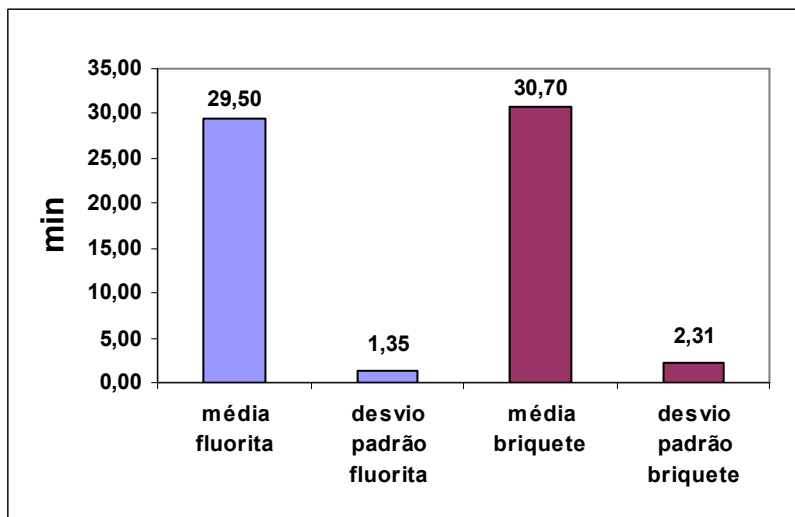


Figura 5. 13 – Tempo de sopro

Observa-se que o carbono e a temperatura fim de sopro atenderam a faixa máxima especificada de 0,10% e 1680°C respectivamente, conforme figura 5.14.

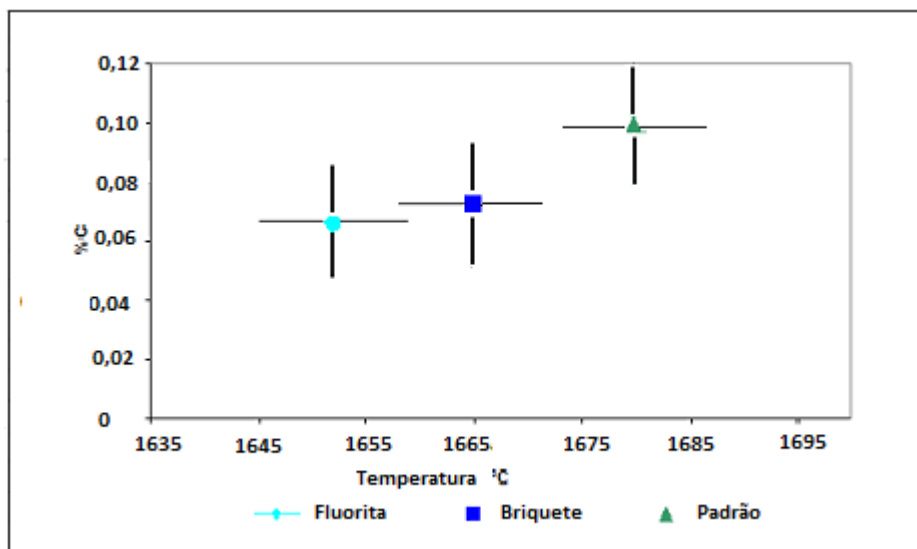


Figura 5. 14 – Relação temperatura fim de sopro x carbono fim de sopro

5.5. Comparação entre os resultados obtidos na Aperam e os modelos de partição de fósforo referenciados

Foram referenciados cinco modelos: Healy (1970), Bannenberg et alii (1994), Suito (2006), Turkdogan (2000) e Ogasawara et alii (2011). Não foi possível avaliar a aplicabilidade do modelo de Turkdogan (2000) porque não foi realizada a medição de oxigênio livre nos experimentos. O modelo do Ogasawara (2011) apresentou partições de fósforo muito discrepantes dos obtidos experimentalmente. O referido autor utilizou muitas variáveis em sua regressão múltipla, prejudicando a capacidade de previsão do modelo.

As figuras 5.15, 5.16 e 5.17, apresentam a comparação dos dados experimentais com os demais modelos. Observa-se que o modelo de Healy (1970) é o que apresenta melhor concordância com os dados experimentais da etapa 4. Tal modelo pode ser utilizado como referência para futuras experiências. O modelo proposto por Bannenberg (1994), é o que fica mais distante dos dados experimentais, mesmo tendo sido satisfeito a condição de saturação de CaO da escória conforme recomendado pelo autor.

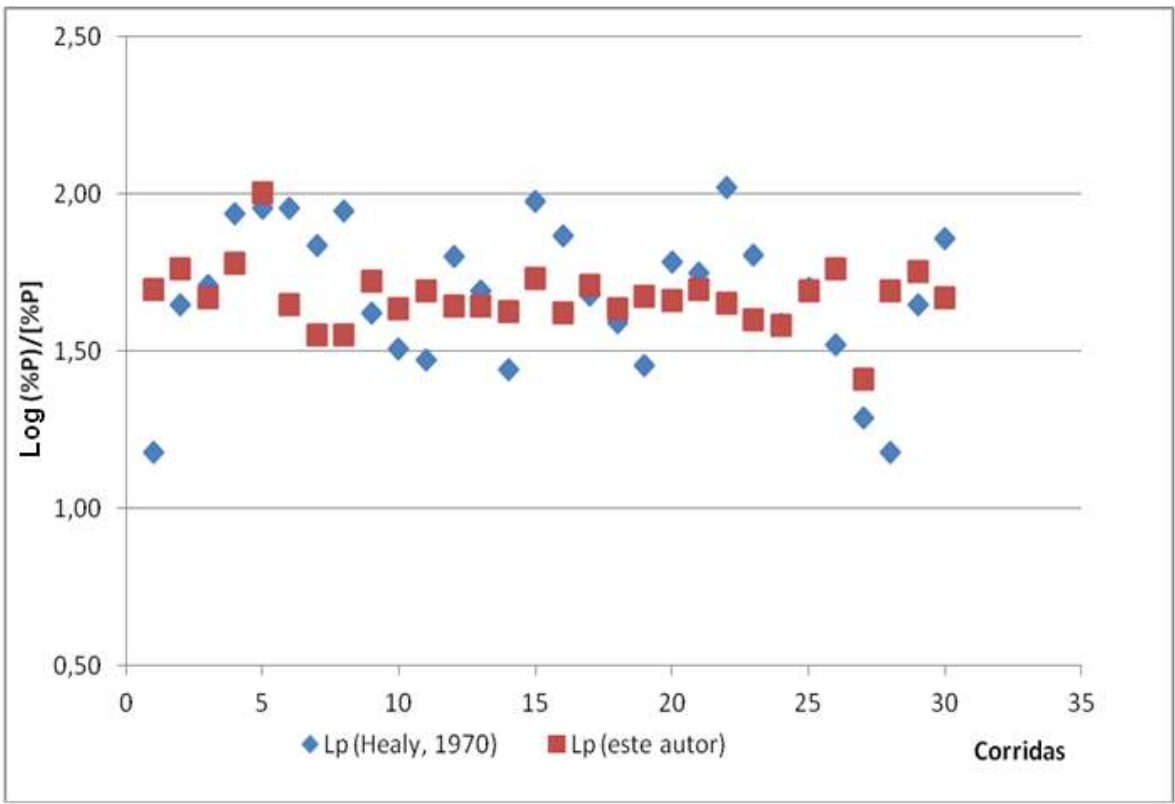


Figura 5.15 – Comparação da partição de fósforo real (etapa 4) com o modelo de Healy (1970).

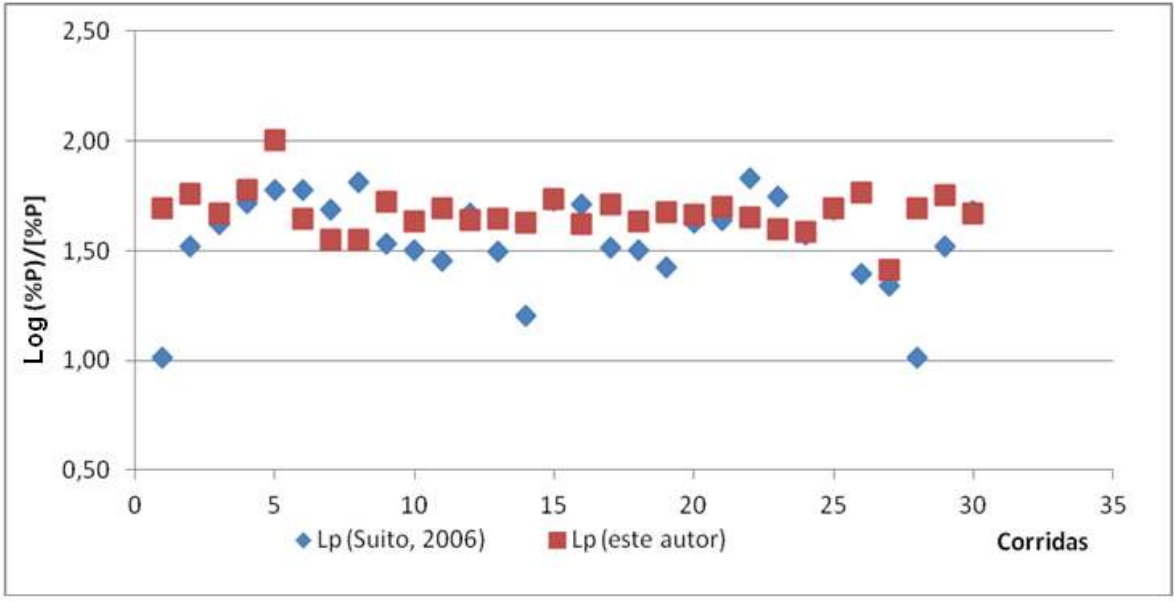


Figura 5.16 – Comparação da partição de fósforo real (etapa 4) com o modelo de Suito (2006).

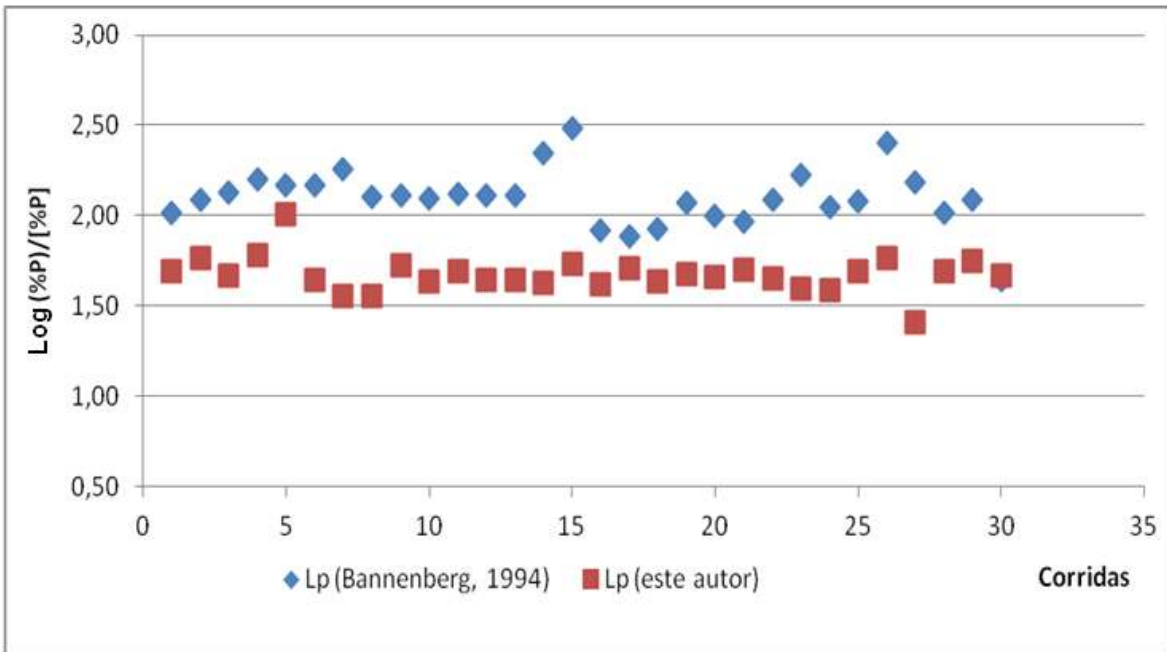


Figura 5.17– Comparação da partição de fósforo real (etapa 4) com o modelo de Bannenberg (1994).

A figura 5.18 apresenta uma comparação entre a prática anterior com o uso de fluorita granulada com a prática atual, uso de briquete. Observa-se que a pratica atual além de apresentar uma menor dispersão dos resultados, aumentou a partição de fósforo em cerca de 5,6%, conforme citado anteriormente na tabela V.6.

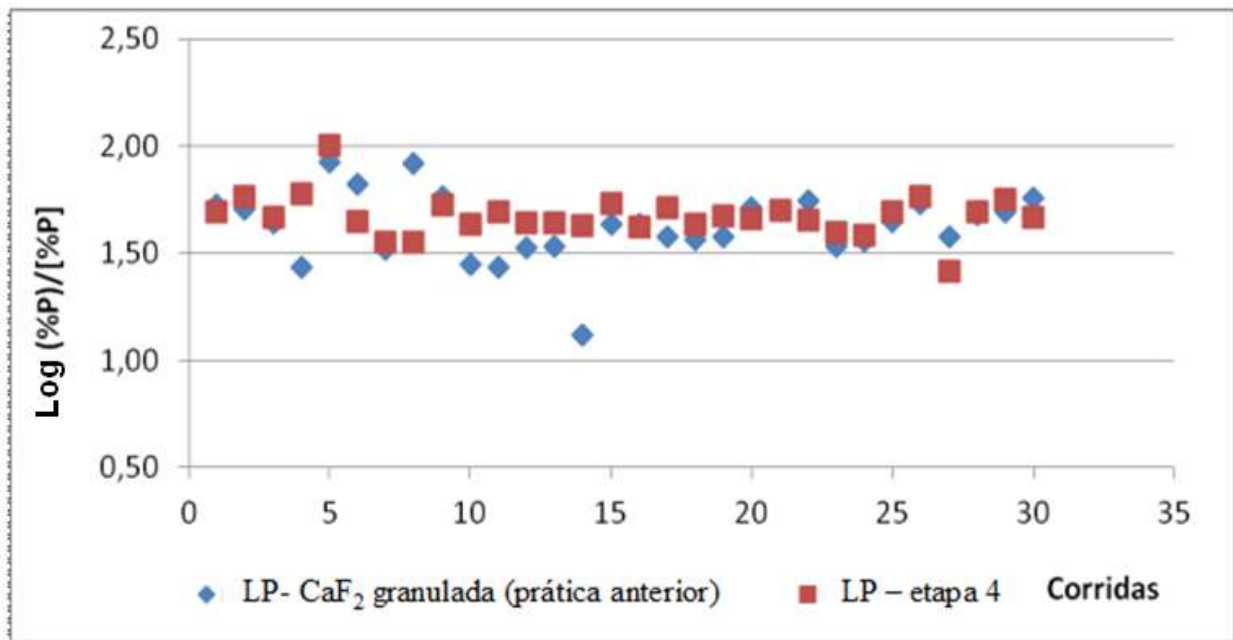


Figura 5.18– Comparação da partição de fósforo da fluorita granulada (situação anterior) com o briquete (etapa 4).

Conforme apresentado na tabela V.7 a substituição da fluorita pelo briquete de escória recirculada, permitiu o controle do teor de fósforo de final de sopro, obtendo-se um resultado similar ao praticado por Antlinger (S/D), mesmo trabalhando-se com basicidade inferior.

Tabela V. 7 – Resumo dos principais resultados obtidos encontrados na literatura.

Autores	Parâmetros				Método
	(%P)	[%P]	Bas	T (°C)	
Antlinger (S/D)	0,06	0,009	>3,5	~1680	Refino Simples
Tian et alii (2009)	0,07	0,005	3,5~6	<1670	Dupla Escória
Ogasawara et alii (2011)	-	0,015	-	~1600	Controle Dinâmico FeO
Husken et alii (2011)	0,140	0,010	3	~1630	Controle (%FeO), (%MgO), Bas e T
Carvalho (2012)	0,174	0,021	3	1669	Controle CaO livre e basicidade
Este autor	0,064	0,010	3,2	1683	Briquete de escória recirculada

6 .CONCLUSÕES

Da utilização do novo fluidificante à base de escória recirculada e finos de fluorita do sistema de peneiramento da aciaria da Aperam pode-se concluir:

- A utilização de finos de fluorita mais escória recirculada constituiu uma boa solução para a prática da Aperam, apesar das outras composições também apresentarem bons resultados. A escolha desta composição foi em função de possibilitar sua utilização na produção de outros aços, tais como aço ao silício que requer faixa máxima de alumina na escória de 2%;
- Dos modelos teóricos referenciados no trabalho, o de Healy (1970) é o que melhor explica os resultados de desfosforação obtidos no MRP-L da Aperam.
- A capacidade de desfosforação da escória, calculada pela partição do fósforo, apresentou melhores resultados nas corridas onde foi utilizado o briquete como fluidificante;
- O teor de fósforo final do aço para as corridas experimentais em comparação a prática anterior foi reduzido, em valores médios, de 0,016 para 0,010%;
- Não foi percebido nenhum possível efeito negativo ao processo em função da adição do briquete;
- Embora não tenha sido feito uma avaliação quantitativa, pode-se afirmar que houve um impacto ambiental positivo em função da utilização da escória recirculada no processo de fabricação do aço carbono SAE 1012. Além disso, ocorreu uma redução da geração de finos de fluorita e gases corrosivos na Aperam;

O estudo permitiu desenvolver as opções de substituição total e parcial da fluorita no refino primário do aço. Optou-se pela substituição parcial em função da existência de finos de fluorita disponível na usina. Tal opção permitiu uma redução no consumo de fluorita de 40% no convertedor.

7 . SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros seriam:

- otimização do consumo de fundentes (cal calcítica e cal dolomítica). Possibilidade percebida durante a etapa de coleta de dados e execução dos experimentos;
- utilização da prática desenvolvida no presente trabalho para o aço silício GO, ainda não explorada;
- desenvolver a aplicação de escória recirculada na produção de aços inoxidáveis via convertedor AOD-L;
- avaliar tratamento de refino primário com teores de silício inicial 1do gusa maior que 0,36% visando à eliminação do uso de fluorita;
- explorar os experimentos 1, 2 e 3 desta dissertação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARENGA V, P . Utilização de mistura de fundentes briquetada em substituição à adição de cal dolomítica, fluorita e CaC_2 na produção de aços carbonos e ligados. Seminário internacional da ABM, Maio, 2012.

ANTLINGER, K.; PRESSLINGER, H.; KRIEGER, W.; POFERL. Dephosphorising of Steel in the Converter. Voest-Alpine Stahl Linz GmbH. Sem data.

BICCA, Victor H.F. e ARCOVERDE, Walter L. Fluorita. : Sumário Mineral – departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM,1998 e 1999.

CAMPOLINO, GILMAR. Estudo da viabilidade da desfosforação e dessulfuração simultâneas do gusa. Belo Horizonte: UFMG, 1994. 95p. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 1994.

CAMPOS, V. F. Tecnologia de fabricação do aço líquido. Belo Horizonte: UFMG, 1980. Volume 1. Vol. 1, p 77-114.

CARVALHO B. F, UFMG, Dissertação de Mestrado: Redução do teor de fósforo dos aços em Convertedores LD através de adição de briquete. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012. 99p. Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica.

CARVALHO, J, L, R. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Belo Horizonte. UFMG, 1977.

COPAM/CERH-MG nº 02, de 08 de setembro de 2010.

DOGAN, N.; BROOKS, A, G.; RHAMDHANI, A, M. Kinetics of Flux Dissolution in Oxygen Steelmaking. ISIJ INTERNATIONAL, vol. 49, n. 10, p, 1474 – 1482, june 2009.

GONSALVES W.M, UFMG, Dissertação de Mestrado: Adequação do processo de fabricação de aço LD, utilizando ferro-gusa líquido com baixo teor de silício. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1985. 87p. Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica.

G.W. HEALY. A new look at phosphorus distribution, journal of The Iron and Steel Institute, july 1970, p 664-668.

HAMANO, T., FUKAGAI, S., TSUKIHASHI, F. Reaction Mechanism between Solid CaO and $\text{FeOx-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Slag at 1573 K. ISIJ International, Vol. 46 (2006), No. 4, pp. 490-495.

HINO, Y., KIKUCHI, N., NABESHIMA, S., TAKEUCHI, S. Effect of Iron Oxide Feeding Rate and Hot Metal Temperature on Desphosphorization Rate in Torpedo Car. ISIJ International , Vol. 45 (2005), No. 6, pp. 827-834.

HUSKEN, R., FECHNER, R., CAPPEL, J. Use of Hot Metal with High Phosphorus Content in Combined Blowing BOF Converters. AISSTECH 2011- vol.1, p.1127-1144.

IDE, K.; FRUEHAN, R. J. Evaluation of Phosphorus Reaction Equilibrium in Steelmaking. I&SM, p. 65-70, Dec 2000.

MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2009. Fluorspar, U.S. Geological Survey, Washington, p.58-59, January 2009.

OGASAWARA, Y.; KIKUCHI, N.; MATSUI, A.; KISHIMOTO, Y.; High Efficiency Dephosphorization Technique with FeO Dynamic Control in Top and Bottom Blowing Converter. AISHTECH 2011- vol.1, p.1201-1208.

REAL BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral 2008

THORNTON, G., ANDERSON, D. Low phosphorus basic oxygen steelmaking practices in British Steel, Ironmaking and Steelmaking, v 25, n°3, 1994, p 233-238.

TIAN, Z., LI, B., ZHANG, X., JIANG, Z. Double Slag Operation Dephosphorization in BOF for Producing Low Phosphorus Steel. Journal of Iron and Steel Research, International. n.16. p.06-14, 2009.

TURKDOGAN, E. T., Assessment of P_2O_5 Activity Coefficients in Molten Slags. ISIJ International , Vol. 40 (2000), No. 10, pp. 964-970.

TURKDOGAN, E. T., Slag Composition Variations Causing Variations in Steel Dephosphorization and Desulphurization in Oxygen Steelmaking. ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 9, pp. 827-832.

Yu Kozhevnikov. The theory of dephosphorization process, p. 326-333, 1960.

APÊNDICE I

Para os valores do apêndice a massa de gusa é em média 85% da massa do metal vazado e 100kg de escória gerada por tonelada de aço produzido. Faixa de fósforo máximo 0,025%, para valores acima foi efetuado nova desfosforação.

I.1 - Dados de referência da Usina, corridas regulares, sem adição de briquetes – Adição de fluorita granulada

Tabela I.1 – Composição do gusa e do aço em percentual

Corridas	Composição gusa (%)					Composição aço (%) – 1ª amostra				
	C	Mn	Si	P	S	C	Mn	Si	P	S
1	4,6564	0,3372	0,3576	0,0638	0,0082	0,0285	0,0882	0,0014	0,0086	0,0047
2	4,502	0,2716	0,475	0,0697	0,0069	0,0418	0,0981	0,0006	0,0088	0,0045
3	4,6528	0,4217	0,3192	0,0811	0,0079	0,0598	0,1687	0,002	0,0148	0,0048
4	4,5796	0,7034	0,9644	0,0691	0,0036	0,0753	0,2263	0,0011	0,0176	0,0041
5	4,7642	0,4497	0,3583	0,0564	0,0054	0,0465	0,0982	0,0005	0,0056	0,0037
6	4,3689	0,2083	0,3762	0,0762	0,009	0,08	0,0902	0,0015	0,0103	0,005
7	4,5646	0,3349	0,2397	0,0774	0,0057	0,0624	0,1638	0,0023	0,0222	0,0047
8	4,5164	0,4853	0,4654	0,0632	0,0044	0,046	0,1107	0,0018	0,0077	0,0033
9	4,4697	0,45	0,4691	0,0684	0,0044	0,0596	0,1318	0,0005	0,0075	0,0036
10	4,4202	0,3808	0,5597	0,0696	0,0116	0,1487	0,1694	0,0011	0,0198	0,0057
11	4,3643	0,6421	0,7853	0,0767	0,0043	0,0485	0,2309	0,0013	0,0177	0,0046
12	4,5701	0,2896	0,4339	0,0903	0,0086	0,0381	0,0872	0,0027	0,016	0,0054
13	4,8241	0,4184	0,3424	0,0823	0,008	0,0679	0,1793	0,0022	0,0187	0,0046
14	4,109	0,1351	0,2291	0,0692	0,0118	0,3343	0,153	0,0012	0,0505	0,0051
15	4,8623	0,2214	0,3329	0,0835	0,0177	0,3259	0,122	0,0023	0,0262	0,0112
16	4,3994	0,2882	0,6862	0,0791	0,0087	0,041	0,0892	0,0018	0,0075	0,0065
17	4,6202	0,3951	0,3156	0,075	0,0563	0,0564	0,1216	0,0027	0,0152	0,0243
18	4,5241	0,3055	0,2852	0,0751	0,0071	0,3079	0,1311	0,0027	0,018	0,006
19	4,5137	0,1853	0,2182	0,0743	0,0076	0,0501	0,1013	0,0019	0,0171	0,005
20	4,4716	0,5315	0,5435	0,0654	0,0046	0,0589	0,1326	0,0018	0,0094	0,0041
21	4,4566	0,4338	0,4576	0,065	0,006	0,021	0,0878	0,0026	0,0086	0,006
22	4,6364	0,4391	0,4475	0,0755	0,0083	0,1053	0,1221	0,0017	0,0093	0,0061
23	4,4001	0,3285	0,5649	0,0609	0,0047	0,3146	0,1002	0,0024	0,0134	0,005
24	4,43	0,1732	0,3245	0,082	0,0086	0,0352	0,0905	0,0018	0,0124	0,0046
25	4,4388	0,2246	0,4217	0,074	0,0119	0,201	0,1033	0,0034	0,0197	0,0087
26	4,6664	0,1998	0,2294	0,097	0,0199	0,2514	0,1166	0,0044	0,0252	0,0119
27	4,3887	0,2313	0,3639	0,0805	0,0092	0,0703	0,143	0,0016	0,0169	0,0052
28	4,6489	0,2668	0,2663	0,086	0,0118	0,1672	0,1036	0,0015	0,0131	0,0085
29	4,4166	0,3813	0,5581	0,0594	0,0048	0,0361	0,0683	0,0025	0,0076	0,0047
30	4,8184	0,4372	0,4381	0,0811	0,0363	0,0819	0,1521	0,002	0,0204	0,0096
Média	4,54	0,35	0,43	0,07	0,01	0,11	0,13	0,002	0,016	0,006
Desv. Padrão	0,16	0,14	0,17	0,01	0,01	0,10	0,04	0,001	0,009	0,004

Tabela I.2 – Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)								Basicidade
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	FeO	S	
1	12,85	42,59	10,32	1	3,1	1,021	20,07	0,029	3,31
2	13,54	48,95	7,06	1,01	2,99	0,986	17,42	0,025	3,62
3	12,48	44,91	9,71	0,74	3,66	1,437	18,9	0,031	3,60
4	12,21	40,64	12,62	1,09	3,52	1,063	20,9	0,021	3,33
5	12,85	45,97	7,33	0,88	3,31	1,051	19,68	0,027	3,58
6	11,13	46,73	10,32	0,85	3,12	1,508	17,99	0,022	4,20
7	12,35	49,79	9,65	0,63	2,39	1,624	15,65	0,021	4,03
8	9,68	48,92	6,2	0,74	3,94	1,409	20,11	0,027	5,05
9	13,58	42,84	10,68	1,23	3,8	0,963	18,81	0,02	3,15
10	12,5	44,38	9,18	1,01	2,66	1,23	18,71	0,023	3,55
11	14,61	39,84	9,61	1,05	4,62	1,067	20,12	0,019	2,73
12	10,76	33	5,38	0,98	3,3	1,193	28,09	0,024	3,07
13	12,9	44,9	10,41	0,75	3,63	1,405	18,72	0,032	3,48
14	12,12	43,56	13,93	0,86	2,38	1,467	18,75	0,026	3,59
15	10,59	45,63	10,04	1,52	2,57	2,49	20,05	0,0112	4,31
16	10,27	39,81	6,3	0,98	2,08	0,713	28,46	0,025	3,88
17	12,79	40,02	7,79	0,89	3,35	1,28	24,3	0,0243	3,13
18	9,02	42,6	7,54	3,17	3,45	1,47	23,34	0,019	4,72
19	9,91	42,66	8,14	0,77	4,99	1,427	22,27	0,025	4,30
20	14,95	48,19	9,23	0,98	3,52	1,074	15,01	0,0241	3,22
21	12,41	44,77	14,61	1,19	2,66	0,96	15,66	0,026	3,61
22	7,51	36,19	10,82	0,21	2,94	1,15	29,66	0,0261	4,82
23	12,24	51,25	7,65	0,98	1,71	1,005	15,9	0,025	4,19
24	10,54	38,47	12,91	1,11	2,27	0,995	23,83	0,0246	3,65
25	10,28	43,66	11,37	2,09	2,19	1,93	18,95	0,0187	4,25
26	13,43	50,05	7,7	1,92	2,5	3,03	14,43	0,0119	3,73
27	13,71	50,03	9,86	1,07	2,88	1,412	12,42	0,0252	3,65
28	8,46	34,14	7,15	0,54	2,63	1,39	32,03	0,0185	4,04
29	12,23	38,44	13,14	1,16	2,68	0,83	21,93	0,0247	3,14
30	14,8	43,08	11,37	1,15	3,82	2,6	17,94	0,0196	2,91
Média	11,89	43,53	9,60	1,09	3,09	1,37	20,34	0,02	3,73
Desv. Padrão	1,86	4,72	2,37	0,53	0,74	0,53	4,61	0,00	0,57

Tabela I.3 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições (kg)			Temperatura fim de sopro (°C)	Tempo de tratamento (min.)	Carga Metálica (kg)
	Cal calcítica	Cal Dolomítica	Fluorita			
1	2250	2445	91	1700	28	78420
2	3630	3675	102	1699	24	82885
3	2122	2129	112	1685	32	81785
4	4831	4079	168	1684	34	82785
5	2122	2682	197	1673	29	76920
6	3599	3282	217	1657	29	80650
7	1903	3900	248	1704	32	85460
8	2959	3075	251	1680	29	84620
9	2690	3481	293	1615	29	81920
10	3531	3517	331	1685	31	82620
11	4106	4073	337	1690	32	88320
12	2334	3726	404	1680	32	81480
13	2088	2698	420	1682	32	81055
14	2855	4704	802	1726	24	81920
15	2054	1901	200	1673	27	86755
16	3375	4125	184	1658	27	80920
17	2837	2630	87	1714	30	81120
18	2687	1835	270	1656	30	83690
19	1740	3113	169	1695	30	82720
20	2938	3984	183	1666	30	82920
21	2841	2977	125	1662	30	79385
22	2719	3874	109	1658	30	81000
23	3161	4081	313	1627	30	84320
24	2301	3002	540	1677	30	82785
25	3174	2444	248	1678	30	85700
26	1526	2417	255	1644	30	83500
27	1299	2291	176	1704	30	88785
28	3395	2166	170	1645	31	82600
29	3263	4618	357	1645	31	81920
30	2892	5275	80	1713	31	78190
Média	2774,1	3273,3	248,0	1675,8	29,9	82571,7
Desv. Padrão	776,5	893,2	152,1	26,0	2,1	2703,1

I.2 - Dados obtidos nas corridas da primeira série experimental, briquetes de escória e alumina

Tabela I.2.1 – Composição do gusa e do aço em percentual.

Corridas	Composição do Gusa (%)					Composição do Aço (%) – 1ª amostra				
	C	Mn	Si	P	S	C	Mn	Si	P	S
1	4,43	0,49	0,77	0,059	0,008	0,08	0,14	0,002	0,011	0,005
2	4,65	0,56	0,35	0,055	0,006	0,11	0,18	0,002	0,011	0,004
3	4,68	0,53	0,27	0,052	0,006	0,05	0,15	0,005	0,010	0,004
4	4,75	0,48	0,31	0,055	0,007	0,04	0,08	0,002	0,008	0,005
5	3,97	0,21	0,52	0,073	0,011	0,06	0,09	0,002	0,013	0,007
6	4,53	0,34	0,24	0,057	0,006	0,07	0,14	0,003	0,013	0,005
7	4,48	0,44	0,33	0,057	0,005	0,23	0,22	0,002	0,025	0,005
8	4,62	0,40	0,27	0,056	0,005	0,10	0,15	0,002	0,015	0,004
9	4,53	0,32	0,31	0,058	0,008	0,21	0,17	0,006	0,010	0,005
10	4,59	0,48	0,20	0,053	0,006	0,05	0,19	0,002	0,023	0,004
Média	4,54	0,42	0,36	0,058	0,007	0,10	0,17	0,024	0,014	0,005
Desvio Padrão	0,2163	0,1085	0,1683	0,0059	0,0019	0,0668	0,0429	0,0014	0,0058	0,0010

Tabela I.2.2 – Dados Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)						Basicidade
	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	FeO	S	
1	7,73	2,03	4,30	1,32	12,16	0,033	2,94
2	8,59	2,63	4,70	1,34	13,67	0,031	3,33
3	5,94	1,97	6,53	1,34	23,93	0,031	3,83
4	8,02	1,14	4,13	1,03	36,96	0,021	3,62
5	9,61	2,01	3,96	2,19	14,40	0,027	2,32
6	6,64	2,49	4,85	2,08	13,91	0,036	3,27
7	9,98	1,10	4,61	1,12	27,68	0,028	3,97
8	10,90	1,50	5,21	1,58	17,09	0,033	3,70
9	10,07	1,47	5,93	1,50	27,97	0,026	3,17
10	6,10	1,51	5,97	1,08	30,49	0,022	2,98
Média	8,36	1,79	5,02	1,46	21,83	0,029	3,31
Desvio Padrão	1,77	0,53	0,87	0,40	8,70	0,005	0,49

Tabela I.2.3 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições de Fundentes (kg)			Temp. fim de sopro (°C)	Tempo de Sopro (min.)	Carga Metálica (kg)
	Cal calcítica	Cal Dolomítica	Solvi			
1	3300	2500	500	1679	32	89520
2	2200	1700	500	1644	34	91240
3	2100	1600	500	1712	27	87000
4	1800	1300	500	1610	29	87000
5	2300	1800	500	1580	25	87510
6	1700	1300	500	1635	28	87130
7	1800	1350	500	1632	28	87350
8	1650	1250	500	1674	29	88730
9	1740	1300	500	1588	32	88180
10	1500	1100	500	1653	28	88710
Média	1984	1521	500	1641	29	88149
Desvio Padrão	520,61	408,38	0,00	41,28	2,82	1363,62

I.3 - Dados obtidos nas corridas da segunda série experimental, briquetes de escória e óxido de manganês

Tabela I.3.1 – Composição do gusa e do aço em percentual.

Corridas	Composição do Gusa (%)					Composição do Aço (%) – 1ª amostra				
	C	Mn	Si	P	S	C	Mn	Si	P	S
1	4,58	0,37	0,29	0,066	0,007	0,09	0,16	0,004	0,014	0,0043
2	4,54	0,38	0,28	0,060	0,007	0,11	0,16	0,002	0,014	0,005
3	4,90	0,33	0,24	0,068	0,009	0,64	0,15	0,003	0,010	0,003
4	4,62	0,34	0,28	0,065	0,007	0,28	0,15	0,002	0,013	0,003
5	4,78	0,26	0,50	0,074	0,010	0,11	0,13	0,002	0,021	0,005
6	4,48	0,33	0,32	0,071	0,006	0,53	0,17	0,013	0,025	0,004
7	4,48	0,30	0,21	0,070	0,007	0,05	0,15	0,001	0,018	0,004
9	4,60	0,33	0,54	0,073	0,011	0,43	0,19	0,002	0,018	0,004
10	4,68	0,24	0,36	0,067	0,010	0,28	0,07	0,005	0,022	0,004
Média	4,63	0,32	0,34	0,068	0,008	0,28	0,15	0,004	0,017	0,004
Desv.Padrão	0,14	0,05	0,11	0,004	0,002	0,21	0,03	0,004	0,005	0,0006

Tabela I.3.2 – Dados Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)								Basicidade
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	FeO	S	
1	12,44	50,27	5,23	3,90	3,63	2,13	13,49	0,069	4,04
2	12,6	49,29	8,37	5,04	3,62	1,78	11,84	0,073	3,91
3	11,89	46,29	7,58	2,13	4,05	1,73	17,44	0,062	3,89
4	11,25	41,64	9,52	2,29	4,64	1,43	21,10	0,057	3,70
5	14,75	41,54	7,57	2,93	3,14	1,38	15,84	0,032	2,82
6	14,93	44,09	8,46	5,42	3,75	1,60	13,45	0,038	2,95
7	10,37	41,76	10,63	3,44	3,38	1,25	20,79	0,034	4,03
9	9,61	39,92	13,00	1,13	3,46	0,84	25,00	0,012	4,15
10	11,35	47,18	5,11	2,11	2,64	1,32	17,76	0,040	4,16
Média	12,13	44,66	8,39	3,15	3,59	1,49	17,41	0,046	3,74
Desv.Padrão	1,80	3,74	2,49	1,43	0,56	0,37	4,29	0,020	0,51

Tabela I.3.3 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições de Fundentes (kg)			Temp. fim de sopro (°C)	Tempo de Sopro (min.)	Carga Metálica (kg)
	Cal calcítica	Cal Dolomítica	Solvi			
1	1518	1412	500	1640	28	86200
2	1900	1450	1010	1640	29	87520
3	1554	1533	1029	1661	28	87290
4	1700	1300	500	1660	29	87300
5	2400	1900	1200	1626	29	88050
6	1536	1331	1233	1649	29	87000
7	1500	1200	1200	1705	29	87000
9	2420	1825	1028	1666	31	86360
10	2232	1447	1064	1650	25	90540
Média	1862	1489	974	1655	29	87473
Desv.Padrão	390	234	281	22	1,6	1280

I.4 - Dados obtidos nas corridas da terceira série experimental, briquetes de escória e alumina e calcário.

Tabela I.4.1 – Composição do gusa e do aço em percentual.

Corridas	Composição do Gusa (%)					Composição do Aço (%) – 1ª amostra				
	C	Mn	Si	P	S	C	Mn	Si	P	S
1	4,21	0,42	0,85	0,072	0,006	0,039	0,11	0,002	0,008	0,0041
2	4,11	0,40	1,09	0,068	0,003	0,035	0,10	0,004	0,010	0,0035
3	4,45	0,39	0,53	0,068	0,005	0,030	0,11	0,003	0,013	0,0041
4	4,53	0,39	0,55	0,068	0,005	0,060	0,19	0,003	0,039	0,0044
5	4,67	0,25	0,32	0,067	0,007	0,027	0,15	0,002	0,029	0,0043
7	4,50	0,38	0,67	0,059	0,004	0,138	0,19	0,002	0,026	0,0035
8	4,33	0,23	0,19	0,074	0,013	0,026	0,09	0,004	0,014	0,0056
9	4,42	0,32	0,42	0,057	0,007	0,031	0,12	0,002	0,010	0,0042
11	4,34	0,28	0,33	0,069	0,008	0,055	0,14	0,010	0,020	0,0053
12	4,32	0,33	0,42	0,054	0,005	0,030	0,14	0,002	0,013	0,0038
13	4,29	0,35	0,38	0,064	0,008	0,023	0,14	0,002	0,019	0,0047
Média	4,43	0,33	0,42	0,064	0,007	0,047	0,14	0,003	0,020	0,0044
Desvio Padrão	0,12	0,06	0,14	0,007	0,003	0,037	0,03	0,003	0,009	0,0007

Tabela I.4.2 – Dados Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)								Basicidade
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	FeO	S	
1	14,5	43,5	13,27	1,55	3,39	1,083	15	0,019	3
2	17	46,62	10,87	1,32	2,85	1,098	13,4	0,018	2,73
3	14,26	43,37	12,29	1,7	3,38	1,365	15,86	0,026	3,04
4	15,59	39,39	7,03	1,8	3,67	1,3	20,99	0,016	2,56
5	10,39	38,93	7,66	1,64	3,07	1,46	27,13	0,018	3,75
7	14,41	45,92	9,19	1,84	2,98	1,22	16,9	0,018	3,18
8	12,43	42,51	10,71	2,09	3,64	1,73	19,94	0,032	3,41
9	12	42,37	9,29	1,7	3,71	1,53	20,51	0,038	3,53
11	12,11	43,32	9,18	1,71	3,71	1,54	20,46	0,041	3,49
12	13,8	45,3	9,75	1,45	3,65	1,5	17,61	0,025	3,28
13	15,92	45,49	7,71	1,3	3,73	1,68	15,05	0,027	2,86
Média	13,43	42,96	9,20	1,69	3,50	1,48	19,38	0,03	3,23
Desv.Padrão	1,83	2,51	1,64	0,23	0,29	0,17	3,64	0,01	0,37

Tabela I.4.3 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições de Fundentes (kg)			Temp. fim de sopro (°C)	Tempo de Sopro (min.)	Carga Metálica (kg)
	Cal calcítica	Cal Dolomítica	Solvi			
1	4100	3000	300	1663	34	1697
2	4500	3800	300	1665	36	1701
3	2456	1837	361	1690	29	1719
4	972	1700	344	1688	33	1721
5	1524	1345	531	1709	27	1736
7	3329	2644	630	1680	31	1711
8	1533	1024	361	1645	29	1674
9	2018	648	363	1668	30	1698
11	1800	1300	300	1645	28	1673
12	2244	1643	567	1710	28	1738
13	1792	1628	150	1725	30	1755
Média	1963,1	1529,9	400,8	1678,6	29,0	1707,6
Desv.Padrão	671,4	837	149,2	26	3	28,2

I.5 - Dados obtidos nas corridas da quarta série experimental, briquetes de escória e fluorita

Tabela I.5.1 – Composição do gusa e do aço em percentual.

Corridas	Composição do Gusa (%)					Composição do Aço (%) – 1ª amostra				
	C	Mn	Si	P	S	C	Mn	Si	P	S
1	4,5778	0,3423	0,4314	0,0594	0,0091	0,1008	0,1248	0,0019	0,0099	0,0043
2	4,4478	0,2755	0,5666	0,0695	0,0133	0,031	0,0786	0,0022	0,0098	0,0061
3	4,4213	0,4236	0,708	0,064	0,0115	0,2215	0,1125	0,0018	0,011	0,0054
4	4,6259	0,279	0,3369	0,0632	0,0131	0,0521	0,079	0,0016	0,0089	0,0054
5	4,6259	0,3	0,46	0,05	0,013	0,0309	0,0782	0,0019	0,0057	0,0059
6	4,1848	0,0989	0,1913	0,0685	0,0101	0,0307	0,0559	0,0019	0,013	0,0046
7	4,1519	0,5232	0,7829	0,0692	0,0065	0,0406	0,0893	0,0042	0,01	0,0042
8	4,3345	0,4816	0,793	0,07	0,0063	0,119	0,1452	0,002	0,01	0,0043
9	4,3709	0,393	0,6525	0,0665	0,0063	0,0724	0,117	0,0036	0,0108	0,0046
10	4,4974	0,4057	0,5725	0,0705	0,0085	0,0435	0,0986	0,0021	0,0113	0,0045
11	4,469	0,3234	0,4872	0,0638	0,007	0,0282	0,089	0,003	0,01	0,005
12	4,3936	0,3065	0,7601	0,0685	0,0061	0,1048	0,0874	0,0014	0,0104	0,0044
13	4,3909	0,4207	0,7054	0,0556	0,0067	0,1434	0,1048	0,0019	0,0108	0,0046
14	4,5052	0,3925	0,5977	0,0519	0,005	0,154	0,0943	0,002	0,0093	0,0041
15	4,5282	0,4598	0,45	0,0659	0,0068	0,0446	0,0855	0,0064	0,0093	0,0053
16	4,4794	0,4739	0,6769	0,0565	0,0063	0,1166	0,0912	0,002	0,0108	0,0042
17	4,6255	0,3445	0,4411	0,0543	0,0082	0,0391	0,0759	0,002	0,0085	0,0049
18	4,6656	0,4735	0,5596	0,0521	0,0068	0,0464	0,0901	0,0021	0,0106	0,004
19	4,6276	0,3086	0,3249	0,0776	0,0087	0,0659	0,0875	0,0025	0,0092	0,0051
20	4,8628	0,3508	0,3262	0,0611	0,0082	0,0264	0,0911	0,0093	0,0124	0,0052
21	3,6632	0,271	0,9355	0,0574	0,0115	0,0533	0,091	0,0022	0,0107	0,0055
22	4,5778	0,3423	0,4314	0,0594	0,0091	0,1008	0,1248	0,0019	0,0099	0,0043
23	4,4478	0,2755	0,5666	0,0695	0,0133	0,031	0,0786	0,0022	0,0098	0,0061
24	4,4213	0,4236	0,708	0,064	0,0115	0,2215	0,1125	0,0018	0,011	0,0054
25	4,6259	0,279	0,3369	0,0632	0,0131	0,0521	0,079	0,0016	0,0089	0,0054
26	4,6259	0,3	0,46	0,05	0,013	0,0309	0,0782	0,0019	0,0057	0,0059
27	4,1848	0,0989	0,1913	0,0685	0,0101	0,0307	0,0559	0,0019	0,013	0,0046
28	4,1519	0,5232	0,7829	0,0692	0,0065	0,0406	0,0893	0,0042	0,01	0,0042
29	4,3345	0,4816	0,793	0,07	0,0063	0,119	0,1452	0,002	0,01	0,0043
30	4,3709	0,393	0,6525	0,0665	0,0063	0,0724	0,117	0,0036	0,0108	0,0046
Média	4,49	0,36	0,54	0,064	0,009	0,062	0,092	0,003	0,010	0,005
Desvio Padrão	0,24	0,08	0,20	0,007	0,002	0,048	0,017	0,002	0,002	0,001

Tabela I.5.2 – Dados Composição de escória final de sopro e basicidade.

Corridas	Composição de escória fim de sopro (%)								Basicidade
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	FeO	S	
1	10,59	36,31	8,67	1,30	3,07	1,09	16,71	0,027	3,43
2	13,1	41,03	9,41	1,26	3,52	1,256	20,43	0,02	3,13
3	12,19	41,04	9,78	1,40	2,87	1,14	22,84	0,024	3,37
4	12,36	42,37	9,15	1,48	3,35	1,187	20,92	0,02	3,43
5	12,13	43,17	9,52	1,35	3,35	1,28	21,7	0,028	3,56
6	12,13	43,17	9,52	1,35	3,35	1,28	21,7	0,028	3,56
7	12,81	39,93	10,4	1,16	2,32	0,792	23,8	0,022	3,12
8	12,5	44,47	9,39	1,04	2,17	0,79	21,57	0,024	3,56
9	13,71	40,05	13,76	1,29	3,02	1,269	18,94	0,021	2,92
10	12,69	39,05	14,84	1,17	3,01	1,079	20,31	0,019	3,08
11	12,99	38,16	14,03	1,28	3,21	1,09	20,94	0,017	2,94
12	13,55	42,35	11,81	1,21	2,14	1,012	19,51	0,021	3,13
13	13,85	40,85	11,2	1,43	3,31	1,057	17,47	0,036	2,95
14	10,73	33,14	6,66	1,43	2,25	0,872	24,25	0,057	3,09
15	11,01	36,87	9,47	1,12	1,97	1,114	27,82	0,015	3,35
16	14,54	46,89	8,58	1,10	2,58	1,004	17,25	0,02	3,22
17	16,47	44,68	12,17	1,31	2,74	0,97	14,13	0,022	2,71
18	15,79	43,14	11,82	1,48	2,56	1,016	16,77	0,019	2,73
19	15,07	38,83	10,99	1,59	3,3	0,961	21,78	0,015	2,58
20	14,87	44,17	12,17	1,42	3,06	1,266	16,18	0,023	2,97
21	13,97	44,46	11,39	1,22	2,62	1,181	17,43	0,028	3,18
22	12,35	45,72	8,74	1,02	2,23	0,989	19,8	0,022	3,70
23	11,12	40,12	13,32	1,01	2,58	0,863	24,11	0,024	3,61
24	12,88	40,95	15,19	1,23	3,16	0,936	19,04	0,021	3,18
25	12,59	41,8	14,17	1,14	2,8	0,973	20,97	0,019	3,32
26	8,87	32,72	10,59	0,92	3,05	0,733	27,96	0,017	3,69
27	8,72	34,38	12,44	0,96	3,05	0,746	26,8	0,021	3,94
28	10,59	36,31	8,67	1,3	3,07	1,09	16,71	0,022	3,43
29	13,1	41,03	9,41	1,26	3,52	1,256	20,43	0,019	3,13
30	15,89	51	11,16	1,34	1,89	1,117	11,7	0,015	3,21
Média	12,77	40,94	10,95	1,25	2,84	1,05	20,33	0,023	3,24
Desvio Padrão	1,88	4,06	2,13	0,17	0,48	0,16	3,77	0,008	0,32

Tabela I.5.3 – Adições, temperatura final de sopro, tempo de tratamento e peso da carga metálica.

Corridas	Adições de Fundentes (kg)			Temp. fim de sopro (°C)	Tempo de Sopro (min.)	Carga Metálica (kg)
	Cal calcítica	Cal Dolomítica	Solvi			
1	1997	2762	201	1672	27	81655
2	2034	2810	194	1694	28	79355
3	2600	3774	187	1704	28	78155
4	4184	5826	354	1667	28	80720
5	3574	4312	272	1682	41	80920
6	3574	4312	272	1682	41	80920
7	700	4075	102	1675	31	83055
8	4130	4698	393	1700	31	82985
9	2113	3240	353	1671	27	83285
10	1879	2934	126	1690	26	81820
11	1944	4068	0	1689	24	78420
12	2836	4080	90	1677	29	81055
13	1523	3552	0	1655	28	82720
14	1873	3993	107	1653	25	80120
15	1916	3008	210	1639	29	78585
16	3974	4198	106	1705	29	75320
17	4018	4081	100	1670	27	77785
18	2961	4095	99	1696	28	81385
19	2090	4898	96	1709	29	84120
20	2732	1179	90	1670	27	82285
21	3180	4093	93	1694	30	80485
22	2925	4083	110	1688	32	79920
23	2837	5263	259	1685	34	82085
24	2014	3648	124	1690	29	81320
25	3319	4078	120	1700	31	82420
26	2503	3343	244	1660	31	83420
27	2722	3983	253	1715	32	82920
28	1997	2762	201	1672	27	81655
29	2034	2810	194	1694	28	79355
30	2805	4516	126	1691	24	81020
Média	2632,9	3815,8	169,2	1683,0	29,4	80975,5
Desv.Padrão	847,4	892,9	98,2	17,8	4,0	1975,0

APÊNDICE II

II.1 – Variáveis de sopro do MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) para o aço SAE 1012

MRPL		Controle de Gases									
Estágio		O2	Ar	N2	CO2	Pressão	Tempo	Vazão O2	Vazão G.I.	Altura	
		Nm³	Nm³	Nm³	Nm³	Kg/cm²	min	Nm³/min	Nm³/min	Real	Prevista
Inicial	Pluques			1	14	16,79	4		3,32		
	Lança	480				15,69		137,79	0,00		140
Principal	Pluques				82	16,17	7		11,63		
	Lança	800				15,99		123,71	0,00		80
Fase 1	Pluques				39	16,33	4		7,98		
	Lança	511				15,75		119,29	0,23		80
Fase 2	Pluques				14	16,58	3		3,96		
	Lança	511				15,86		144,62	0,00		80
Fase 3	Pluques			7		16,69	4		1,56		
	Lança	511				16,18		113,97	0,00		100
Fase 4	Pluques			36		16,12	6		5,90		
	Lança	800				15,68		135,21	0,00		120
Ressopro 1	Pluques										
	Lança										
Reducao	Pluques										
	Lança										
Ressopro 2	Pluques										
	Lança										
Ressopro 3	Pluques										
	Lança										
Pós Stirring	Pluques										
	Lança										
Splashing	Pluques										
	Lança										
Total	Pluques	0,	44,	149,	0,		28,				
	Lança	3613,	0,	0,	0,		0,				