INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**INAMARA AMANDA SOUZA SANTOS**

# INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA ESCÓRIA E DA PARTÍCULA DE CAL NA SUA DISSOLUÇÃO EM BOF

Vitória
2020

INAMARA AMANDA SOUZA SANTOS

# INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA ESCÓRIA E DA PARTÍCULA DE CAL NA SUA DISSOLUÇÃO EM BOF

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo, como requisito parcial, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Roberto de Oliveira

Vitória
2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Nilo Peçanha do Instituto Federal do Espírito Santo)

S237i Santos, Inamara Amanda Souza.

Influência das propriedades da escória e da partícula de cal na sua dissolução em BOF / Inamara Amanda Souza Santos – 2020.

130 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: José Roberto de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, 2020.

1. Escória (Metalurgia). 2. Calcinação – Metalurgia. 3. Alto-fornos. 4. Aço – Produção. 5. Metalurgia. 6. Engenharia Metalúrgica. I. Oliveira, José Roberto de. II. Instituto Federal do Espírito Santo. III.Título.

CDD 21 – 669.84

Elaborada por Marcileia Seibert de Barcellos – CRB-6/ES – 656

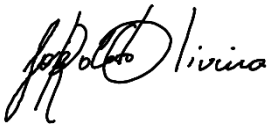
**INAMARA AMANDA SOUZA SANTOS**

# INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA ESCÓRIA E DA PARTÍCULA DE CAL NA SUA DISSOLUÇÃO EM BOF

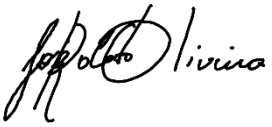
Dissertação apresentada ao Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovada em 20 de novembro de 2020

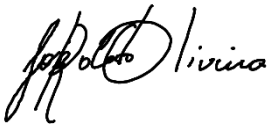
**COMISSÃO EXAMINADORA**



Doutor José Roberto de Oliveira Instituto Federal do Espírito Santo - Ifes
Orientador
(Telepresença: Portaria Nº 205 de 19/03/2020 - Campus Vitória)



Doutor Felipe Fardin Grillo
Instituto Federal do Espírito Santo - Ifes
Membro Interno
(Telepresença: Portaria Nº 205 de 19/03/2020 - Campus Vitória)



Doutor Breno Totti Maia
Lumar Metals
Membro Externo
(Telepresença: Portaria Nº 205 de 19/03/2020 - Campus Vitória)

*Dedico esse trabalho ao meu esposo, Diego,*
*aos meus pais, Marcos e Hilda*
*ao meu irmão Guilherme,*
*ao meu padrinho, Sebastião.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esse trabalho se realizasse, e que esse meu sonho se tornasse realidade. De forma especial presto agradecimento:

- A Deus, por estar sempre ao meu lado e por, diversas vezes e de diversas formas, ter me provado que “desistir não é uma opção”;
- Ao meu esposo, Diego Felipe, pelo apoio incondicional nesse processo exaustivo;
- Ao Professor Dr. José Roberto de Oliveira, meu orientador, pelo acolhimento, suporte técnico, sugestões, ensino e dedicação durante o desenvolvimento do trabalho;
- Ao Professor Dr. Breno Totti Maia, meu grande amigo e apoiador, que mesmo após todas as dificuldades e mudanças repentinas no projeto nunca me abandonou e sempre me inspirou como pessoa e profissional;
- Aos meus colegas do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES): Elton Volkers, Caio Vaccari e Késsia Paradela, pelo acolhimento e auxílio diante de todas as minhas necessidades e dificuldades de “novata”;
- Ao meu amigo Professor Dr. Paulo Moscon, da UFES, pelo auxílio, dicas e ajuda na formatação deste trabalho;
- A ArcelorMittal Tubarão pela disponibilização de materiais e pelo voto de confiança no meu trabalho;
- E a mim mesma, por ter tido a coragem e o ânimo de continuar mesmo quando tudo me dizia para desistir. Tenho muito orgulho de ter chegado até aqui.

## RESUMO

Este trabalho tem como foco avaliar a influência das propriedades da escória, bem como a concentração e tipo de calcinação da cal na dissolução da sua partícula no processo de fabricação de aço em BOF. Os testes foram realizados em um forno elétrico de resistência utilizando amostras de cal com diâmetro de 9,0mm. Para a avaliação do aumento da concentração de FeO, diferentes misturas de escória foram preparadas, sendo que em um segundo grupo foi adicionado 5,0g a mais de FeO. Nos testes das concentrações de calcinação foram usadas amostras de cal com 60, 80 e 100% de calcinação, todas calcinadas a 950ºC por 3h. Nos testes de tipo de calcinação, mais duas condições foram estabelecidas: 1200ºC por 1h e 1200ºC por 3h. Os resultados mostraram que quanto maiores as concentrações de FeO na escória, menores os tempos de dissolução da cal, pois eles interferem no aumento da densidade e, da atividade da cal e na redução da viscosidade. Constatou-se também que quanto maior a relação $\%FeO/\%SiO_2$, menos cal se gasta para saturar a escória em cal, reduzindo seu consumo, o que torna o termo $\Delta(\%CaO)$ uma das características de maior influência na velocidade de dissolução. Quando se utiliza cal com cerca de 80% de calcinação, sua velocidade de dissolução é acelerada, e, conforme identificado nas imagens de MEV, isso é devido seu núcleo de calcário gerar poros na partícula de cal, elevando a área superficial, no entanto, nos testes onde se alterou o tipo de calcinação, os resultados mostraram pouca interferência da variação de temperatura e tempo de calcinação na velocidade da dissolução da cal.



**Palavras chaves:** Dissolução da cal; concentração de FeO; Escória; Calcinação.

## ABSTRACT

This aim of this work is evaluating the slag properties influence as well as the content and type of lime calcination on the dissolution of its particle in the BOF steelmaking process. The tests were carried out in an electric resistance furnace oven using lime samples with diameters of 9.0mm. To evaluate the increase in FeO content different slag mixtures were prepared and in a second group 5.0g more FeO was added. In the calcination contents tests, lime samples with 60, 80 and 100% calcination were used all calcined at 950ºC for 3h. In the calcination type tests, two more conditions were established: 1200ºC for 1h and 1200ºC for 3h. The results showed that the higher the FeO content in the slag the shorter the lime dissolution times, as they interfere in the increase of the density and the lime activity and in the viscosity reduction. It was also found that the higher the $\%FeO/\%SiO_2$ ratio the less lime is spent to saturate the slag in lime decreasing its consumption which makes the term $\Delta(\%CaO)$ one of the greatest characteristics influence on the dissolution rate. When lime with about 80% calcination is used its dissolution rate is accelerated and as identified in the SEM images this is due to its limestone core generating pores in the lime particle increasing the surface area, however, in tests where the calcination type altered the results showed little interference from the temperature variation and calcination time in the lime dissolution rate.



**Keywords:** Lime dissolution; FeO concentration; Slag; Lime Calcination.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1** - Desenho esquemático das reações de oxidação no convertedor. ..... 18
**Figura 2** - Evolução do volume de escória e teor de cal livre ao longo do processo, considerando um BOF industrial de 200ton. ..... 22
**Figura 3** - Evolução da composição da escória durante o processo, considerando um BOF industrial de 200ton. ..... 22
**Figura 4** - Evolução da composição da escória líquida durante o sopro. ..... 23
**Figura 5** - Evolução da quantidade de cada fase na escória durante o sopro. ..... 24
**Figura 6** - Efeito da temperatura na taxa de calcinação do calcário de *Blanca** (0,6MPa; 0%$CO_2$; $d_{partícula}$ = 0,8 – 1,0mm). ..... 29
**Figura 7** - Transformações na estrutura da partícula de cal. ..... 30
**Figura 8** - Conversão de calcário em cal versus tempo para diferentes amostras de calcário: S, G, B e D (700ºC, 800Pa de $CO_2$). ..... 31
**Figura 9** - Influência da pressão parcial de $CO_2$ na taxa de calcinação do calcário. ..... 32
**Figura 10** - Efeito granulométrico na conversão da reação de calcinação do calcário de *Mequinenza** (1123K, 1MPa, 0%$CO_2$). ..... 33
**Figura 11** - Efeito granulométrico na decomposição do calcário. ..... 33
**Figura 12** - Esquema dos dois mecanismos de dissolução da cal no diagrama ternário. ..... 36
**Figura 13** - Mecanismos de dissolução da cal. ..... 37
**Figura 14** - Apresentação esquemática das etapas cinéticas do processo de dissolução da partícula do CaO em escória. ..... 38
**Figura 15** - Mecanismo de reação do CaO sólido com escória FeOx-CaO-SiO2 –P2O5 a 1573K. ..... 39
**Figura 16** - Camadas de 2CaO.$SiO_2$ na região de interface entre a partícula de cal e a escória após experiência a 100rpm de velocidade de agitação durante 3min a 1873K (1600°C). ..... 40
**Figura 17** - Massa de cal dissolvida em função do tamanho das partículas de cal durante o sopro no BOF. ..... 41
**Figura 18** - Resultados dos experimentos realizados por Deng *et. al.* (2010). ..... 44

**Figura 19** - Efeito do %molar de $Fe_tO$ na taxa de dissolução do CaO. ..... 47
**Figura 20** - Efeito da basicidade (BAS) na velocidade de dissolução da cal. ..... 48
**Figura 21** - Influência do FeO na fluidez da escória. ..... 48
**Figura 22** - Diagramas de fases das escórias na presente pesquisa. (a) Escórias sem adição de MgO e (b) Escórias com adição de MgO. Os caminhos de dissolução direta para cada escória são mostrados pelas linhas tracejadas. ..... 51
**Figura 23 -** Variação da concentração de C no trabalho de Wei et. al. (1993). ..... 55
**Figura 24** - Influência da relação %FeO/%$SiO_2$ das misturas iniciais na velocidade de dissolução da cal. ..... 84

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Adições realizadas durante o sopro e condições do processo de um BOF industrial de 200ton. ..... 21
**Tabela 2** - Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas ..... 25
**Tabela 3** - Características físicas e químicas da cal. ..... 26
**Tabela 4** - Impurezas presentes na amostra do calcário na área específica do sólido. 31
**Tabela 5** - Quatro tipos de amostras de cal juntamente com os seus procedimentos de preparação e o resultado do teste ASTM em água. ..... 43
**Tabela 6** - Valores dos coeficientes de difusão da dissolução da cal na escória (SD-difusão espacial e LD-difusão linear). ..... 50
**Tabela 7** - Composição química (% em massa) do calcário calcítico fornecido pela AMT. ..... 54
**Tabela 8** - Composição química (% em massa) da liga Fe-C utilizada nos experimentos. ..... 54
**Tabela 9** - Composição equivalente ao momento em que a cal começa a se dissolver. ..... 56
**Tabela 10** - Composição equivalente ao instante 4 minutos de acordo com os dados de Jung *et. al.* (2014). ..... 57
**Tabela 11** - Composição química (% em massa) das misturas iniciais. ..... 57
**Tabela 12** - Composição química (% em massa) das misturas finais teóricas. ..... 58
**Tabela 13** - Composição química (% em massa) das misturas iniciais com adição de FeO. ..... 58
**Tabela 14** - Composição química (% em massa) das misturas finais teóricas (com adição de CaO) com adição de FeO. ..... 59
**Tabela 15** - Composição química (% em massa) e condições de CC das amostras. ... 59
**Tabela 16** - Composição química (% em massa) e concentração CC das amostras. ... 60
**Tabela 17** - Banco de dados utilizados nas simulações com o FactSage 7.2. ..... 62
**Tabela 18** - Frações molares dos constituintes das misturas finais teóricas do primeiro grupo e do segundo grupo (com mais FeO). ..... 64

**Tabela 19** - Etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental. ..... 66
**Tabela 20** - Condições dos experimentos feitos. ..... 66
**Tabela 21** - Propriedades das misturas iniciais. ..... 70
**Tabela 22** - Propriedades das misturas finais teóricas. ..... 72
**Tabela 23** - Propriedades das misturas finais reais. ..... 73
**Tabela 24** - Composição química e respectivas atividades e concentrações de MgO de saturação das escórias usadas neste trabalho. ..... 76
**Tabela 25** - Massa de cal adicionada e reagida, porcentagem de cal reagida e relação $\%FeO/\%SiO_2$ dos experimentos. ..... 80
**Tabela 26** – Basicidade (BAS) correspondentes para as relações $\%FeO/\%SiO_2$ utilizadas neste trabalho. ..... 80
**Tabela 27** - Propriedades das misturas iniciais e suas respectivas velocidades de dissolução da cal dos experimentos deste trabalho. ..... 83
**Tabela 28** - Propriedades das escórias utilizados por Hamano *et. al.* (2004). ..... 85
**Tabela 29** - Densidade x $\Delta$(%CaO) e suas correlações com a velocidade nas escórias iniciais. ..... 88
**Tabela 30** - Propriedades das escórias utilizados por Hamano *et. al*. (2004). ..... 91
**Tabela 31** - Composição química das misturas iniciais e suas respectivas quantidades de CaO (em g) necessárias para saturar a saturação. ..... 93
**Tabela 32** - Queda de temperatura previsto pelo balanço térmico. ..... 100
**Tabela 33** - Propriedades das misturas iniciais e suas respectivas velocidades de dissolução da cal. ..... 101
**Tabela 34** - Composição química (% em massa) das misturas finais (após experimento). ..... 103
**Tabela 35** - Propriedades das misturas finais (após experimento) e suas respectivas velocidades de dissolução da cal. ..... 104
**Tabela 36** - Propriedades das misturas finais reais. ..... 107
**Tabela 37** - Porcentagens e massa de cal dissolvida, velocidade e dissolução da cal, e condição da cal utilizada nos testes de %CC. ..... 113
**Tabela 38** - Porcentagens e massa de cal dissolvida, velocidade e dissolução da cal, e condição da cal utilizada nos testes de tipo de CC. ..... 115

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS

LD - LINZ-DONAWITZ

AMT - ARCELORMITTAL TUBARÃO

BOF - BASIC OXYGEN FURNACE

MgO.FeO - MAGNÉSIA- WUSTITA

C2S - SILICATO DICÁLCICO

C3P – FOSFATO TRICÁLCICO

$CaCO_3$ – ARAGONITA E CALCITA

$CaCO_3.MgCO_3$– DOLOMITA

PP– PRESSÃO PARCIAL

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

BAS – BASICIDADE

$BAS_{Bin}$ – BASICIDADE BINÁRIA

IFES - INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PA – PADRÃO ANALÍTICO

PPC – PERDA POR CALCINAÇÃO

CC – ÍNDICE DE CALCINAÇÃO

BSE – DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS

MEV – MICROSCÓPIO ELÉTRÔNICO DE VARREDURA

%CC – CONCENTRAÇÃO DE CALCINAÇÃO

**SUMÁRIO**

**1 INTRODUÇÃO.....14**

**2 OBJETIVOS.....16**
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....16

**3 REVISÃO DE LITERATURA.....17**
3.1 BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO BOF .....17
3.2 FORMAÇÃO DE ESCÓRIA.....19
3.3 A CAL .....25
3.4 PROCESSO DE CALCINAÇÃO .....27
**3.4.1 Aspectos Cinéticos da Calcinação**.....29
3.5 DISSOLUÇÃO DA CAL NO BANHO METÁLICO .....34
**3.5.1 Influência da camada sólida formada entre a partícula de cal e a escória 36**
**3.5.2 Influência da granulometria da partícula de cal .....41**
**3.5.3 Influência da reatividade e concentração de calcinação da partícula de cal .....42**
**3.5.4 Cinética da dissolução da cal e basicidade.....45**
**3.5.5 Influência da concentração de MgO da escória .....49**
**3.5.6 Simulação Termodinâmica de Dados .....51**

**4 MATERIAIS E MÉTODOS.....52**
4.1 AQUISIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....53
4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E DA CAL.....56
**4.2.1 Determinação das misturas iniciais .....56**
**4.2.2 Determinação das misturas iniciais com maior concentração de FeO.....58**
**4.2.3 Tipo de Calcinação.....59**
**4.2.4 Concentração de Calcinação .....59**

**4.2.5 Preparação da Cal .....60**
4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS/ESCÓRIAS.....62
**4.3.1 Determinação das propriedades da escória .....62**
**4.3.2 Determinação da Densidade.....63**
4.4 TESTES EXPERIMENTAIS .....64
**4.4.1 Realização dos testes.....64**
**4.4.2 Preparação das misturas finais após teste – Cálculo de cal dissolvida....67**
**4.4.3 Cálculo da velocidade de dissolução da cal e coeficiente de transferência de massa .....68**
**4.4.4 Análise Morfológica das cales .....69**

**5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....69**
5.1 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS/ESCÓRIAS.....70
**5.1.1 Concentração de MgO das misturas**.....75
5.2 RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS .....78
**5.2.1 Influência das propriedades das misturas iniciais na velocidade de dissolução.....81**
**5.2.2 Influência da Relação %FeO/%$SiO_2$.....83**
**5.2.3 Influência da concentração de FeO.....95**
**5.2.4 Influência das propriedades das misturas finais na velocidade de dissolução .....103**
5.3 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA PARTÍCULA DE CAL NA VELOCIDADE DE DISSOLUÇÃO.....109
**5.3.1 Influência da concentração de Calcinação (%CC) .....109**
**5.3.2 Influência do tipo de Calcinação .....115**

**6 CONCLUSÕES.....118**

**REFERÊNCIAS .....120**

APÊNDICE A**.....126**

# 1 INTRODUÇÃO

Após a redução do minério de ferro pelo coque ou carvão em um alto-forno, o gusa é o produto imediato. Após esse processo, ele é encaminhado para a próxima etapa de fabricação do aço que é realizada na aciaria. De acordo com Vieira (2019), é lá que o ferro gusa é oxidado e parte do carbono e outras impurezas são eliminadas através da escória que se forma, enquanto o excesso de carbono (C) é eliminado sob a forma de gás; em geral, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono ($CO_2$).

Segundo Polese (2007) o ciclo de operações de refino no convertedor Linz e Donawitz (LD) ou Basic Oxygen Furnace (BOF) envolve as seguintes etapas: carregamento de carga sólida (sucata de aço), carregamento de carga líquida (gusa líquido), sopro de oxigênio a alta velocidade, seguido de adições de cal (CaO) de uma variedade de outros fundentes. É nesse processo, chamado refino primário, que elementos como o C, silício (Si), manganês (Mn) e o próprio ferro (Fe), se transformam em óxidos que vão para a escória ou se incorporam aos gases.

Um dos fundentes fundamentais na fabricação do aço é a cal (CaO), devido ao fato dela ser a responsável pela escorificação da sílica ($SiO_2$) e a remoção do fósforo (P) e do enxofre (S), e a sua quantidade é devidamente dosada de forma a manter uma relação ideal de basicidade binária ($BAS_{bin}$- relação $\%CaO/\%SiO_2$) na escória formada.

É gerado um determinado volume escória diante da formação da $SiO_2$ e de outros óxidos formados e/ou adicionados durante o processo, e esse volume possui funções importantes, sendo uma delas a minimização das projeções de metal líquido provocados pelo impacto do jato de $O_2$ no banho, e que se não controladas, podem causar transtornos operacionais, conforme comenta Vieira (2019).

A formação dessa escória está diretamente ligada à dissolução da cal, que, quando alcança uma determinada velocidade, proporciona ganhos na produção como baixas concentrações de fósforo (P), diante das demandas de faixas cada vez mais restritas desse elemento, aumentando a competitividade da empresa no mercado.

Neste contexto, a empresa ArcelorMittal Tubarão (AMT), juntamente com o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM) do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) vem realizando pesquisas a fim de melhorar o

processo de dissolução da cal. O presente projeto visa estudar as influências das propriedades da escória na velocidade de dissolução, o que inclui o aumento em massa da concentração de óxido de ferro (FeO) e a presença (ou não) de óxido de magnésio (MgO) em sua composição inicial, além do quanto as propriedades da CaO, como concentração de calcinação e tipo de calcinação, influenciam na dissolução da sua partícula aplicado ao processo de fabricação de aço em convertedores LD, apresentado neste trabalho como BOF (*Basic Oxygen Furnace*).

# 2 OBJETIVOS

## 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como foco avaliar a influência do aumento em massa do FeO nas misturas iniciais e finais (início e após 5 minutos de sopro), bem como a influência da presença de maiores concentrações de MgO na composição inicial das misturas e da porcentagem e do tipo de calcinação na velocidade de dissolução da partícula de CaO durante o processo de fabricação de aço em BOF.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a correlação do aumento da concentração de FeO e sua influência na velocidade de dissolução do CaO em misturas iniciais e finais do processo de fabricação de aço em BOF;
- Acompanhar as variações na relação $\%FeO/\%SiO_2$ e suas implicações nas propriedades das misturas iniciais e finais como: densidade, viscosidade, atividade do CaO e em uma característica da dissolução, a porcentagem de CaO de saturação;
- Estudar comparativamente as propriedades das misturas iniciais com e sem MgO e sua influência nas propriedades das misturas finais;
- Determinar o coeficiente de transferência de massa (*k)*, termo pertencente ao modelo de cálculo de velocidade de dissolução da partícula de CaO, e analisá-lo em termos de influência na velocidade;
- Identificar, dentre as concentrações de calcinação propostos, qual concentração melhor se adéqua ao processo, ou seja, que oferece maior velocidade de dissolução;
- Realizar testes de variação do tipo de calcinação, de forma a verificar se essa condição da CaO é determinante nas velocidades de dissolução das suas partículas.

# 3 REVISÃO DE LITERATURA

## 3.1 BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO BOF

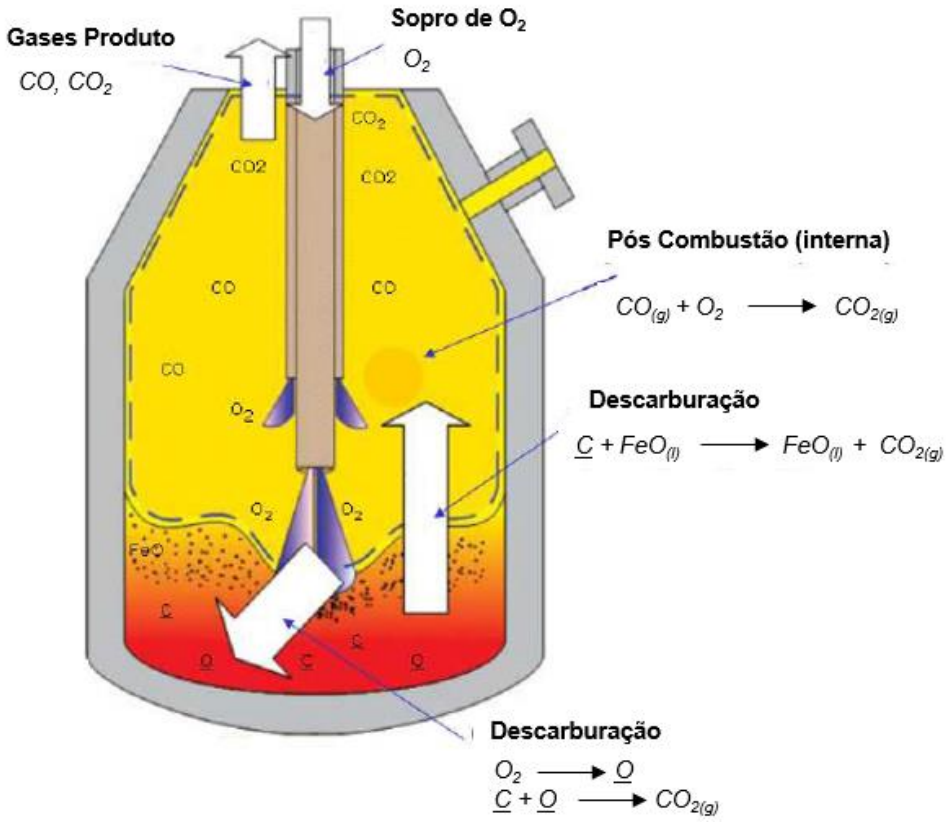
Segundo Facundes (2008), há mais de um século, a utilização de $O_2$ puro para a transformação do gusa em aço foi sugerida por Henry Bessemer, mesmo ainda não dispondo do $O_2$ necessário à realização da prática da ideia. Diante da produção das primeiras quantidades industriais de $O_2$ no final do século passado, o interesse pela sua utilização na siderurgia aumentou exponencialmente, culminando com a ascensão do processo de conversão BOF entre os anos de 1948 e 1953, nas cidades de Linz e Donawitz, que gerou o nascimento do nome “convertedor LD”, em homenagem as duas cidades. Rapidamente o processo foi introduzido no Brasil através da Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira, que teve sua aciaria iniciando as operações em 1957. Atualmente esse processo produz mais de 60% da produção mundial de aço.

De acordo com Athayde Júnior (2005) a instalação do processo BOF trouxe como vantagens os custos de investimentos e operacionais mais baratos, qualidade do aço com uma melhoria, constância na qualidade do aço (reprodutibilidade de resultados), e uma significativa redução do tempo operacional. Também chamado de refino primário, no processo BOF além do sopro $O_2$, o forno possui um perfil simétrico, formado por uma carcaça de chapas calandradas, soldadas e apoiadas sobre um anel de basculamento, que é revestida com um refratário básico, a base de MgO.

O gusa líquido pode corresponder em até 80% da composição da carga metálica, sendo o restante composto por sucata metálica. A carga metálica é carregada no BOF, juntamente com os fundentes (cal calcítica, cal dolomítica, minério de ferro, fluorita - $CaF_2$, etc.). Após o carregamento, uma lança refrigerada, sem entrar em contato com a carga, sopra $O_2$ com cerca de 99,9% de pureza e em alta vazão. O volume de $O_2$ soprado é definido em função das matérias primas utilizadas, além do C e temperatura previstos no fim de sopro. Motta (2011) descreve que ocorrem então várias reações químicas entre o $O_2$ e os elementos químicos contidos na carga metálica, e a maioria dessas reações são exotérmicas, liberando parte da energia necessária para o sistema. As reações do processo BOF podem ocorrer em diferentes etapas e em locais distintos

dentro do volume útil total do convertedor. A Figura 1 mostra algumas dessas reações e onde podem ocorrer durante o sopro.

**Figura 1** - Desenho esquemático das reações de oxidação no convertedor.




Fonte: MOTTA (2011).

A produtividade do refino primário está ligada ao número de acertos no fim de sopro, tanto dos elementos da composição química do aço previsto, C, P, S, dentre outros, quanto da temperatura. O controle do nível de oxidação também é importante, pois, além de afetar o acerto do fim de sopro, uma oxidação excessiva acarreta: baixo rendimento em aço, aumento do consumo de ferro ligas, de inclusões e do desgaste de refratários.

## 3.2 FORMAÇÃO DE ESCÓRIA

Facundes (2008) e Polese (2007) descrevem que no refino primário do gusa é realizada a eliminação dos elementos C, Si, P, Mn e a dissolução da CaO. O processo baseia-se em reações de oxidação desses elementos no gusa e são adicionados ao metal líquido ingredientes imiscíveis para que neles se fixem as impurezas, formando assim a escória.

Trommer *et. al.* (2008) define escórias como misturas de óxidos em fusão que se formam à superfície dos banhos de metais líquidos. A escória de aciaria é um subproduto da produção do aço e é, portanto, a agregação dos elementos considerados indesejáveis ao aço e tem como características marcantes ser composta de muitos óxidos e expansível. A escória apropriada protege o aço contra a oxidação e absorção de nitrogênio ($N_2$) e hidrogênio ($H_2$), reduz a perda de calor do aço e absorve as inclusões. Assim, adições de fundentes são feitas em todos os processos siderúrgicos, já que essa escória tem funções benéficas ao processo. A composição química da escória de fim de sopro em BOF varia de acordo com as condições de sopro, características da aciaria em questão, qualidade e disponibilidade dos fundentes e padrões de operação, portanto pode possuir diferentes composições. Mourão *et. al.* (2006) afirma que, de acordo com a variação de velocidade e reação de descarburação, a evolução da composição química e temperatura da escória e do metal se distinguem em pelo menos três etapas, conforme descrição das reações a seguir:

$2Fe + O_2 = 2FeO \qquad \Delta G^o = -133334 + 34{,}17T\ (cal)$ (1)

$2FeO + Si = SiO_2 + 2Fe \qquad \Delta G^o = -72295 + 23{,}51T\ (cal)$ (2)

$FeO + Mn = MnO + Fe \qquad \Delta G^o = -34205{,}49 + 14{,}54T\ (cal)$ (3)

$FeO + SiO_2 = FeO.\ SiO_2 \qquad \Delta G^o = -5622{,}71 + 3{,}1T\ (cal)$ (4)

$MnO + SiO_2 = MnO.SiO_2 \qquad \Delta G^o = -6620 + 0{,}43T\ (cal)$ (5)

$FeO.SiO_2 + CaO = CaO.SiO_2 + FeO \qquad \Delta G^o = -15713 + 2{,}92T\ (cal)$ (6)

$MnO.SiO_2 + CaO = CaO.SiO_2 + MnO \qquad \Delta G^o = -14774{,}3 + 0{,}19T\ (cal)$ (7)

Sendo quase todas as reações exotérmicas, há uma elevação acentuada na temperatura do banho, e ocorre inicialmente a oxidação do silício (Si), que gera condições para a descarburação (Equações 8 e 9) e é também neste momento que o FeO e óxido de manganês (MnO) são reduzidos (Equações 10 e 11), conforme abaixo:

$FeO + C = Fe + CO \qquad \Delta G^o = 30672 + 26{,}25T \text{ (cal)} \qquad (8)$

$2C + O_2 = 2CO \qquad \Delta G^o = -64758 + 21{,}72T \text{ (cal)} \qquad (9)$

$FeO + C = Fe + CO \qquad \Delta G^o = 30672 + 26{,}25T \text{ (cal)} \qquad (10)$

$MnO + C = Mn + CO \qquad \Delta G^o = 64200 + 40{,}0T \text{ (cal)} \qquad (11)$

Na segunda etapa, a velocidade de descarburação é controlada pela disponibilidade de $O_2$, e na terceira é quando a velocidade de descarburação cai, o controle da reação fica por conta da difusão do C até a interface da reação e ocorre um reoxidação do Mn e do Fe, além disso, a dissolução da CaO é acelerada.

A desfosforação ocorre inicialmente na primeira etapa onde o processo ocorre diante de condições de baixas concentrações de FeO e baixa temperatura, conforme reações abaixo:

$5FeO + 2P = P_2O_5 + 5Fe \qquad \Delta G^o = -17302 + 65{,}52T \text{ (cal)} \qquad (12)$

$FeO + P_2O_5 = FeO.P_2O_5 \qquad \Delta G^o = -46779 + 9{,}93T \text{ (cal)} \qquad (13)$

$FeO.P_2O_5 + CaO = CaO.P_2O_5 + FeO \qquad \Delta G^o = -34791{,}8 + 6{,}1T \text{ (cal)} \qquad (14)$

Esse processo é interrompido na segunda fase, e o P pode reverter para o metal, e é também quando a concentração de $O_2$ do banho é reduzido devido alta taxa de descaburação, e só volta a subir no período final de sopro, facilitando a reoxidação do P que havia sido revertido (até mesmo porque a desfosforação também está ligada ao aumento da cal dissolvida no banho).

Mourão *et. al.* (2006) ainda afirma que o refino em BOF tem como principal objetivo a rápida formação de uma escória que seja reativa e rica em CaO. Porém, a composição dessa escória deve abster-se de um caminho adequado de modo que a emulsão seja formada corretamente e o risco de projeções seja minimizado. A formação dessa

escória é influenciada por parâmetros importantes como a dissolução da cal e as concentrações Fe e Mn na escória; dentre outros.

Cicutti *et. al.* (2001) menciona que durante a operação do BOF um controle adequado das reações de escória-metal é necessário de forma a garantir um processo satisfatório em termos de desfosforação, e para estudar tal controle, desenvolveram um trabalho cujo objetivo era estimar a capacidade de formação da escória durante a operação de um BOF industrial com capacidade de 200 toneladas. A Tabela 1 mostra adições utilizadas pelos autores durante sopro de oxigênio $O_2$ e principais condições do processo.

**Tabela 1** - Adições realizadas durante o sopro e condições do processo de um BOF industrial de 200ton.

| ADIÇÕES | CONDIÇÕES DE PROCESSO |
|---|---|
| **Cal** | 1000kg antes do início de sopro<br>6600kg na primeira metade do processo |
| **Dolomita** | 2800kg |
| **Quartzito** | 800kg |
| **Minério de Ferro** | 1900kg |
| **Sopro Oxigênio** | 620m³/min. Lança com 6 furos |
| **Gás Inerte ($Ar/N_2$)** | 150 - 500m³/h Sopro Fundo |
| **Altura da Lança** | 2,5m / 2,2m / 1,8m |

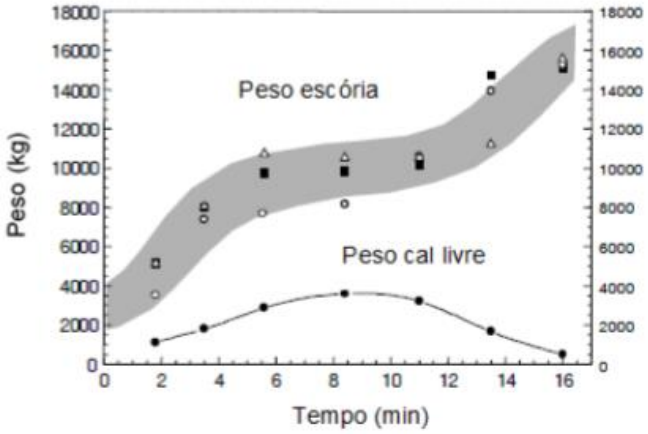
Fonte: CICUTTI et. al. (2001).

O volume de escória aumentou em demasiado no início do processo, principalmente devido à oxidação dos componentes fundidos, Fe, P e Si, e a adição da cal. Parte dessa cal adicionada é dissolvida nesta fase devido a concentração de FeO relativamente alto na escória. Em seguida, uma queda da concentração de FeO é observada e este momento coincide com o período de máxima descarburação do banho.

O volume da escória permanece quase inalterado durante este período, porém, no final do processo, a maior parte do C é removida do banho, e isso resulta em um incremento

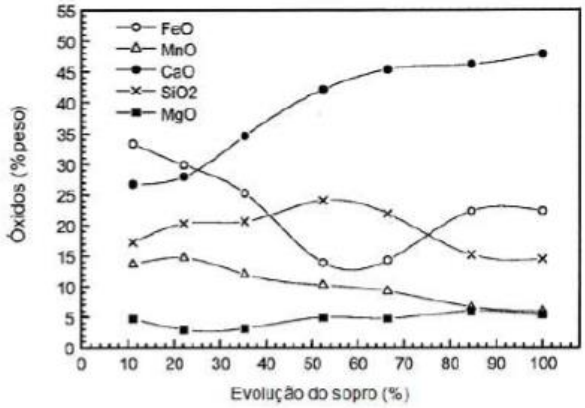
da concentração de FeO na escória e do volume, como pode ser visto na Figura 2, onde o volume de escória e o teor de cal livre, que se define, basicamente, como a soma da cal que não se dissolveu no refino com a cal precipitada durante a solidificação, são considerados, e na Figura 3, onde pode-se observar a evolução da composição química da escória.

**Figura 2** - Evolução do volume de escória e teor de cal livre ao longo do processo, considerando um BOF industrial de 200ton.




Fonte: ClCUTTI et. al. (2001).

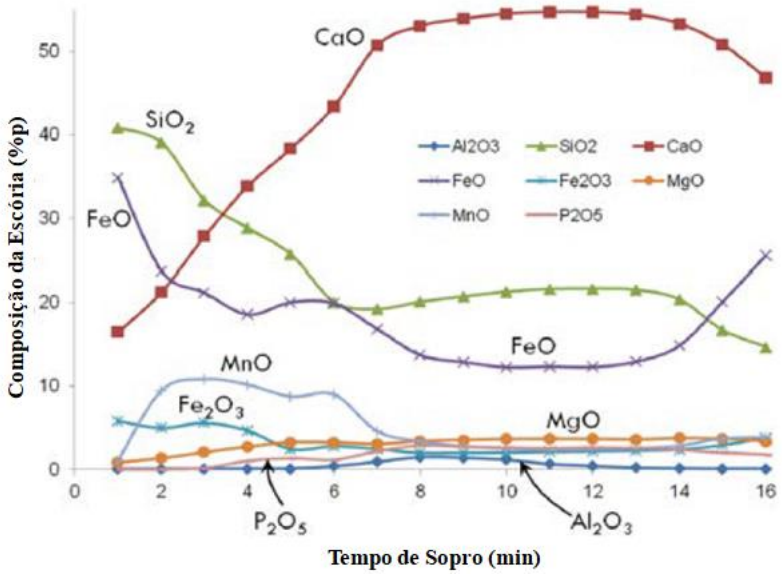
**Figura 3** - Evolução da composição da escória durante o processo, considerando um BOF industrial de 200ton.




Fonte: ClCUTTI et. al. (2000).

Jung *et. al.* (2014) desenvolveram um modelo cinético para simular a evolução da composição do metal e da escória durante o processo BOF. Os dados utilizados como entrada para o modelo foram baseados nas composições químicas apresentadas por Cicutti *et. al.* (2000) durante o desenvolvimento de testes industriais com retiradas de amostras de escória e metal em diferentes etapas do processo. O modelo apresenta a evolução da composição da escória líquida durante o sopro, como apresentado na Figura 4.

**Figura 4** - Evolução da composição da escória líquida durante o sopro.

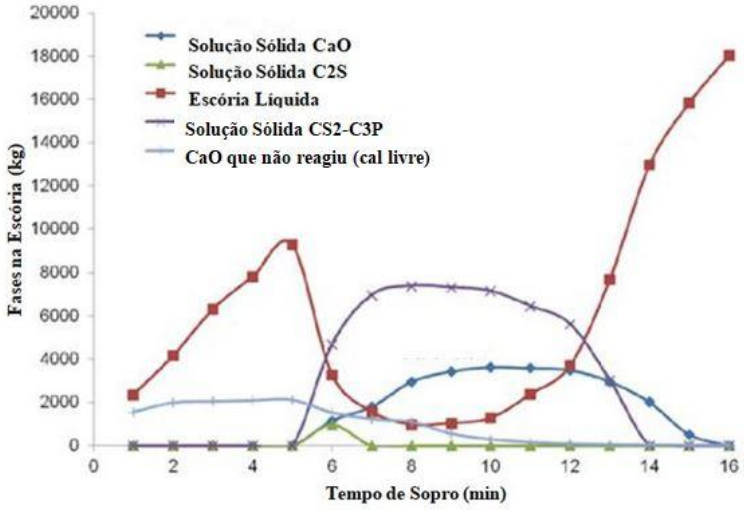



Fonte: JUNG et. al. (2014).

As concentrações de $SiO_2$ (entre 38% e 40% em peso) e FeO (entre 22% e 35% em peso) na escória são altos devido à rápida oxidação desses elementos logo nos primeiros instantes de sopro. Enquanto isso, a concentração do CaO aumenta significativamente durante os primeiros 7 minutos, período que ocorre a adição e dissolução da cal na escória, e permanece praticamente constante (em torno de 55% em peso) no restante do processo. Durante a etapa de descarburação efetiva, a concentração do FeO na escória decresce para cerca de 15% em peso, e aumenta novamente depois de 14 minutos, quando a concentração C no metal reduz.

Para Vieira (2019), as simulações descritas permitem compreender as reações que ocorrem durante o processo BOF, bem como a Figura 5, que mostra a evolução da massa de cada fase na escória com o tempo de sopro. Devido à oxidação dos elementos Fe, Si e Mn e a dissolução do CaO na escória, a quantidade de escória líquida aumenta astronomicamente durante os primeiros cinco minutos de sopro, e após esse tempo, uma grande quantidade de solução sólida é formada, causando uma queda na massa da escória líquida.

**Figura 5** - Evolução da quantidade de cada fase na escória durante o sopro.




Fonte: JUNG et. al. (2014).

Devido ao aumento da temperatura no convertedor, é perceptível na Figura 5 o final de sopro com a quantidade de escória líquida aumentada e com as dissoluções das soluções sólidas silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$ ou C2S), fosfato tricálcico ($3CaO.P_2O_5$ ou C3P) e CaO na escória. Gonçalves *et. al.* (2014) afirma que há uma contribuição para o aumento do volume e da temperatura da escória a partir dos 14 minutos de processo: uma quantidade do FeO é gerada pela oxidação do metal. As composições químicas e mineralógicas das escórias, após finalizado o processo de sopro de $O_2$, podem ser um termômetro quanto da eficiência do sopro, em especial em relação à desfosforação. É sabido que quando a escória se solidifica é possível verificar as principais fases

presentes, são elas: a cálcio ferrita (CaO.FeO) e a magnésia-wustita (MgO.FeO) silicato dicálcico (C2S), sendo esta a fase presente em maior quantidade.

De acordo com Kitamura (2017) a escória de BOF geralmente possui uma concentração de CaO entre de 45 a 65% em massa, e também deve ser considerado o percentual da “cal livre”.

## 3.3 A CAL

De acordo com Soares (2007), aproximadamente 21% do planeta é constituído por massas sólidas, que, denominadas de rochas, são constituídas por compostos químicos cristalograficamente organizados, que são os minerais. Dentre esses minerais mais utilizados pelo homem temos as carbonatadas, que são cerca de 0,25% do volume da crosta, e que em geral, são sedimentos relacionados a atividade vulcânica alcalina. Os minerais que constituem cerca de 50% dessas rochas são: calcita (carbonato de cálcio romboédrico– $CaCO_3$), aragonita (carbonato de cálcio ortorrômbico– $CaCO_3$) e dolomita (carbonato de cálcio e carbonato de magnésio romboédrico – $CaCO_3.MgCO_3$).

As aplicações dos calcários/dolomitos variam de acordo com sua composição física e química, e Guimarães (1998, apud SOARES, 2007) classifica as rochas carbonatadas cálcio-magnesianas de acordo com a Tabela 2 abaixo.

**Tabela 2** - Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas

| **Minério** | **$CaCO_3/MgCO_3$** | **Ca/Mg** |
|---|---|---|
| Calcário Calcítico | > 100 | > 105 |
| Calcário Magnesiano | 10 - 3,5 | 105 - 60 |
| Calcário Dolomítico | 3,5 - 1,5 | 60 - 16 |
| Dolomito | 1,5 - 1,2 | - |

Fonte: SOARES (2007).

Originada de rochas carbonatadas puras, segundo Soares (2007), a cal virgem é um produto inorgânico de coloração branca, quando pura, e com colorações mais escuras

quando possui impurezas, e possui odores semelhantes aos elementos terrosos. Suas características físicas e químicas são descritas na Tabela 3 abaixo.

**Tabela 3** - Características físicas e químicas da cal.

| Característica | CaO | CaO.MgO |
|---|---|---|
| Peso Específico | 3,2 a 3,4g/$cm^3$ | 3,2 a 3,4g/$cm^3$ |
| Densidade Aparente | 881 a 963kg/$m^3$ | 881 a 963kg/$m^3$ |
| Ângulo de Repouso | 55º | 55º |
| Ca Presente | 71,47% | - |
| Mg Presente | - | 25,23% |
| Peso Molecular | 56,0g/mol | 96,3g/mol |
| Dureza | 2-4 MOHS | 2-4 MOHS |
| Ponto de Fusão | 2570ºC | 2800ºC |
| Calor de Formação | 151.900cal/mol | 1.437.750cal/mol MgO |
| Neutralização de 100g de $H_2SO_4$ | 5,7g | 50,0g |
| Porosidade | 18 a 48 (média - 35%) | - |

Fonte: SOARES (2007).

Guimarães (1998, apud SOARES, 2007) também apresenta uma classificação da cal produzida diante do óxido que predomina sua composição:

- Cal virgem cálcica ou calcítica: com CaO entre 90% e 100% do óxido total presente;
- Cal virgem magnesiana: com concentrações de CaO entre 65% e 90% do óxido total presente;
- Cal virgem dolomítica: com CaO entre 58% e 65% do óxido total presente.

Galo e Gama Júnior (2015) destacam os principais usos da cal, que são nas indústrias siderúrgicas, indústrias de não ferrosos, construção civil, controle ambiental, indústria química, papel e celulose, indústria alimentícia, indústria farmacêutica, dentre outras, e no mercado global, predomina o uso da cal virgem calcítica em face da sua aplicação nas áreas das indústrias siderúrgicas, de açúcar e de celulose.

## 3.4 PROCESSO DE CALCINAÇÃO

No processo de sopro a $O_2$ no BOF, a cal utilizada é resultante do processo de calcinação, esta chamada de cal ordinária ou cal virgem, como mencionado anteriormente. Assim como descrito por Rosenqvist (2004), esse processo nada mais é que um tratamento térmico em que carbonatos e hidratos são submetidos para a remoção de $CO_2$, água e outros gases, e usado para a produção de óxidos, remoção de fase volátil, decomposição térmica e mudança de estrutura.

A Equação 15 retrata a reação química que ocorre para a formação da cal obtida pela calcinação do calcário, que contém mais de 30% de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

$$CaCO_3 + \text{CALOR} \rightarrow CaO + CO_{2(g)} \qquad \Delta G^o = 1783 - 0{,}16T \text{ (cal)} \qquad (15)$$

De acordo com Cunha *et. al.* (1949), a tecnologia de produção da cal é simples, porém exige algumas condições mínimas para ocorrer. Conforme a Equação 15, no processo há o desprendimento do $CO_2$; é importante que isso ocorra de forma correta, ou seja, assim que é liberado, ele deve ser arrastado para fora do forno, sendo uma das chaves do processo.

Sampaio e Almeida (2008) afirmam que para decompor o $CaCO_3$ as temperaturas variam entre 850 e 1200ºC, e as propriedades do produto, como estrutura e morfologia, são totalmente influenciadas por essa temperatura, além do tempo de residência do processo. Heck (2017) completa que quanto maiores as temperaturas e o tempo de residência no processo, menor será a reatividade do produto calcinado, a cal, no caso em questão.

O processo geralmente é realizado em fornos verticais intermitentes ou contínuos, fornos rotativos ou fornos de leito fluidizado, e por ter como característica o uso de uma fase gasosa para transferir o calor necessário e arrastar os produtos gasosos gerados na reação, o controle de pressão do $CO_2$ é muito importante.

Soares (2007) relata que dentro dos fornos, à medida que a rocha carbonítica é aquecida, ela passa por fases diversas, que pode variar de acordo com o tipo de forno, mas em resumo tem-se:

- Pré Aquecimento – que pode ocorrer na parte superior dos fornos ou em pré aquecedores externos;
- Aquecimento – feito até atingir uma temperatura de decomposição diante de uma “razão de aquecimento”;
- Calcinação – para que o calcário seja convertido totalmente em cal virgem, na temperatura de decomposição dá-se a carga um “tempo de residência”;
- Resfriamento da cal virgem – por intermédio de ar soprado na zona de descarga.

O material que sai dos fornos de calcinação pode ser por dois caminhos: consumo como cal virgem, que é o caso da indústria siderúrgica no processo de refino dos aços nos conversores BOF; ou submetido a hidratação e moagem, que lhe dará características específicas para o mercado que exige hidróxido de cal - [$Ca(OH)_2$] ou cal hidratada ou leite de cal.

Por fim, existe uma classificação geral para os cales produzidos de acordo com Cunha (1949). A primeira delas é quanto a sua composição, pois como os cales são normalmente ricas em magnésio (Mg), ou seja, sempre há mistura de CaO com MgO, daí elas se diferenciam quanto as concentrações: se tiverem menos de 20% de MgO, são cales calcíticas, e se tiver mais que essa concentração, são magnesianas. A segunda classificação é quanto ao rendimento, onde são cales gordas as que possuem rendimento superior a 1,82$m^3$ de pasta/tonelada de cal, e cales magras quando o rendimento for inferior a esse valor.

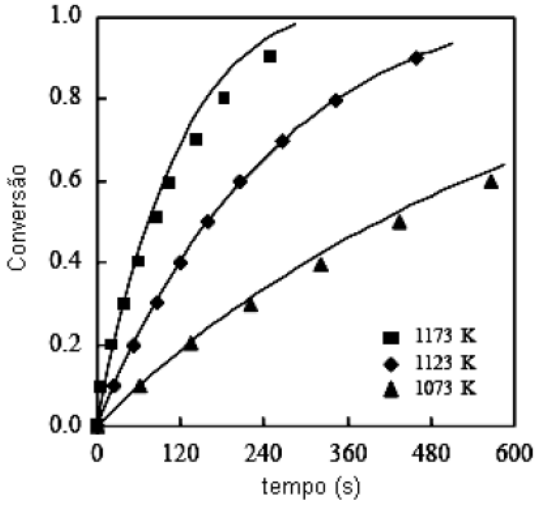
Quanto a sua forma: elas podem ser em pedaços, exatamente da forma que saem dos fornos, são selecionadas quando são separadas as cales úteis das não úteis; e as pulverizadas, que são as cales já extintas, ou seja, após contato com água (ou hidratadas). E ainda falando de extinção, elas também se classificação de acordo com esse quesito: no caso, as mais lentas são as que demoram mais de 30 minutos para começarem a extinção, as médias que demoram entre 5 e 30 minutos, e as rápidas quando gastam menos de 5 minutos.

### 3.4.1 Aspectos Cinéticos da Calcinação

Fatores como a concentração de $CO_2$, a distribuição granulométrica das partículas e a presença de impurezas na matéria prima mineral, segundo Soares (2007), caracterizam a cinética de calcinação como complexa, pois esses fatores podem inibir a reação, afetar a transferência de calor e de massa e também a decomposição térmica do calcário.

Observando a Figura 6 dos mesmos autores, após testes com diferentes temperaturas de calcinação de um tipo de calcário, observa-se que há aumento da taxa cinética de calcinação diante de um aumento na temperatura de calcinação. De acordo com Cunha *et. al.* (1949) altas temperaturas ou prolongamento do aquecimento tendem a eliminar vazios que não podem permanecer na estrutura por serem possíveis canais facilitadores da hidratação da cal. A Figura 7 mostra como ocorrem as essas transformações e observa-se que entre 900ºC e 950ºC formam-se poros no material e aglomeração de novos retículos cristalinos, e que acima de 1000ºC, há aglomeração das partículas e é nesse momento que se reduz a microporosidade do material.

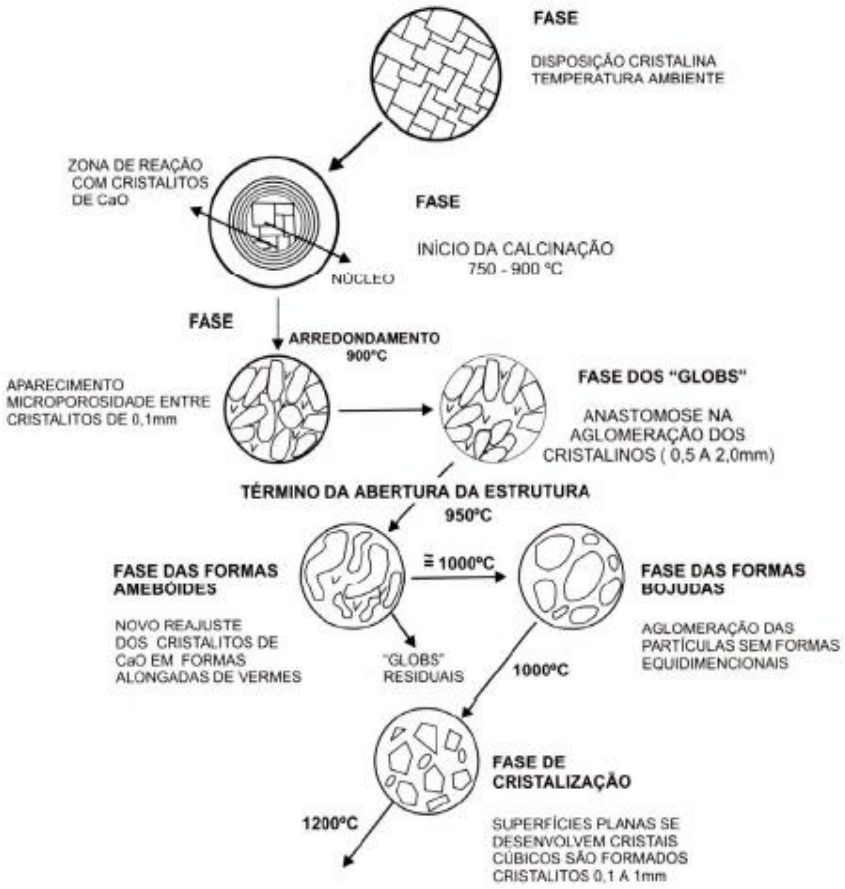
**Figura 6** - Efeito da temperatura na taxa de calcinação do calcário de *Blanca** (0,6MPa; 0%$CO_2$; $d_{partícula}$ = 0,8 – 1,0mm).




**Calcário de Blanca é um tipo de calcário comum que possui 97,1% de $CaCO_3$, que calcina a 900ºC e com porosidade em torno de 0,56.*

Fonte: GARCÍA-LABIANO et. al. (2002).

**Figura 7** - Transformações na estrutura da partícula de cal.




Fonte: GUIMARAES (1998).

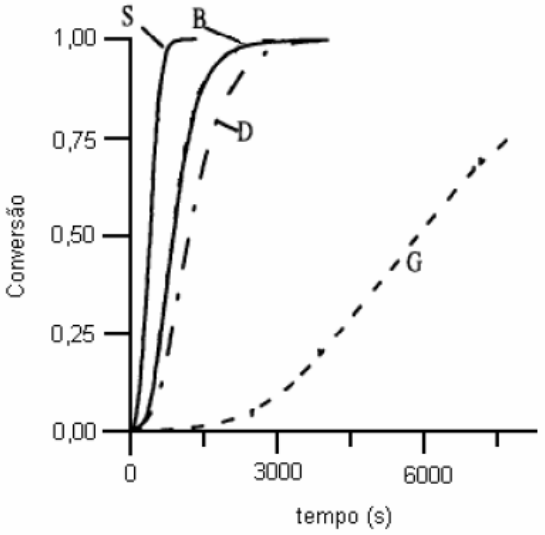
Falando especificamente da qualidade do calcário destaca-se a presença de impurezas, que pode gerar uma cal pouco reativa devida a baixa porcentagem de “cal livre”. Além disso, Bouineau *et. al.* (1998) citam inibição catalítica, e realizaram estudos e descrevem que a presença delas afeta a estrutura microscópica do calcário e afetam diretamente na taxa de decomposição térmica do calcário. A Tabela 4 e a Figura 8 mostram resultados que os autores obtiveram em diferentes amostras de calcário.

**Tabela 4** - Impurezas presentes na amostra do calcário na área específica do sólido.

| Amostra | Impurezas | Área Específica ($m^2/g$) |
|---|---|---|
| S | $Fe_2O_3$ e $MgCO_3$ (~ 150ppm) | 7,6 |
| G | $Fe_2O_3$ (~ 30ppm) e MnO (< 5ppm) | 1,0 |
| B | $SiO_2$ (< 2%) e $Al_2O_3$ (< 2%) | 1,9 |
| D | $SiO_2$ (~ 2 a 3%) e $Al_2O_3$ (~ 2 a 3%) | 2,7 |

Fonte: BOUINEAU et. al. (1998).

**Figura 8** - Conversão de calcário em cal versus tempo para diferentes amostras de calcário: S, G, B e D (700ºC, 800Pa de $CO_2$).



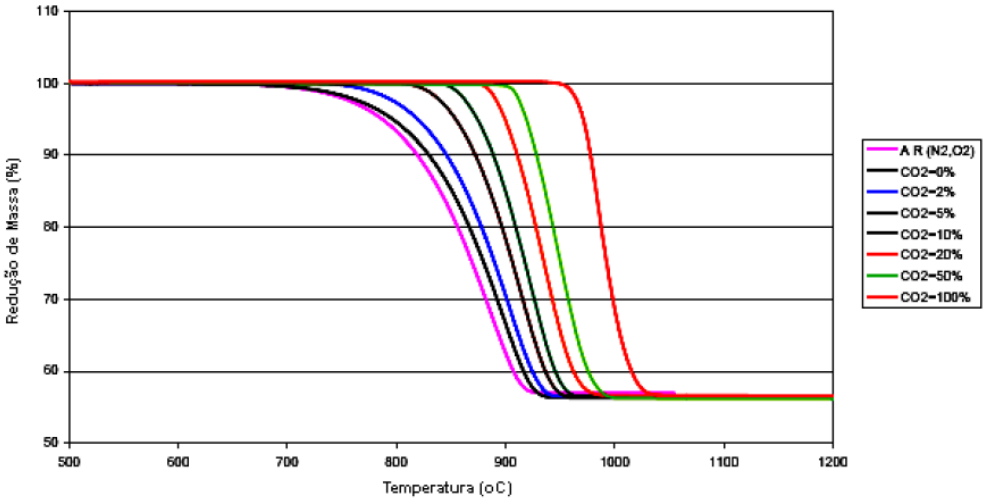

Fonte: BOUINEAU et. al. (1998).

Quando falamos em concentração de $CO_2$, Slaoui e Bounahmidi (2004) afirmam perceber que vários pesquisadores identificaram uma inibição da reação de calcinação diante da presença de $CO_2$, sendo que o quanto a reação depende de tal concentração ainda é inconclusivo, pois a calcinação é influenciada pela concentração local de $CO_2$, ou seja, pela pressão parcial (PP) de $CO_2$ na interface de reação.

García-Labiano *et. al.* (2002) estudaram os efeitos da PP do $CO_2$ e relatam que em todos os estudos as taxas de calcinação foram reduzidas com o aumento da PP de $CO_2$ em especial com quando a PP de $CO_2$ é muito elevada (acima de 80%). Meier (2004)

realizou estudos utilizando variações de pressão parcial de $CO_2$ de 0 a 100% e com fração granulométrica variando de 1,4 a 2mm, e observou que a temperatura necessária para a decomposição térmica do calcário era maior à medida que a PP de $CO_2$ de arraste aumentava. A Figura 9 traz os resultados obtidos.

**Figura 9** - Influência da pressão parcial de $CO_2$ na taxa de calcinação do calcário.

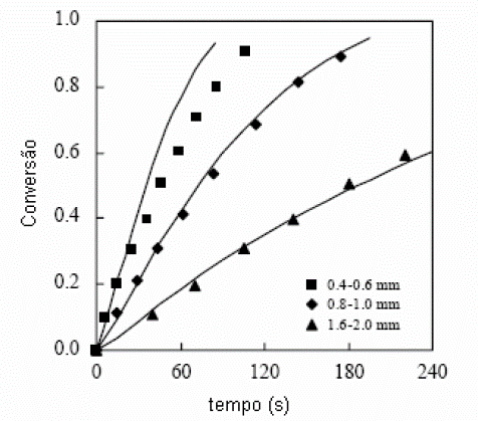



Fonte: MEIER (2004).

Sobre distribuição granulométrica, existem alguns modelos que objetivaram identificar essas influências, existindo diferentes análises. Autores como García- Labiano *et. al.* (2002) e Trikkel (2001) afirmam que um dos grandes influenciadores de taxa de decomposição na calcinação do calcário é a sua granulometria, e verificaram que granulometrias cada vez menores reduzem sensivelmente o tempo de calcinação, conforme Figura 10.

Já Meier (2004), realizou ensaios termogravimétricos que utilizou 400g de amostra de calcário, com liberação de aproximadamente 100ml de $CO_2$, sob diferentes frações granulométricas, porém relativamente próximas. Conforme Figura 11 constatou-se que quando se reduz o diâmetro médio das partículas há uma redução, mesmo que tímida, no tempo de calcinação necessário.

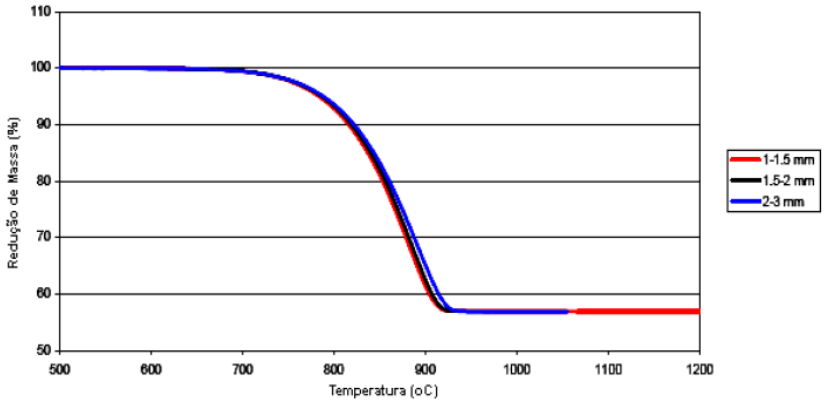
**Figura 10** - Efeito granulométrico na conversão da reação de calcinação do calcário de *Mequinenza** (1123K, 1MPa, 0%$CO_2$).




**Calcário de Mequinenza é um tipo de calcário comum que possui 95,8% de $CaCO_3$ e porosidade em torno de 0,68.*

Fonte: GARCÍA-LABIANO et. al. (2002).

**Figura 11** - Efeito granulométrico na decomposição do calcário.




Fonte: MEIER, 2004.

A literatura traz outras análises granulométricas que utilizam o custo de moagem, a limitação de difusão pelos poros, a decomposição do hidróxido e cálcio ($Ca(OH)_2$) e a transferência de calor e massa como fatores determinantes para uma melhor definição das melhores frações de tamanho de partícula, portanto, os resultados de cada estudo podem trazem diferentes conclusões.

De acordo com Sampaio e Almeida (2008), se de alguma forma o leito está empacotado, a decomposição será prejudicada pelas zonas que concentram $CO_2$ em excesso devido aos interstícios das partículas da rocha ou do leito, para o caso das partículas grandes, e ter o fluxo de $CO_2$ liberado interrompido tornando o processo mais lento, para o caso do leito compacto.

A granulometria também é importante no que se diz respeito ao consumo de energia (calor) a ser fornecida ao sistema para a ocorrência do processo. Diante de uma entalpia quase quatro vezes mais que a de evaporação da água, as fontes de calor devem ser de altas temperaturas, o que sugere um aquecimento gradativo da carga, que é facilitado quando se usa uma granulometria adequada.

Por fim, existe um estudo de decomposição térmica do calcário realizada por Meier (2004) que correlaciona os parâmetros cinéticos, e de acordo com os resultados foram capaz de concluir que combinando a taxa de aquecimento (transferência de calor) e a transferência de massa (fenômenos de transporte de difusão do $CO_2$) forma-se uma relação direta com o tempo de dissociação do calcário submetido a calcinação, e que, sendo assim, um tempo de residência baixo pode ser alcançado, diante de uma granulometria bem distribuída com uma temperatura mais elevada (dentro do limite do ponto de fusão).

## 3.5 DISSOLUÇÃO DA CAL NO BANHO METÁLICO

“Cuide da escória e o metal cuidará de si mesmo” (BAN-YA, 1993), ou seja, a qualidade e eficiência dos produtos na indústria siderúrgica são influenciadas pelas propriedades químicas e reológicas de escórias produzidas durante o processo de fabricação do aço. (VIEIRA, 2019).

Em termos de composição química, sabe-se que ela depende basicamente da adição de cal e outros fundentes durante o processo. Em especial da cal, o objetivo é que ela se dissolvida (incorporada) o quanto antes, de forma que atinja o nível de basicidade (BAS) necessária à oxidação P e S, segundo Campos (1980)**,** além de neutralizar os óxidos ácidos formados no processo que atacariam o revestimento refratário. Athayde Júnior (2005) descreve que na primeira etapa do sopro a dissolução da cal é favorecida

pela maior Fe e Mn, e uma concentração mais elevada de Fe favorece a dissolução da cal formando uma escória mais fluida com maior emulsão.

Na etapa intermediária essa dissolução é desfavorecida e prossegue lentamente devido à formação de grãos de $2CaO.SiO_2$ nas partículas de cal. Somente na etapa final ela volta a ser acelerada, diante do aumento da temperatura e da concentração de Fe da escória. A adição de $CaF_2$, nefelina ($NaAlSiO_4$), ou minério pode modificar esse modelo, propiciando uma dissolução constante durante todo o sopro. De acordo com Chaves (2006), a altura da lança pode modificar também o modelo de dissolução da cal e de formação de escória. Com um sopro macio, caracterizado por uma lança alta, e/ou por uma baixa vazão de $O_2$ com sua baixa penetração e a área de fogo grande, a geração de FeO é altamente favorecida. A escória inicial será mais oxidada e, na segunda etapa, as reações na emulsão serão acentuadas com geração de grande volume de gases no interior da escória podendo gerar projeções.

Diante do tempo de processo do processo BOF ser relativamente curto (tempo de sopro de $O_2$ pode variar entre 16 e 17min), existe uma necessidade de controlar todas as variáveis capazes de interferir na dissolução dessa cal, que tem total ligação com a formação de escória.

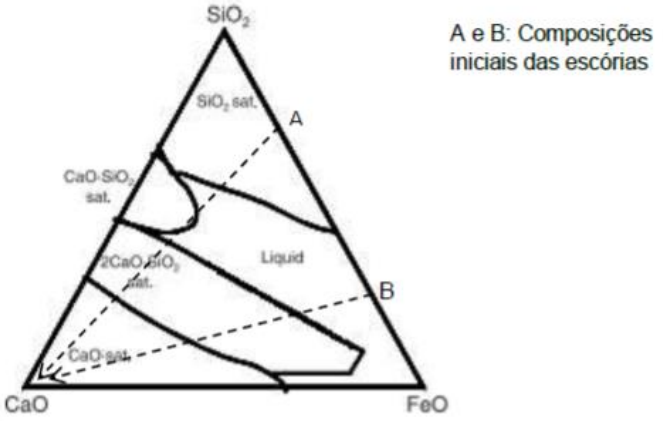
Segundo Vilela *et. al.* (2018), escórias são soluções iônicas que consistem de óxidos metálicos que flotam sobre a superfície do aço líquido. Podem ser completa ou parcialmente líquidas, e esta última, consiste de uma fração líquida e uma fração sólida. No caso em estudo, escórias de BOF, em sua maioria elas se encontram no estado líquido com uma pequena parte de sólidos, que garante sua saturação em CaO e, consequentemente, a máxima concentração do CaO dissolvido na escória líquida. Entretanto, escórias que possuem partículas sólidas em excesso, podem ser desvantajosas no que se diz respeito às reações de refino. Por isto, a presença do CaO livre nas escórias de BOF deve ser reconsiderada, tendo em vista a eficiência do processo, redução de custos e questões ambientais. (GONÇALVES *et.al.*, 2014).

### 3.5.1 Influência da camada sólida formada entre a partícula de cal e a escória

Campos (1980) descreve que é após o período em que a cal está coberta pela camada sólida que ocorre a transferência do CaO para a fase líquida, e esse momento começa logo que uma partícula de cal é totalmente coberta pela escória líquida, formando assim uma camada solidificada. Essa carapaça que se forma necessita de cerca de 60 segundos para se fundir, e esse tipo de partícula pode conter duas zonas: uma central contendo cristais do CaO e uma segunda que contém alguns óxidos como de Mn e Fe. A concentração desses óxidos pode aumentar nas regiões mais externas e formam soluções de FeO, MnO, CaO e compostos tais como ferrita, silicatos e fosfatos.

Outro ponto de importante análise é que a composição química dessa camada pode variar de acordo com a composição inicial da escória. Por exemplo: se a composição inicial da escória tiver uma alta concentração de FeO - Mecanismo tipo B -, a trajetória da dissolução da cal no diagrama ternário ($FeO$-$SiO_2$-$CaO$), não atinge a zona de formação do $2CaO.SiO_2$, conforme pode ser observado na Figura 12, enquanto quando a escória inicial é rica em $SiO_2$ - Mecanismo tipo A -, a camada é rica em $2CaO.SiO_2$ com alto ponto de fusão (2130ºC) - nesse caso, a formação da carapaça é beneficiada. Sendo assim a condição desejada é: com uma maior concentração de FeO, pois melhora a dissolução da cal.

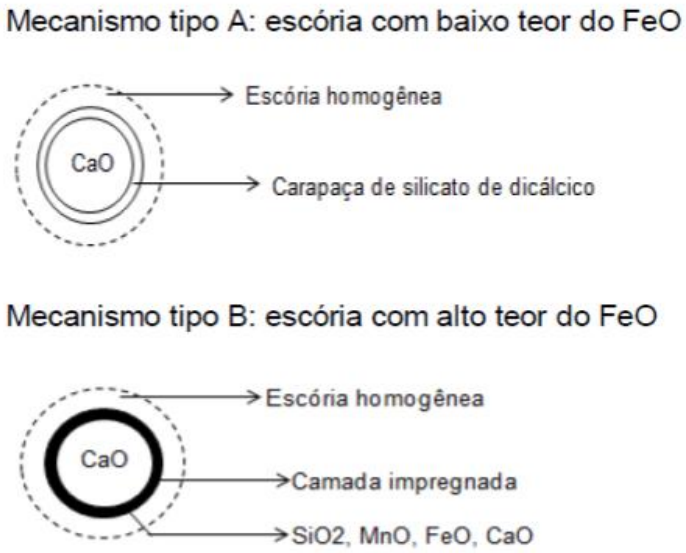
**Figura 12** - Esquema dos dois mecanismos de dissolução da cal no diagrama ternário.




Fonte: Adaptado de PAHLEVANI et. al. (2010).

Conforme mostrado, no Mecanismo tipo A, a escória possui baixa concentração do FeO (cerca de 20% a 30%) contribuindo para formação de uma carapaça de $2CaO.SiO_2$ ao redor da partícula de cal e já o Mecanismo tipo B a escória inicial possui alta concentração do FeO (cerca de 70% a 80%) e ocorre a formação da camada impregnada. Enquanto a Figura 12 mostra os mecanismos de dissolução da cal no diagrama ternário, a Figura 13 os ilustra.

**Figura 13** - Mecanismos de dissolução da cal.




Fonte: Adaptado de CAMPOS et. al. (1980).

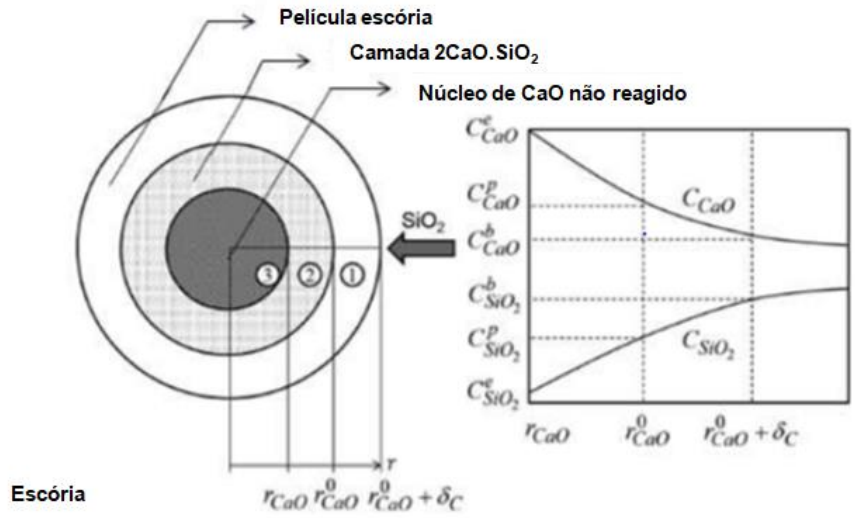
Sarkar *et. al.* (2016) afirmam que os silicatos formados na reação dependem diretamente da basicidade (BAS) e da concentração de FeO das escórias, e assumiram em estudos que sólidos de $2CaO.SiO_2$, que são resultado da reação entre o CaO sólido e $SiO_2$, formam uma camada ao redor do núcleo não reagido do CaO. As etapas desse processo resumem-se em:

1) Difusão película- escória (*Slag-film diffusion*): Essa etapa envolve a difusão de $SiO_2$ através da película de escória formada em torno da camada sólida de $2CaO.SiO_2$;

2) Difusão da camada de produto (*Product-layer diffusion*): Envolve a difusão de sílica ($SiO_2$) através da camada de $2CaO.SiO_2$ formada em torno do núcleo não reagido do CaO;

3) Reação Interfacial (*Interfacial reaction*): Envolve a reação entre CaO e $SiO_2$ na interface, entre núcleo não reagido do CaO e o sólido $2CaO.SiO_2$. A Figura 14 apresenta as etapas de dissolução da partícula de cal.

**Figura 14** - Apresentação esquemática das etapas cinéticas do processo de dissolução da partícula do CaO em escória.



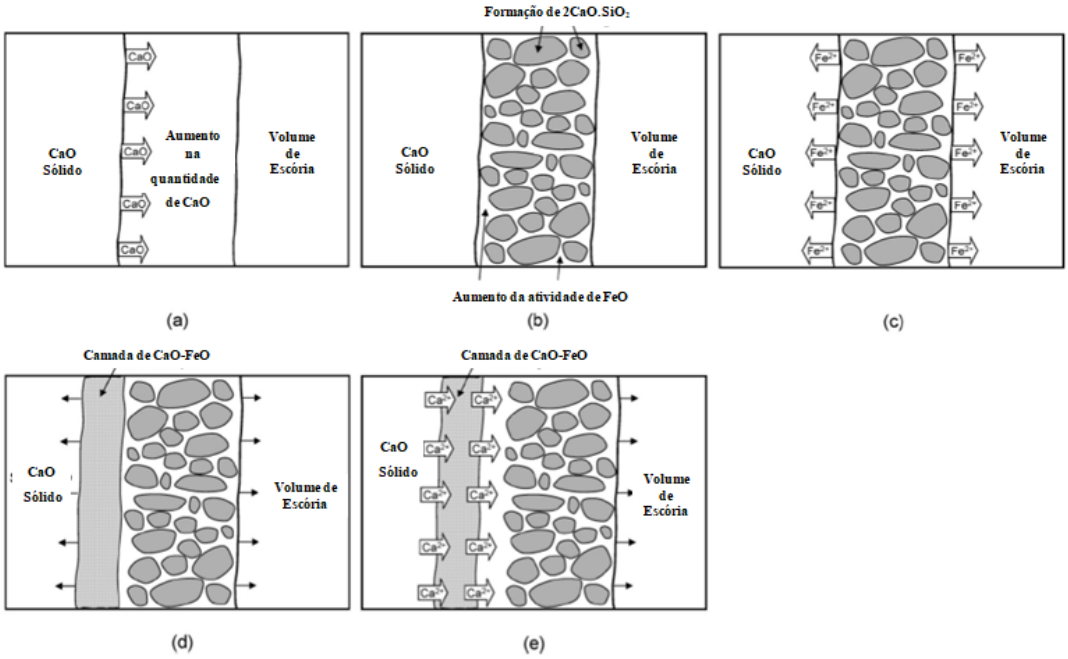

Fonte: SARKAR et. al. (2016).

Estudos referentes aos mecanismos de dissolução da cal também foram realizados por Hamano *et. al.* (2006) e por Dogan *et. al.* (2009), e ambos relatam que o processo é limitado pela saturação do $2CaO.SiO_2$ na escória e influenciada por sua composição química. As escórias resultantes do processo BOF podem ser saturadas pelo CaO e formar $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$, dependendo da basicidade (BAS). A Figura 15 representa a escória $FeOx\text{-}CaO\text{-}SiO_2 – P_2O_5$ a uma temperatura de 1573K.

Dogan *et. al.* (2009) descrevem, conforme Figura 15a, que inicialmente há um aumento da concentração de CaO na camada entre o CaO sólido e escória formada, posteriormente, conforme Figura 15b, o CaO é dissolvido pela sílica ($SiO_2$) presente na

escória, e forma uma camada de $2CaO.SiO_2$ no mesmo local da camada formada na etapa anterior. A Figura 15c ilustra a redução da dissolução do CaO, pois a camada de $2CaO.SiO_2$ funciona como barreira, o que impede o contato direto das partículas de cal com a escória. A Figura 15d mostra o aumento da atividade do FeO diante da sua penetração em trincas formadas na camada de $2CaO.SiO_2$. A concentração de FeO presente na escória determina a espessura da camada $2CaO.SiO_2$, sendo que camadas mais densas se formam quando a concentração de FeO na escória é menor que 20%, e camadas mais finas e descontínuas, quando as porcentagens estão acima desse nível, que, portanto, faz com que a dissolução do CaO ocorra mais facilmente (Figura 15e). Schlitt *et. al.* (1971) confirmam essa afirmativa ao relatarem que quando se eleva a concentração do FeO na escória, a taxa de dissolução da cal aumenta.

**Figura 15** - Mecanismo de reação do CaO sólido com escória FeOx-CaO-SiO2 –P2O5 a 1573K.

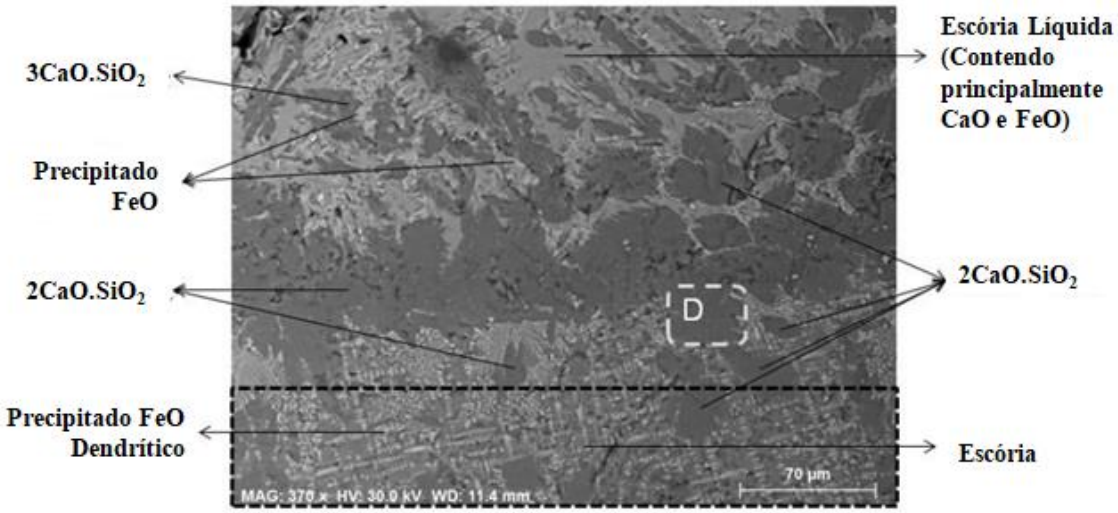



Fonte: HAMANO et. al. (2006).

A dissolução da cal tem papel importante no processo de produção de aço, e Deng *et. al.* (2012) afirmam que uma vez que o processo é curto e governado pela força de

convecção, a taxa de dissolução da cal na escória do convertedor BOF é crucial. Como citado anteriormente, a formação de uma camada de $2CaO.SiO_2$ muito densa entre a partícula de cal e a escória impede a dissolução, e de acordo com Deng (2012), uma remoção rápida desta camada manteria a superfície da cal livre e continuaria sua dissolução sem dificuldades. A Figura 16 apresenta o descolamento do sólido $2CaO.SiO_2$ da região de interface entre a cal e a escória.

**Figura 16** - Camadas de $2CaO.SiO_2$ na região de interface entre a partícula de cal e a escória após experiência a 100rpm de velocidade de agitação durante 3min a 1873K (1600°C).




Fonte: DENG (2012).

Na fração líquida presente na matriz de CaO, encontra-se principalmente CaO e precipitado do FeO. Marcada com a letra D, a camada de $2CaO.SiO_2$ saindo da região de interface são as próximas a serem liberadas. Segundo Vieira (2019) para remover a camada de interface (e a camada infiltrada de escória) é necessário um grande esforço de cisalhamento, ou seja, uma alta velocidade de agitação, onde, diante de uma velocidade de agitação crítica, a camada seria removida, e sob qualquer aumento adicional acima deste valor crítico, não há impacto na dissolução.

Quando há aumento no percentual de FeO, há um aumento na condutividade térmica na escória e isso ajuda a dissolver mais rápido a camada de $2CaO.SiO_2$, conforme

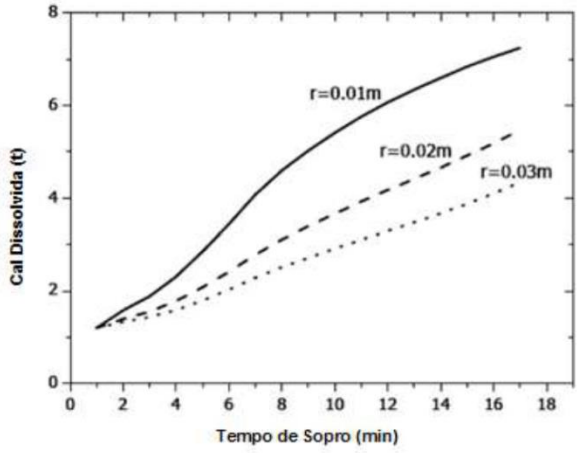
descrito por Kobayashi *et. al.* (2017), sendo que essa camada possui baixa condutividade térmica, aproximadamente 0,65W/m*K, e que ela é menor que a da cal, que é 1,5 W/m*K. Desta forma, ocorre uma transferência de calor mais rápida na escória, o que ajuda a dissolver e eliminar a camada sólida de $2CaO.SiO_2$, e isso eleva a velocidade de dissolução da cal.

Após confirmarem Schlitt *et. al.* (1971) a relação da concentração do FeO da escória com a dissolução da cal, os autores também revelaram que a dissolução do CaO ocorre com a migração da escória fundida através de fissuras na camada de $2CaO.SiO_2$. Outra pesquisa importante na área feita por Noguchi *et. al.* (1976) afirma que as camadas de $2CaO.SiO_2$ e silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$) que se formam ao redor do CaO são descontínuas à medida que o percentual de $Fe_2O_3$ sobe, e isso favorece a dissolução de cal.

### 3.5.2 Influência da granulometria da partícula de cal

A Figura 17 traz as análises feitas por Dogan *et. al.* (2009) com relação ao tamanho da partícula na dissolução da cal e sua influência num processo evolutivo das escórias em BOF.

**Figura 17** - Massa de cal dissolvida em função do tamanho das partículas de cal durante o sopro no BOF.




Fonte: DOGAN et. al. (2009).

Nota-se na figura os valores em raio de partícula (é válida uma ressalva de que, nos BOF's brasileiros, o raio típico das cales fica entre 0,005m e 0,02m), e que a massa de cal dissolvida foi reduzida diante de um aumento da partícula. Sendo assim, segundo Dogan *et. al.* (2009), é gerada uma energia de ativação baixa em cales de maior granulometria apresentando assim regime laminar na parte inicial do processo, logo, as cales de menor granulometria apresentam regime turbulento (de agitação).

Sabendo da existência dos conceitos de "*slagging",* que nada mais é que a própria dissolução da cal, Kitamura (2017) afirma que seu comportamento, se tratando de uma cal com granulometria reduzida, tem pouca interferência diante do esperado pelo aumento da área interfacial. Uma maior superfície de contato sólido-líquido acelera o processo de dissolução e pode ser alcançada com a utilização de uma cal de menor granulometria e mais porosa (GONÇALVES, 2005).

### 3.5.3 Influência da reatividade e concentração de calcinação da partícula de cal

Viera (2019) afirma que o principal objetivo durante a dissolução da cal é que a partícula seja incorporada na escória o mais rápido possível aumentando assim a basicidade (BAS) da escória. Segundo Kozakevitch (1969), no caso do processo BOF, existe a necessidade do uso de uma cal bem reativa e a dissolução em alta velocidade da cal é essencial, pois acredita-se que a cal, como a mais importante agente formadora de escória, depende muito da sua reatividade, que é em função do grau de queima da partícula.

Quando a cal se dissolve mais facilmente, é porque sua reatividade é alta e há formação, logo no início do sopro, de uma escória com alta concentração de CaO, o que facilitará no processo de dessulfuração e desfosforação, importantes para o resultado final do aço produzido.

Hejja *et. al.* (1973) descrevem que maiores rendimentos de aço e consequentemente menores perdas de óxido na escória é uma das vantagens da cal altamente reativa. Esse tipo de cal dissolve mais rapidamente e/ou completamente na escória, além de ter seu consumo reduzido. Estes autores concordam que a presença de cal não dissolvida na precipitação de $2CaO.SiO_2$ é resultado de reduzida reatividade de cal o que gera

uma menor taxa de dissolução e faz com que a escória seja gradualmente saturada em $2CaO.SiO_2$ sendo que, diante de temperaturas mais baixas ou por quantidade excessiva de cal fria, essa formação de partículas sólidas pode aumentar ainda mais.

Ainda de acordo com Hejja *et. al.* (1973) em termos de dessulfuração, uma faixa de tamanho convencional (entre 0,038 e 0,019m) e de baixa reatividade, pode não ser adequada, porém se, em presença de MnO e usada em tamanho menor (entre 0,019 e 0,0064m), o resultado pode ser melhorado, sendo benéfico, inclusive, na cal de reatividade média.

Estudos realizados por Deng *et. al.* (2010) utilizaram amostras de cal de 3mm de tamanho e em diferentes temperaturas de calcinação, e essas amostras foram denominadas de Tipo 1, Tipo 2, Tipo 3 e Tipo 4, de forma a verificar a influência da reatividade de na sua velocidade de dissolução desta. Um microscópio óptico foi utilizado para medir as dimensões da cal não reagida, e considerando apenas pequenas diferenças no tamanho da secção transversal das partículas, a Tabela 5 foi montada, de forma a mostrar as condições de calcinação da cal e seus respectivos valores de reatividade *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

É possível notar na tabela que a reatividade cai a cada aumento da temperatura de calcinação. Então, os autores também fizeram testes de dissolução de cubos da cal em escórias dos sistemas $FeO\text{-}SiO_2$ e $FeO\text{-}SiO_2\text{-}CaO$.

**Tabela 5** - Quatro tipos de amostras de cal juntamente com os seus procedimentos de preparação e o resultado do teste ASTM em água.

| **Tipos de cal (amostras)** | **Temperatura Calcinação (ºC)** | **Reatividade ASTM Água (min)** |
|---|---|---|
| Tipo 1 | 980 | 0,3 |
| Tipo 2 | 1200 | 23,0 |
| Tipo 3 | 1100 | 4,6 |
| Tipo 4 | 1140 | 9,4 |

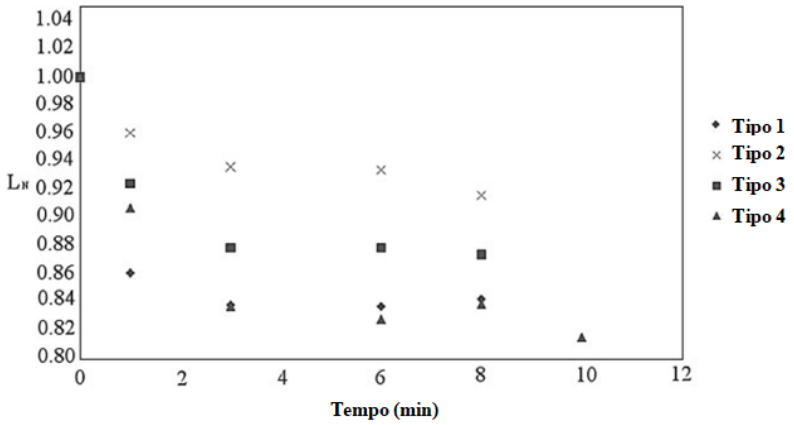
Fonte: DENG et. al. (2010).

A Equação 16 a seguir foi usada para medir a eficiência da dissolução do CaO nas escórias:

$$\mathrm{LN} = \frac{\mathrm{L1} + \mathrm{L2}}{(\mathrm{L1}+\mathrm{L2})_{\mathrm{inicial}}} \tag{16}$$

Onde: LN é a eficiência da dissolução; L1 + L2 é a soma dos comprimentos do núcleo não reagido em duas direções perpendiculares da seção transversal; e $(L1 + L2)_{inicial}$ indica o valor inicial antes do experimento. A Figura 18 mostra os resultados dos experimentos.

**Figura 18** - Resultados dos experimentos realizados por Deng *et. al.* (2010).




Fonte: DENG et. al. (2010).

Houve uma formação considerável de camada sólida de $2CaO.SiO_2$, suficiente para o impedimento da dissolução, e além disso, contribuíram para o resultado apresentado: o aumento da densidade e a redução da porosidade da partícula, o que torna a reação entre a escória liquida e a cal mais difícil. Tais resultados corroboram os experimentos de Schlitte Healey (1971) que concluíram que a forma com que os poros vazios se dispõem geram diferenças nas taxas de dissolução de partículas de cal.

Outros autores, como Maruoka e Nogami (2016), abordaram questões referentes as efervescência gerada por bolhas de $CO_2$ capazes de ajudar na dissolução da cal, e que essa efervescência é capaz de romper a camada de $2CaO.SiO_2$ formada na superfície

da cal, entretanto, devido a reação endotérmica há redução da temperatura da escória, o que leva a crer que, o fornecimento de calor a cal por meio da escória fundida e condutividade térmica são necessários para que ocorra essa sequência de comportamentos. Os autores também observaram questões relacionadas a porosidade, como o fato da decomposição dos carbonatos das cales parcialmente calcinadas ser capaz de aumentar a porosidade.

### 3.5.4 Cinética da dissolução da cal e basicidade

Facundes (2008) descreve que uma das classificações para os óxidos mais interessantes é dentro de um modelo iônico de escória que difere óxidos receptores (óxidos ácidos) e óxidos doadores (óxidos básicos) de íons $O^{2-}$, ou seja, classificando os óxidos que compõem essas escórias; e tudo se envolve numa definição mais assertiva para a basicidade (BAS) das escórias. Entretanto, diante da dificuldade experimental de medir a atividade do íon $O^{2-}$, outros indicadores indiretos foram definidos para quantificar a BAS das escórias. A Equação 17, apresentada por Lee (2013), mostra o índice de $BAS_{bin}$ mais utilizado para as escórias do processo BOF.

$$BAS_{\text{bin}} = \frac{\%CaO}{\%SiO2} \tag{17}$$

De acordo com Auad (2018) e Kirmse (2006) exigências de qualidade do aço, como concentrações finais de S e P, C, dentre outros, tem forçado as empresas se esforçarem para alcançar as composições químicas exigidas. Nesse sentido, é necessário o alcance de uma BAS ideal da escória, que pode ser estabelecida pela correlação estatística entre as variáveis de processo.

Auad (2018) afirma que CaO, MgO, $SiO_2$ e FeOx são os principais óxidos que compõem as escórias de produção de aços através de BOF, e a soma deles, geralmente, fica entre 88 e 92% da composição química da escória. Desses, pode-se apontar o CaO e MgO como os de grande importância, pois um dos objetivos do refino de gusa no BOF é a formação de uma escória líquida com concentrações adequadas

de CaO e MgO, visto que o primeiro tem como função a obtenção de índice de BAS importante na desfosforação e neutralização de óxidos ácidos (em especial o $SiO_2$) que têm influência preponderante no desgaste dos revestimentos refratários de BOF.

Diante de tais análises e estudos sobre a BAS da escória, autores como Hamano *et. al.* (2004) concluíram que o aumento dessa BAS é capaz de reduzir a velocidade de dissolução da cal, após realizarem estudos voltados para cinética da dissolução da cal em escórias do sistema FeO-CaO-$SiO_2$. Os mesmos autores também descrevem que na fase líquida, a transferência de massa determina a velocidade de dissolução do CaO quando a composição da escória e sua temperatura estão constantes, e que, a taxa descrita é aumentada quando há redução da BAS da massa fundida e aumento da concentração de FeO. A velocidade de dissolução de cal foi demonstrada por Matsushima *et. al.* (1976) de acordo com a Equação 18:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k.\rho_s}{\rho_{cao}.100}.\Delta(\%CaO) \quad (18)$$

Onde: - *dr*/*dt* é a taxa de dissolução do CaO (m/s) ou velocidade de dissolução; $\rho_b$ e $\rho_{CaO}$ correspondem, respectivamente, a densidade da escória e do CaO (kg/m³); $\Delta$(%CaO) é a diferença da concentração de cal entre o valor inicial e a saturação (tendo como referência de CaO de saturação: cerca de 55%, conforme dados de Hamano *et. al.* (2004), e entre 10% e 35% conforme dados de Matsushima *et. al* (1976) ); *k* é o coeficiente de transferência de massa (m/s). A composição de saturação foi determinada pela leitura da curva líquidos no diagrama de fase ternário do $Fe_tO$-CaO-$SiO_2$.

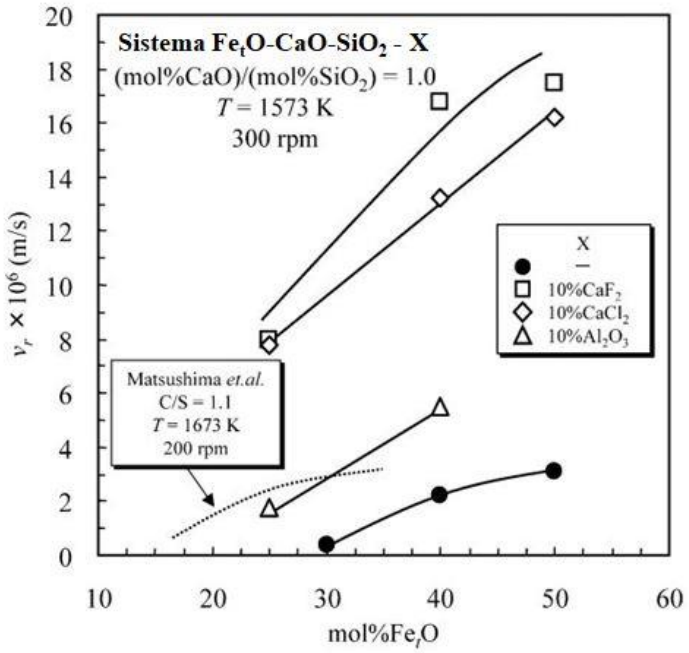
Segundo Dogan *et. al.* (2009) uma diminuição na viscosidade da escória líquida gera um aumento na difusividade da partícula de cal na escória seguido de um aumento em *k*, conforme a Equação 19 abaixo, sendo que esse valor de difusividade é usado para calcular a taxa de dissolução de cal da Equação 18.

$$D \infty \frac{\mathrm{T}}{\mu} \quad (19)$$

Onde: $D$ corresponde a difusividade da partícula; T corresponde a temperatura do líquido (°C); $\mu$ corresponde a viscosidade do líquido. A influência da concentração do FeO e da adição de fundentes na velocidade de dissolução para uma mesma BAS da escória é mostrada na Figura 19 abaixo.

Viera (2019) afirma que a Figura 19 demonstra que o acréscimo da fluorita reduz a viscosidade da escória e consequentemente gera um aumento na velocidade, além de diminuir a concentração e atividade do CaO.

**Figura 19** - Efeito do %molar de $Fe_tO$ na taxa de dissolução do CaO.

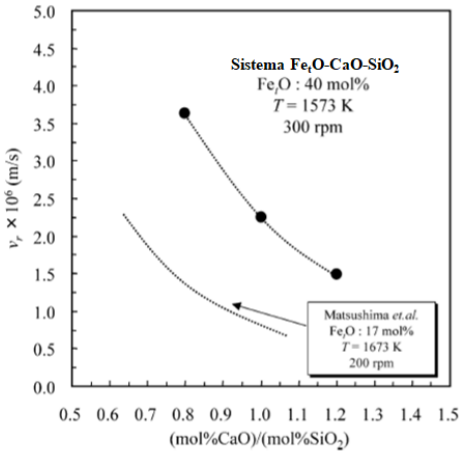



Fonte: HAMANO et. al. (2004).

Hamano *et. al.* (2004) demonstram em seus testes que uma maior porcentagem do FeO aumenta a densidade e reduz a viscosidade da escória, apresentando influência direta no acréscimo da velocidade da dissolução da cal; e mesmo com uma alta atividade da partícula de cal (e redução do percentual do CaO de saturação), a ordem de grandeza da densidade ainda é maior.

Hamano *et. al.* (2004) também relatam em seus estudos o quanto a BAS pode influenciar na dissolução da cal, no que se diz respeito a velocidade e constância na concentração de FeO, de acordo com a Figura 20.

**Figura 20** - Efeito da basicidade (BAS) na velocidade de dissolução da cal.

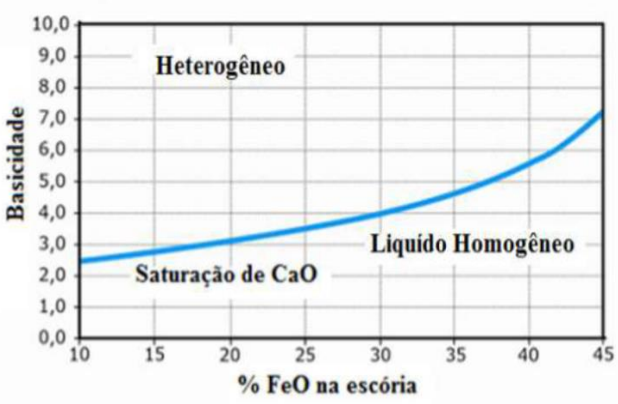



Fonte: HAMANO et. al. (2004).

É possível notar na Figura 20 que quando há um aumento na BAS, há uma diminuição na velocidade de dissolução da cal, devido a um acréscimo na concentração e na atividade do CaO. Isto causa uma redução no termo $\Delta$(%CaO), pois o aumento na concentração do CaO na escória, diminuiu a concentração do CaO de saturação.

Sendo assim, Hamano *et. al.* (2004) puderam concluir que a taxa de dissolução de cal aumentou com a concentração do FeO e diminuiu com a BAS da massa fundida. A Figura 21, a seguir, mostrada por Husken *et. al.* (2011), evidencia que o aumento da concentração do FeO evita a precipitação do CaO quando se trabalha com BAS muito alta.

**Figura 21** - Influência do FeO na fluidez da escória.




Fonte: HUSKEN et. al. (2011).

Observa-se na Figura 21 que, para que a escória se apresente de uma forma homogênea, ou seja, sem a presença de cristais, existe uma demanda de elevação da concentração do FeO da escória diante de um aumento da BAS. Porém, existe um limite para esse aumento de BAS, de forma que, a cal adicionada ao banho se dissolva rapidamente, sem formação de cristais que pode maximizar a interação metal-escória. Ou seja, será possível efetuar uma desfosforação sem uma elevação excessiva da concentração de FeO.

Através de estudos voltados para os efeitos da BAS, Gonçalves (2005) confirmou que com a BAS da escória reduzida em 0,5 unidades pôde-se observar uma redução na concentração do CaO de 3,4% para 1,0% em média. Isto é, por corrida no sopro de oxigênio, reduziu-se cerca de 10% da quantidade de cal adicionada, e mesmo com essa BAS reduzida, a distribuição do fósforo permaneceu a mesma, o que garantiu que os precipitados do CaO livre devem ser evitados.

### 3.5.5 Influência da concentração de MgO da escória

Quando falamos em processo de produção de aço em BOF, Borges (2016) comenta que se utilizam no revestimento refratários de trabalho (ou desgaste) os dolomíticos ou magnesianos combinados, ou não, com aditivos (carbono, ligantes e antioxidantes), que apesar do maior valor agregado, são mais utilizados devido sua alta refratariedade, resistência a corrosão e ao choque térmico.

Nesse contexto, Cheremisina *et. al.* (2017) aborda em seus estudos o fato de que a composição química da escória formada no processo pode desgastar o revestimento em diferentes etapas do processo, em especial quando a basicidade (BAS) está baixa (entre 1,0-1,5) e numa alta oxidação do banho (em cerca de 30% de FeO), se fazendo necessária a formação de uma escória com um máximo de MgO, com proximidade a saturação, que irão assim reduzir a dissolução de MgO dos refratários do forno, reduzindo desgaste.

Nesses casos, cal dolomítica pode ser utilizada como forma corretiva da escória para saturação de MgO, mas também irá modificar a composição química da escória, e segundo a literatura, mostrando alguns efeitos na dissolução da cal. Cheremisina *et. al.*

(2017) afirmam que o aumento da concentração de MgO na escória é capaz de tornar as taxas de dissolução mais lentas, o que pode indicar formação de alguns compostos com base no MgO capazes de inibir o transporte difusivo do CaO que descrevemos nos itens anteriores. Os resultados dos estudos de Cheremisina *et. al.* (2017) são descritos na Tabela 6 abaixo.

**Tabela 6** - Valores dos coeficientes de difusão da dissolução da cal na escória (SD-difusão espacial e LD-difusão linear).

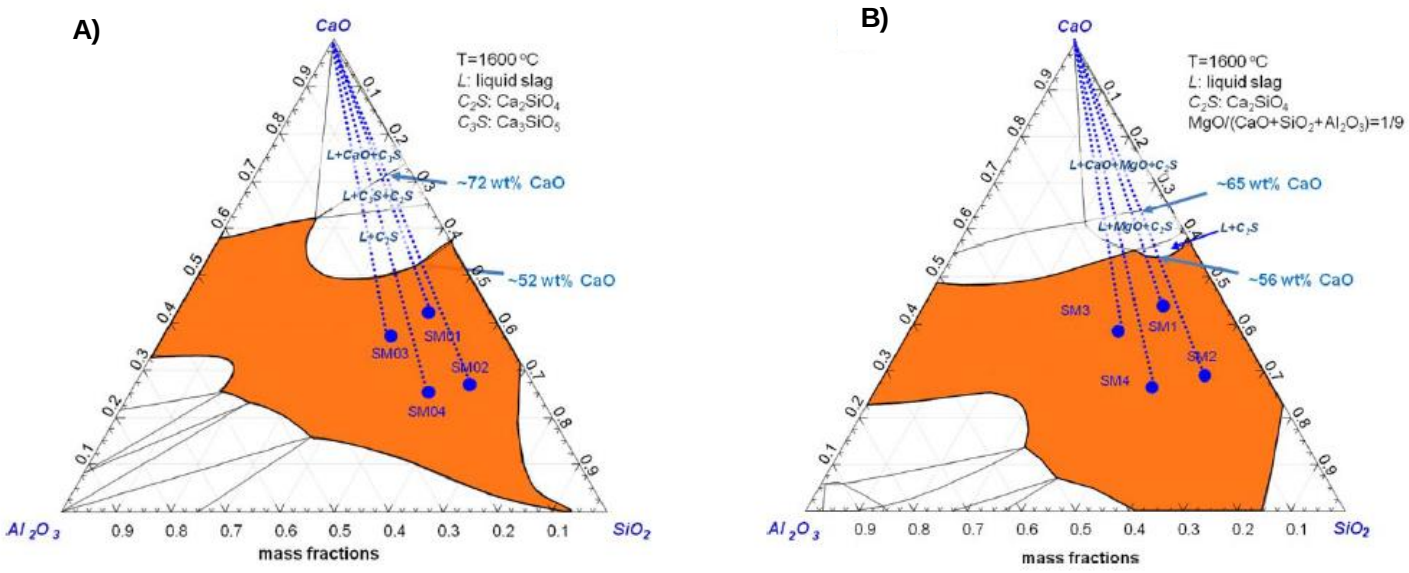
| T (°C) | D, $cm^2/s$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **4,3%MgO** | | **5,6%MgO** | | **6,2%MgO** | | **7,6%MgO** | |
| | **SD** | **LD** | **SD** | **LD** | **SD** | **LD** | **SD** | **LD** |
| **1300** | $1,66x10^{-5}$ | $0,91x10^{-5}$ | $6,15x10^{-6}$ | $4,52x10^{-6}$ | $5,31x10^{-6}$ | $3,14x10^{-6}$ | $3,80x10^{-6}$ | $1,53x10^{-6}$ |
| **1400** | $10,56x10^{-5}$ | $2,83x10^{-5}$ | $4,29x10^{-5}$ | $1,26x10^{-5}$ | $1,81x10^{-5}$ | $1,02x10^{-5}$ | $1,26x10^{-5}$ | $0,38x10^{-5}$ |

Fonte: Cheremisina et. al. (2017), modificado.

Já os estudos de Sun *et. al.* (2013) retratam sobre a formação de uma camada sólida adicional em torno da partícula de cal no estágio intermediário da dissolução, o que causa uma redução na taxa de dissolução, como já discutido. De acordo com os testes realizados, quando se adiciona 10% em peso de MgO a escória, esta camada pode ser efetivamente eliminada, tornando a dissolução constante, ao invés de ser por etapas. Outra questão foi com relação a diminuição na faixa de composição para a precipitação de sólidos, que após a adição de MgO pode reduzir a formação da camada de reação interfacial (IR), acelerando a dissolução.

Os autores perceberam que em faixas de conteúdo mais estreitas de CaO para fases sólidas em escórias com adição de MgO, formam-se menos precipitados sólidos conforme Figura 22.

**Figura 22** - Diagramas de fases das escórias na presente pesquisa. (a) Escórias sem adição de MgO e (b) Escórias com adição de MgO. Os caminhos de dissolução direta para cada escória são mostrados pelas linhas tracejadas.




Fonte: SUN et. al. (2013).

E após cálculos teóricos realizados para avaliar a difusão de CaO em ambas as escórias com e sem MgO, concluíram que a adição de MgO pode significativamente aumentar o coeficiente de difusão e melhorar cinética da dissolução da cal em escórias líquidas.

### 3.5.6 Simulação Termodinâmica de Dados

Segundo dados do FactSage (2018), o software FactSage © é um banco de dados totalmente integrado em termodinâmica química, sendo considerado um dos maiores do mundo. O software foi lançado em 2001 e seu pacote é composto por uma série de informações, banco de dados, cálculo e manipulação. Seus usuários podem acessar dados termodinâmicos para milhares de compostos, bem como bancos de dados avaliados e otimizados para centenas de soluções de metais, soluções de óxidos líquidos e sólidos, soluções de sal fundido e sólido, soluções aquosas, etc.

Bale *et. al.* (2002) descrevem que o software pode ser executado por qualquer PC operado pela Microsoft Windows® e contando com uma série de módulos de informações e cálculos sendo possível a obtenção de tabelas e figuras para aplicação na análise de equilíbrios químicos e simulação de processos metalúrgicos.

Segundo a Science Technology & Engineering (2016), as aplicações do FactSage são as mais variadas na siderurgia, que vão desde a redução (termodinâmica complexa de Alto Forno), passando pelos refinos primário e secundário (termodinâmica complexa de BOF, dessulfuração, desgaseificação, etc.), tecnologia de escórias, engenharia de inclusões, refratários e lingotamento. Autores como Oliveira *et. al.* (2019) e Santos *et. al.* (2019), utilizaram o software para simulações termodinâmicas similares as realizadas neste trabalho, como por exemplo cálculo de viscosidade em fases líquidas.

Em muitos casos, as fases líquidas contem em sua composição uma fração de fase sólida. Segundo Auad (2018), modelos como a equação de Einstein Roscoe, tem origem no modelo de Albert Einstein para viscosidade de uma solução líquida contendo partículas em suspensão. Esses modelos se baseiam, de acordo com Dörr, Sadiki e Mehdizadeh (2013 apud AUAD, 2018), em partículas sólidas e esféricas, com certa relação de raio entre as partículas esféricas e ao fator máximo de empacotamento, conforme Equação 20:

$$\eta_e = \eta^*(1-1{,}35^*X_{sol})^{-5/2} \quad (20)$$

A equação correlaciona $\eta_e$ (viscosidade da escória com fases sólidas (Pa.s)), nesse caso chamada de viscosidade efetiva, e $\eta$ (viscosidade da escória líquida (Pa.s)), onde o valor -5,2 é o expoente para partículas esféricas, o valor de 1,35 é uma constante e $X_{sol}$ é a fração de sólidos na escória. SEOK, JUNG, *et al.* (2007 apud AUAD, 2018) afirmam que a viscosidade efetiva das escórias de BOF é comumente analisada por esta equação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item do trabalho serão descritos os procedimentos, materiais e condições de contornos utilizados para o desenvolvimento do estudo e obtenção dos resultados. Para a realização deste projeto foram realizadas as seguintes etapas:

- Aquisição das matérias-primas;
- Preparação das misturas de escórias e da cal;
- Definição dos tipos e porcentagens de calcinação;
- Determinação das propriedades da escória inicial através de software;
- Testes experimentais;
- Cálculo da cal dissolvida;
- Determinação das propriedades das misturas finais reais (após adição de CaO);
- Cálculo da velocidade de dissolução da cal e do coeficiente de transferência de massa (*k*);
- Obtenção de imagens no MEV das cales utilizadas;
- Determinação da correlação das propriedades das misturas iniciais (antes da adição de CaO) com a velocidade de dissolução da cal;
- Determinação da correlação das propriedades das misturas (antes e após adição de CaO) com 5,0g de FeO a mais com a velocidade de dissolução da cal;
- Determinação da correlação das propriedades das misturas finais reais (após adição de CaO) com a velocidade de dissolução da cal;
- Determinação da correlação propriedades da cal com a sua velocidade de dissolução.

## 4.1 AQUISIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O presente estudo foi realizado em parceria com a empresa ArcelorMittal Tubarão (AMT), e neste caso, a metodologia experimental desenvolvida foi a mais próxima possível do que ocorre no BOF da empresa, que possui capacidade de 350ton. Utilizou-se banho metálico, temperaturas de escórias próximas as reais, e adição de cal em várias partículas, assim como ocorre no processo real.

O calcário calcítico que foi a fonte de CaO do estudo, foi fornecido pela AMT, sendo que sua calcinação foi realizada no IFES, com o objetivo de manter a integridade da partícula de CaO produzida e procedimentos similares de calcinação mantidas (se diferindo apenas nas condições pré estabelecidas pelo estudo).

Uma vez calcinada, a cal foi mantida em um forno de resistência elétrica (a temperatura de 250ºC) de forma a evitar a sua hidratação, retirando do forno apenas a quantidade necessária para a realização dos testes experimentais.

A composição química do calcário calcítico fornecido pela AMT pode ser vista na Tabela 7.

**Tabela 7** - Composição química (% em massa) do calcário calcítico fornecido pela AMT.

| Material | %$CaCO_3$ | %$SiO_2$ | %$Al_2O_3$ | %S | %P | Umidade Máxima |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calcário Calcítico | 96,86 | 1,32 | 0,18 | 0,047 | 0,046 | 3,00 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Os outros materiais utilizados neste estudo, FeO, $SiO_2$ e MgO, foram comprados pelo IFES, sendo estes de padrão analítico (PA). Para uma melhor simulação do processo de formação de escória no BOF, foi utilizado um banho metálico também fornecido pela AMT com baixas concentrações de Si, S e P e com adição de 2,8% de grafite puro baixando seu ponto de fusão, conforme é visto na Tabela 8. Assim foi possível realizar os experimentos na temperatura de 1400ºC.

**Tabela 8** - Composição química (% em massa) da liga Fe-C utilizada nos experimentos.

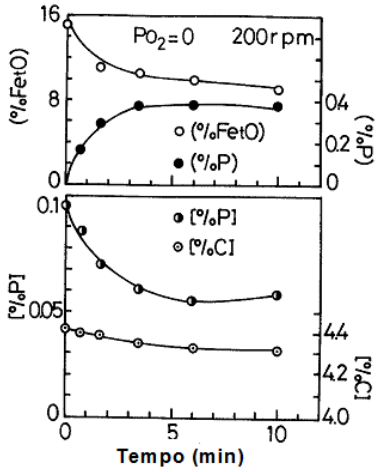
| %C | %Si | %Mn | %P | %S | %Al | %Nb | %Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,8 | 0,073 | 0,71 | 0,013 | 0,0031 | 0,0271 | 0,04 | 0,0029 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Vale a ressalva de que testes preliminares foram realizados de forma a confirmar a não interação da escória com o banho metálico diante do tempo necessário para a realização dos experimentos que serão descritos neste trabalho. Nestes testes foi utilizada a escória com maior concentração de FeO e amostras do metal foram retiradas para analisar a concentração de C após 2 minutos da adição da escória inicial para espera da sua homogeneização. Também foram retiradas após o final de cada experimento (2,5 e 5 minutos). Em nenhum caso houve variação na concentração de C, pois o tempo de experimento foi curto (entre 2 e 5min). Além disso não houve agitação do banho (somente da escória), o que diminuiu a cinética do processo e não gerou tempo suficiente para a reação de redução do FeO pelo C ocorrer. Após os testes preliminares a escória final foi pesada, e foi verificado se o peso de entrada foi o mesmo de saída. Este resultado está de acordo com a literatura.

Para efeito de comparação, a Figura 23 mostra experimentos realizado por Wei *et. al.* (1993) em testes de desfosforação de ferro gusa com escórias.

**Figura 23 -** Variação da concentração de C no trabalho de Wei et. al. (1993).




Fonte: WEI et. al. (1993).

Neste caso o metal estava saturado em C e o metal foi agitado por um agitador mecânico. Nota-se que neste caso há variação da concentração de C aos 5 minutos de experimento (de 4,4% para 4,35% - variação de 0,05%). Portanto é de se esperar que no caso do presente estudo, não ocorra variação na concentração de C aos 5 minutos,

pois a concentração de C e a quantidade de escória foram menores e não houve agitação do metal.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E DA CAL

### 4.2.1 Determinação das misturas iniciais

Baseando-se no trabalho Jung *et. al.* (2014) mostrado na revisão de literatura, definiu-se a composição da escória, sendo tomada como parâmetro a composição química apresentada aos 4 minutos iniciais de sopro de $O_2$. Os dados apresentados por Cicutti *et. al*. (2001) mostram a composição global da escória, enquanto Jung *et. al.* (2014) também determinam as fases presentes, e mostram a composição da escória líquida, que é a que participa efetivamente do processo em questão. Considerado quando a cal começa a se dissolver, a escória é formada apenas de FeO-$SiO_2$-MgO, a primeira escória inicial a ser definida tem sua composição química descrita na conforme Tabela 9.

**Tabela 9** - Composição equivalente ao momento em que a cal começa a se dissolver.

| %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | %FeO/%$SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 43,90 | 52,10 | 4,00 | 1,19 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Após as adições de cal, a escória começa a apresentar porcentagens de CaO. Diante disso, tem-se como base a composição química da escória aos primeiros 4 minutos de sopro, conforme Jung *et. al.* (2014), descrita na Tabela 10.

Tomando as análises anteriores como embasamento, foi preparado o primeiro grupo de misturas composto de 3 misturas de escória iniciais (sem adição de CaO) com composições diferentes (alterando FeO e $SiO_{2,}$ e com MgO constante), sendo elas DC1-I, DC2- I e DC3- I, fixando a massa de 65,0g (por kg de aço). A partir destes sistemas, foi montada a Tabela 11 que mostra a composição química das misturas iniciais utilizadas neste trabalho.

**Tabela 10** - Composição equivalente ao instante 4 minutos de acordo com os dados de Jung *et. al.* (2014).

| %CaO | $\%SiO_2$ | %FeO | %MgO | $\%FeO/\%SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 35,00 | 28,00 | 33,00 | 4,00 | 1,18 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Com as definições das misturas inicias, o próximo passo foi efetivação da adição pré definida de CaO – 35,0g – e posteriormente, medição da velocidade da dissolução desse CaO (em porcentagem ou g/minuto ou segundo). A cal usada na adição foi calcinada a 950ºC por 3h, e foi alcançada concentração de 100% de calcinação (100%CC).

**Tabela 11** - Composição química (% em massa) das misturas iniciais.

| Misturas Iniciais | %CaO | $\%SiO_2$ | %FeO | %MgO | Fech. (%) | $\%FeO/\%SiO_2$ | BAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- I** | 0,00 | 35,91 | 57,94 | 6,15 | 100,00 | 1,61 | 1,50 |
| **DC2- I** | 0,00 | 21,54 | 72,31 | 6,15 | 100,00 | 3,36 | 2,50 |
| **DC3- I** | 0,00 | 15,38 | 78,46 | 6,15 | 99,99 | 5,10 | 3,50 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Se considerarmos que ao final do processo todas tivessem 100% de dissolução da cal dentro da melhor condição, a Tabela 12 mostra a composição química das misturas

finais teóricas (com adição de CaO) geradas - DC1- $F_t$, DC2- $F_t$ e DC3- $F_t$, supondo a total dissolução da cal.

**Tabela 12** - Composição química (% em massa) das misturas finais teóricas.

| Misturas Finais | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | Fech. (%) | %FeO/%$SiO_2$ | BAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- $F_t$** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 100,00 | 1,61 | 1,50 |
| **DC2- $F_t$** | 35,00 | 14,00 | 47,00 | 4,00 | 100,00 | 3,36 | 2,50 |
| **DC3- $F_t$** | 35,00 | 10,00 | 51,00 | 4,00 | 100,00 | 5,10 | 3,50 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

### 4.2.2 Determinação das misturas iniciais com maior concentração de FeO

Para avaliar a influência da variação da concentração de FeO na dissolução da cal, foi adicionado 5,0g a mais de FeO (cerca de 3%) em cada uma das misturas iniciais DC1- I, DC2- I e DC3- I, gerando um segundo grupo - DC4- I, DC5- I e DC6- I. Na Tabela 13 podem ser vistas as novas composições químicas.

**Tabela 13** - Composição química (% em massa) das misturas iniciais com adição de FeO.

| Mistura iniciais + %FeO | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | Fech. (%) | %FeO/%$SiO_2$ | BAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC4- I** | 0,00 | 33,20 | 60,94 | 5,71 | 100,00 | 1,84 | 1,50 |
| **DC5- I** | 0,00 | 20,00 | 74,29 | 5,71 | 100,00 | 3,71 | 2,50 |
| **DC6- I** | 0,00 | 14,29 | 80,00 | 5,71 | 100,00 | 5,60 | 3,50 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Usando o mesmo procedimento cumprido no item 4.2.1 - adição pré definida de 35,0g de CaO, novamente a cal usada na adição foi calcinada a 950ºC por 3h, e teve 100%

CC. A Tabela 14 mostra a composição química das misturas finais teóricas (com adição de CaO) geradas – DC4- $F_t$ , DC5- $F_t$ e DC6- $F_t$, supondo 100% de dissolução da cal.

**Tabela 14** - Composição química (% em massa) das misturas finais teóricas (com adição de CaO) com adição de FeO.

| Mistura finais + %FeO | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | %FeO/%$SiO_2$ | BAS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC4- $F_t$** | 33,33 | 22,23 | 40,63 | 3,81 | 1,83 | 1,50 |
| **DC5- $F_t$** | 33,33 | 13,33 | 49,52 | 3,81 | 3,71 | 2,50 |
| **DC6- $F_t$** | 33,33 | 9,52 | 53,33 | 3,81 | 5,60 | 3,50 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

### 4.2.3 Tipo de Calcinação

Para avaliar a influência dos diferentes tipos de calcinação na dissolução da cal, foram realizados 3 tipos diferentes de calcinação nos calcários fornecidos pela AMT, alterando temperatura e tempo, porém com a mesma composição química da mistura inicial DC1-I, ou seja, as novas amostragens – DC7 e DC8 - não irão variar composição química. Além disso, a cal utilizada terá a porcentagem de 100%CC e a granulometria de 9,0mm fixadas. Os tipos de calcinação estão descritos na Tabela 15.

**Tabela 15** - Composição química (% em massa) e condições de CC das amostras.

| Cal | | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | %FeO/%$SiO_2$ | Temp. CC (ºC) | Tempo (h) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **100%CC 9,0mm** | **DC1- I** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 1,61 | 950,0 | 3,0 |
| | **DC7** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 1,61 | 1200,0 | 1,0 |
| | **DC8** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 1,61 | 1200,0 | 3,0 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

### 4.2.4 Concentração de Calcinação

Para avaliar influência da variação da concentração de calcinação na dissolução da cal, foram realizados 3 tipos de variações de calcinação, de modo a se obter partículas de cal com 60% de calcinação (60%CC), 80% de calcinação (80%CC) e com 100%CC. Vale ressaltar que o método de análise da concentração de calcinação se baseia no método usado por Tanaka *et. al.* (2010), que define concentração de calcinação como a concentração de $CaCO_3$ que a cal possui. Sendo assim, a cal com 100%CC indica que a cal tem 0% de $CaCO_3$, já uma cal com 80%CC indica que tem 20% de $CaCO_3$, e a cal com 60%CC indica que a cal tem 40% de $CaCO_3$.

Novamente a composição química da mistura inicial DC1- I será fixada em duas novas amostragens – DC11 e DC12. Além disso, a cal utilizada terá a temperatura de calcinação de 950ºC por 3h e a granulometria de 9,0mm fixadas. Os tipos de calcinação estão descritos na Tabela 16. A determinação da porcentagem de calcinação foi feita através de curva de calcinação e será descrita no item seguinte.

**Tabela 16** - Composição química (% em massa) e concentração CC das amostras.

| | | %CaO | $\%SiO_2$ | %FeO | %MgO | $\%FeO/\%SiO_2$ | %CC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Cal 950ºC por 3h 9,0mm** | **DC11** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 1,61 | 60,0 |
| | **DC12** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 1,61 | 80,0 |
| | **DC1- I** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 1,61 | 100,0 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

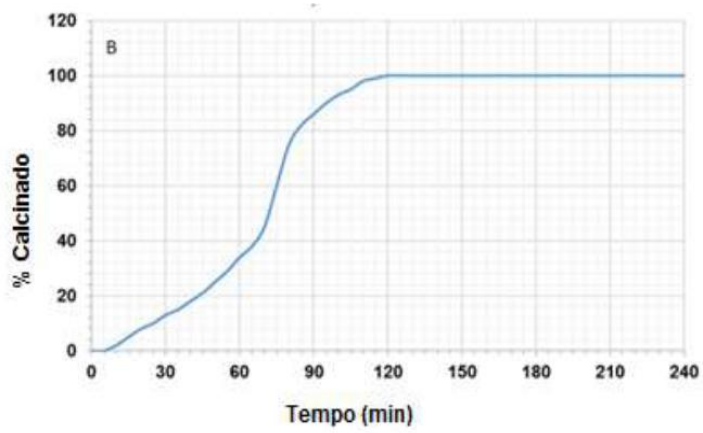
### 4.2.5 Preparação da Cal

Para que essa cal tivesse os tipos e as concentrações de calcinação estabelecidas para os experimentos de dissolução, foram separadas partículas de calcário calcítico de mesma dimensão e massa (9,0mm). Primeiro foi feito a separação granulométrica das partículas de calcário de acordo com a norma ASTM, que no caso da granulometria definida de 9 mm, foram usadas as peneiras de 9,5 mm e 8 mm. Foram feitos testes preliminares com poucas partículas, e estas tiveram os seus diâmetros medidos antes e após a calcinação e foi verificado que não houve variação no diâmetro das partículas.

A cal produzida, foi então separada manualmente e submetida a um procedimento para se fazer um ajuste na granulometria das partículas que seriam usadas. As partículas selecionadas visualmente foram colocadas em um padrão. Foram selecionadas partículas de modo que tivessem sempre o mesmo número de partículas e a mesma massa de cal.

Com as partículas totalmente secas, para evitar efeitos de umidade durante o processo, iniciou-se a calcinação, sendo estas partículas inseridas em um forno a 950ºC e retirando-se 3 partículas a cada 2 minutos durante um tempo total de 120 minutos. Assim, através da média simples da variação de massa dessas partículas, foi gerada a curva de calcinação que pode ser vista na Figura 24.

**Figura 24** - Curva de calcinação das partículas de calcário calcítico com 9,0mm.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A perda por calcinação (PPC) foi analisada durante o experimento e dessa forma, foi possível determinar os tempos exatos para se obter as calcinações desejadas. A calcinação do calcário foi realizada a uma temperatura de 950ºC num total de 3 horas, obtendo 100%CC. Já as calcinações parciais pretendidas (60% e 80% CC) foram realizadas nessa mesma faixa de temperatura. Assim foi possível identificar o tempo necessário para cada porcentagem.

Para manter a integridade da partícula de cal evitando sua hidratação após calcinação, a cal foi mantida no forno de resistência elétrica (a temperatura de 250ºC), sendo retirada apenas para pesagem e realização dos testes experimentais.

Vale ressaltar que a as misturas foram projetadas para apresentarem a mesma massa de cal (nas misturas finais, caso houvesse 100% de dissolução), considerando a decomposição do núcleo de calcário (para as parcialmente calcinadas), de modo que nos testes para avaliar a influência da porcentagem de calcinação, foi adicionada uma maior massa de calcário de entrada no procedimento para obtenção de cal com 60 e 80% CC.

## 4.3 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS/ESCÓRIAS

### 4.3.1 Determinação das propriedades da escória

Como já citado nos itens anteriores, faz parte dos estudos sobre dissolução da cal a determinação das propriedades das misturas envolvidas como forma de avaliar a influência de cada uma delas na dissolução da cal. Neste estudo foi utilizado o Software FactSage 7.2 para simulações de equilíbrio das misturas propostas a temperatura de 1400ºC, de maneira a caracterizá-las, obtendo as seguintes propriedades: atividades do CaO, fração de líquido e sólidos, fases presentes no estado líquido e sólido, viscosidade da parte líquida e percentual de cal de saturação. A Tabela 17 mostra os bancos de dados utilizados nas simulações.

**Tabela 17** - Banco de dados utilizados nas simulações com o FactSage 7.2.

| Teste | Banco de dados | Sub-banco de dados |
|---|---|---|
| **Dissolução da Cal** | FactPS | PureSolids |
| | FToxid | SlagA |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A cal de saturação foi calculada a partir da escória inicial (sem a dissolução da cal). Foram feitas simulações de adição do CaO (0,001g por simulação) até o começo da precipitação do CaO sólido. A massa adicionada até a formação do precipitado foi

considerada a massa de cal de saturação. Para o cálculo do percentual de saturação foi considerada a porcentagem relativa à escória inicial. Para as simulações, foram utilizadas as mesmas condições de temperatura e banco e sub-bancos de dados apresentados na Tabela 17.

Quando a cal não se apresenta 100% dissolvida, haverá uma fração sólida presente no interior da escória líquida. Nesses casos, é necessário calcular a viscosidade efetiva, ou seja, que leva em consideração a fração sólida. O modelo de Einstein Roscoe foi utilizado para esses casos, de acordo com a Equação 20, citada por Oliveira *et. al.* (2019), Santos *et. al*. (2019) e Auad (2018), e já mencionada anteriormente.

$$\eta_e = \eta^*(1-1{,}35^*X_{sol})^{-5/2} \quad (20)$$

Onde: $\eta_e$ corresponde a viscosidade efetiva da escória; $\eta$ corresponde a viscosidade da escória líquida; $X_{sol}$ corresponde a fração da fase sólida, valor este obtido anteriormente pelo FactSage.

### 4.3.2 Determinação da Densidade

Para calcular as densidades das escórias de cada experimento foi utilizada a Equação 21, segundo Dogan *et. al.* (2009):

$$\rho_s = \frac{M_{SiO2}.x_{SiO2}+M_{CaO}.x_{CaO}+M_{MgO}.x_{MgO}+M_{MnO}.x_{MnO}+M_{FeO}.x_{FeO}}{Vs} \text{ x1000} \quad (21)$$

Onde: $\rho_s$ é a densidade da escória (kg/m$^3$); $x$ corresponde a fração molar dos constituintes; $M$ corresponde ao peso molar (g/mol); e $V_s$ corresponde ao volume molar dos constituintes (cm$^3$/mol). Através da Equação 22, mencionada pelos mesmos autores, é possível encontrar o volume molar dos constituintes ($V_s$):

$$Vs = V_{SiO2}.x_{SiO2} + V_{CaO}.x_{CaO} + V_{MgO}.x_{MgO} + V_{MnO}.x_{MnO} + V_{FeO}.x_{FeO} \quad (22)$$

Onde, novamente, são necessários os dados de fração molar dos constituintes. A Tabela 18 informa tais valores para as misturas finais teóricas citadas nesses trabalhos.

**Tabela 18** - Frações molares dos constituintes das misturas finais teóricas do primeiro grupo e do segundo grupo (com mais FeO).

| | **Fração Molar (*x*)** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **CaO** | **$SiO_2$** | **FeO** | **MgO** |
| **DC1- $F_t$** | 0,38 | 0,24 | 0,32 | 0,06 |
| **DC2- $F_t$** | 0,39 | 0,14 | 0,41 | 0,06 |
| **DC3- $F_t$** | 0,39 | 0,10 | 0,44 | 0,06 |
| **DC4- $F_t$** | 0,37 | 0,23 | 0,35 | 0,06 |
| **DC5- $F_t$** | 0,37 | 0,14 | 0,43 | 0,06 |
| **DC6- $F_t$** | 0,37 | 0,10 | 0,47 | 0,06 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

## 4.4 TESTES EXPERIMENTAIS

A realização dos testes foi dividida nas seguintes etapas:

- Preparação das misturas iniciais (DC1-I, DC2-I, DC3-I, DC4-I, DC5-I e DC6-I) e previsão das finais (DC1-$F_t$, DC2-$F_t$, DC3- $F_t$, DC4- $F_t$, DC5- $F_t$ e DC6- $F_t$);
- Determinação das propriedades das misturas iniciais (antes da adição de CaO);
- Preparação da cal (calcinação e classificação das cales por concentração de calcinação e tipo de calcinação);
- Realização dos testes experimentais;

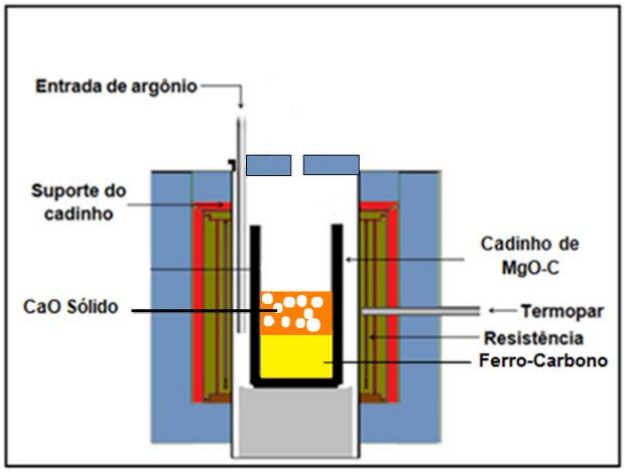
Alguns itens já foram discutidos no item 4.3, e em seguida, discutiremos as demais etapas separadamente.

### 4.4.1 Realização dos testes

Durante os testes preliminares foi averiguado que para se obter um melhor controle no volume de escória, de modo a se conseguir manter todas as partículas de cal interagindo com essa escória, o ideal seria a utilização de 100,0g de mistura total (mistura preparada + adição de cal), e assim foi realizado.

A obtenção da liga de Fe-C, já mencionada no item 4.1, se deu pela adição de 2,8% de grafite puro em aproximadamente 950,0g de aço, com a finalidade de se obter uma liga de Fe-C com ponto de fusão abaixo de 1300°C. A fusão ocorreu um forno elétrico de resistência, conforme esquematizado na Figura 25.

**Figura 25** - Desenho esquemático do forno para realização dos testes experimentais.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Após total incorporação do C ao banho metálico, o mesmo foi transferido para um forno de resistência e mantido em atmosfera inerte para realização dos testes. A temperatura do banho metálico foi medida e aferida com o auxílio de um termopar posicionado no interior do metal. Após atingir e estabilizar a temperatura em 1400ºC, a amostra de mistura preparada, de aproximadamente 65,0g, foi adicionada no cadinho, (nas misturas com maior concentração de FeO essa quantidade foi de 70,0g).

Após 2 minutos de espera para a formação da camada de escória e homogeneização da temperatura, foi adicionada a cal, com uma massa constante e igual de 35,0g em cada teste.

Após a adição da cal, amostras de escória foram retiradas no intervalo de tempo de 5 minutos com o auxílio de uma colher de aço inox, e posteriormente resfriada em $N_2$ líquido, para serem analisadas posteriormente em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A Tabela 19 mostra as etapas que foram desenvolvidas durante o procedimento experimental.

**Tabela 19** - Etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental.

| Tempo (min) | Procedimentos experimentais |
|---|---|
| - | Aferição da temperatura |
| 0,0 | Adição da mistura preparada |
| 2,0 | Adição do CaO |
| 7,0 | Retirada de escória |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Após o término de retirada das amostras de escória e concluído o experimento, o cadinho foi retirado e trocado por um cadinho novo, para a realização do experimento seguinte. Este procedimento foi realizado com todos os testes com cada uma das amostras relatadas no item 4.2. A Tabela 20 traz o resumo das condições dos experimentos feitos.

**Tabela 20** - Condições dos experimentos feitos.

| | Mistura | Amostragem (min) | Peso de mistura (g) | Peso de cal adicionada (g) | Condição da cal usada |
|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |
| | **DC2- I** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |
| | **DC3- I** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 5,00 | 70,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |
| | **DC5- I** | 5,00 | 70,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |
| | **DC6- I** | 5,00 | 70,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |
| **Tipo CC** | **DC1- I** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **DC7** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 1200ºC por 1h |
| | **DC8** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 1200ºC por 3h |
| | **DC11** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 60%CC, 950ºC por 3h |
| **%CC** | **DC12** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 80%CC, 950ºC por 3h |
| | **DC1- I** | 5,00 | 65,00 | 35,00 | 100%CC, 950ºC por 3h |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

### 4.4.2 Preparação das misturas finais após teste – Cálculo de cal dissolvida

A preparação das misturas finais após realização dos testes, foi realizada de modo a se separar a cal não reagida e que não tivesse cal não dissolvida encapsulada por escória e partículas de cal não separadas, para não mascarar o resultado de dissolução. Para isso, as amostras de escória retiradas foram trituradas, hidratadas (deixadas expostas a umidade ambiente). Foi necessário cerca de uma semana para hidratar a cal não dissolvida.

Em seguida foi feita uma separação com peneira utilizando duas malhas, primeiro de 0,5mm e depois 0,075mm, e após o peneiramento, foi realizada a separação magnética. Assim, a cal hidratada foi pesada e posteriormente levada ao forno para a conversão para CaO (sua massa também pesada) para as análises iniciais de cal não dissolvida e dissolvida.

Depois de separada, foi pesada e realizando a subtração com a quantidade de cal inicial fixa para todos os experimentos calculou a massa de cal dissolvida no processo, conforme Equação 23.

$$Cal\ dissolvida = cal\ inicial - cal\ não\ dissolvida \quad (23)$$

Onde: Cal inicial = massa de cal adicionada no início do processo dissolução (g); Cal não dissolvida = massa de cal não dissolvida na escória no processo dissolução(g); Cal dissolvida = massa de cal dissolvida na escória no processo dissolução (g).

### 4.4.3 Cálculo da velocidade de dissolução da cal e coeficiente de transferência de massa

Quando se tem os dados do percentual de cal que se dissolveu pelo tempo em segundos em cada um dos experimentos, a velocidade de dissolução da cal pode ser calculada, obtendo-se como resultado uma velocidade (percentual) de cal dissolvida/segundos.

Logo, a taxa de dissolução do CaO é calculado conforme estudo divulgado pelos autores Hamano *et. al.* (2004), onde calcula-se primeiramente o raio final da partícula de cal após dissolução, a partir do percentual de massa dissolvida e os raios iniciais já conhecidos de 4,5mm (partículas de 9,0mm), conforme apresentado na Equação 24.

$$\%Cal\ Dissolvida = \frac{Rf}{Ri} \tag{24}$$

Onde: $R_f$ corresponde o raio final da partícula de cal (mm); $R_i$ corresponde o raio inicial da partícula de cal (mm). Com base na Equação 25, calculou-se a velocidade de dissolução da partícula de cal de cada experimento, dividindo a diferença entre raio final e o raio inicial ($\Delta_{raio\ dissolvido}$) pelo tempo do processo de dissolução da partícula de cal em cada escória (segundos).

$$V = \frac{\Delta\ raio\ dissolvido}{tempo} \tag{25}$$

Onde: V é a velocidade de dissolução da partícula de cal (m/s); $\Delta_{raio\ dissolvido}$ é a diferença entre o raio final e o raio inicial (m); Tempo é tempo do processo de dissolução da partícula de cal em cada escória (seg).

Além da velocidade de dissolução, foi calculado também o coeficiente de transferência de massa (*k)* utilizando a Equação 18, citada por Matsushima *et. al.* (1976), e já mencionada neste trabalho, e as propriedades das escórias encontrados pelo FactSage (conforme discutido nos itens 4.2.2 e 4.2.3), densidade da escória (discutido no item

4.3.3) e densidade da partícula, usando o valor de 3,08 g/cm³, referenciado por Hamano *et. al.* (2004).

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{\mathrm{k}.\ \rho_s}{\rho_{CaO}.100}.\Delta(\%CaO) \quad (18)$$

Onde: *k* é o coeficiente de transferência de massa (m/s); Δ(%CaO) é a diferença da concentração de CaO entre o valor inicial e a saturação; $\rho_s$ é densidade da escória (kg/m$^3$); $\rho_{CaO}$ é a densidade partícula de cal (kg/m$^3$).

### 4.4.4 Análise Morfológica das cales

A fim de verificar os aspectos morfológicos das cales usadas nos experimentos, foram realizadas imagens das amostras de cal através de um microscópio de varredura (MEV). As imagens foram realizadas sem qualquer preparação utilizando um MEV modelo EVO MA10 da marca Zeiss® pertencente ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM) do IFES, com modo de observação por elétrons retroespelhados (BSE), com potencial de aceleração de 25Kv.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados experimentais e termodinâmicos foram divididos nas seguintes etapas:

- Determinação das propriedades das escórias;
- Resultados dos testes experimentais;
- Influência das propriedades das misturas inicias (antes da adição de CaO) na velocidade de dissolução da cal;
- Influência das propriedades das misturas (antes e após adição de CaO) com 5,0g de FeO a mais com a velocidade de dissolução da cal;

- Influência das propriedades das misturas finais (depois da adição de CaO) na velocidade de dissolução da cal;
- Influência das propriedades da cal na velocidade da sua dissolução.

## 5.1 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MISTURAS/ESCÓRIAS

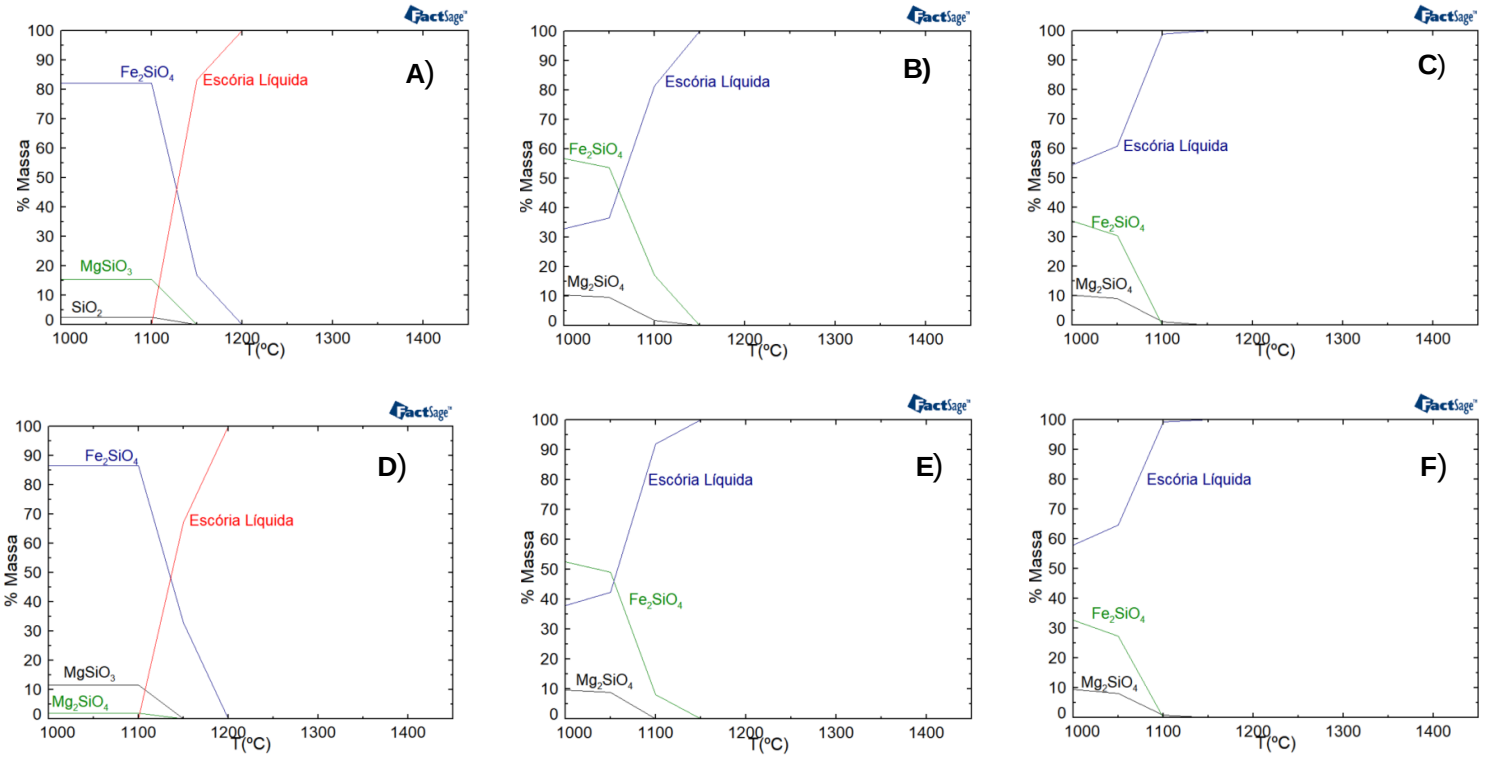
Faz parte dos estudos deste trabalho a determinação das propriedades das misturas envolvidas como forma de avaliar a influência de cada uma delas na dissolução da cal. Foi utilizado o Software FactSage 7.2, para as propriedades: atividades do CaO, fração de líquido e sólidos, percentual de cal de saturação e viscosidade (sendo que o modelo de Einstein Roscoe para cálculo de viscosidade efetiva foi aplicado para os casos em que a cal não se apresenta 100% dissolvida, tendo uma fração sólida presente no interior da escória líquida), e a Equação 21 para a densidade. A Tabela 21 mostra as propriedades determinadas para as misturas iniciais. A Figura 26 mostra as fases presentes nas misturas iniciais em função da temperatura (1400ºC).

**Tabela 21** - Propriedades das misturas iniciais.

| Misturas Iniciais | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | % Liq* | %Sól** | Densidade ($g/cm^3$) | Viscosidade (poise) | %$CaO_{Sat}$ | %$MgO_{Sat}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- I** | 0,00 | 35,91 | 57,94 | 6,15 | 100,00 | 0,00 | 3,25 | 0,601 | 54,54 | 33,40 |
| **DC2- I** | 0,00 | 21,54 | 72,31 | 6,15 | 100,00 | 0,00 | 3,37 | 0,371 | 45,83 | 22,67 |
| **DC3- I** | 0,00 | 15,38 | 78,46 | 6,15 | 100,00 | 0,00 | 3,43 | 0,308 | 41,02 | 16,95 |
| **DC4- I** | 0,00 | 33,20 | 60,94 | 5,71 | 100,00 | 0,00 | 3,26 | 0,538 | 53,33 | 31,54 |
| **DC5- I** | 0,00 | 20,00 | 74,29 | 5,71 | 100,00 | 0,00 | 3,41 | 0,343 | 44,88 | 21,23 |
| **DC6- I** | 0,00 | 14,29 | 80,00 | 5,71 | 100,00 | 0,00 | 3,44 | 0,290 | 41,66 | 16,09 |

**% Liq. = percentual líquido*
***% Sól. = percentual sólido*
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 26** - Variação das fases presentes na escória em função da temperatura: a) Mistura DC1-I, b) Mistura DC2-I, c) Mistura DC3-I, d) Mistura DC4-I, e) Mistura DC5-I, e; f) Mistura DC6-I.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode-se perceber pela Tabela 21 que inicialmente, quando a escória ainda não possui adições de cal, as propriedades viscosidade, percentual de cal de saturação e percentual de MgO de saturação são inversamente proporcionais a densidade. Com o aumento da concentração de FeO da escória, e comparando as escórias correspondentes, pode-se perceber que a densidade segue aumentando sutilmente, enquanto as demais propriedades seguem diminuindo. Nota-se pela figura que nessas misturas iniciais não há fases sólidas presente a essa temperatura.

A Tabela 22 mostra as propriedades determinadas para as misturas finais teóricas, ou seja, após a adição de CaO e supondo 100% de dissolução da cal, considerando uma temperatura de 1400ºC, e que a escória está líquida nessa temperatura.

**Tabela 22** - Propriedades das misturas finais teóricas.

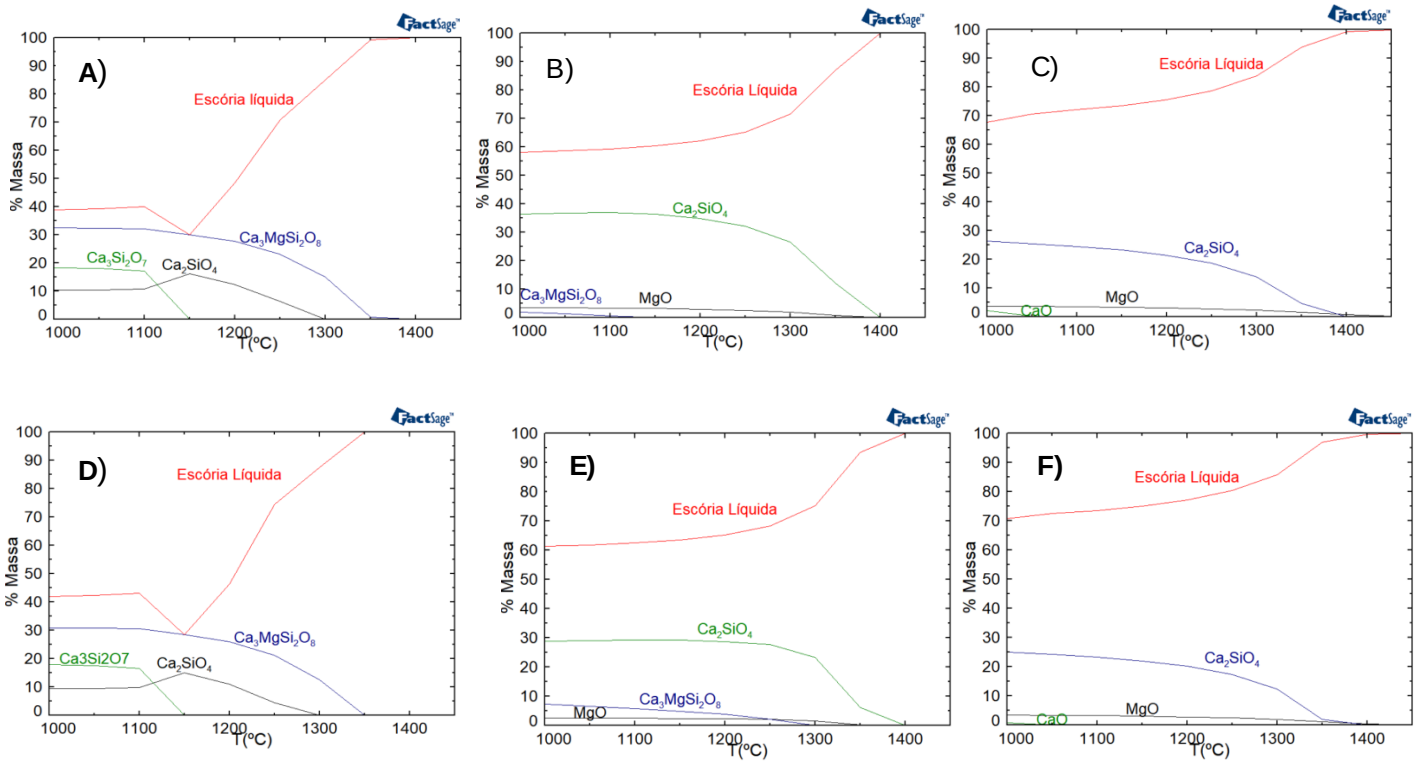
| Misturas Finais | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | % Liq | %Sól | Densidade ($g/cm^3$) | Viscosidade (poise) | %$CaO_{Sat}$ | aCaO | %$MgO_{Sat}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- $F_t$** | 35,00 | 23,34 | 37,66 | 4,00 | 100,00 | 0,00 | 3,41 | 0,601 | 54,54 | 0,08 | 8,70 |
| **DC2- $F_t$** | 35,00 | 14,00 | 47,00 | 4,00 | 100,00 | 0,00 | 3,60 | 0,371 | 45,83 | 0,29 | 4,24 |
| **DC3- $F_t$** | 35,00 | 10,00 | 51,00 | 4,00 | 99,18 | 0,82 | 3,67 | 0,314 | 41,02 | 0,45 | 3,21 |
| **DC4- $F_t$** | 33,33 | 22,23 | 40,63 | 3,81 | 100,00 | 0,00 | 3,47 | 0,538 | 53,33 | 0,08 | 8,53 |
| **DC5- $F_t$** | 33,33 | 13,33 | 49,52 | 3,81 | 99,99 | 0,01 | 3,64 | 0,343 | 44,88 | 0,26 | 4,43 |
| **DC6- $F_t$** | 33,33 | 9,52 | 53,33 | 3,81 | 99,55 | 0,45 | 3,71 | 0,293 | 41,66 | 0,40 | 3,39 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode-se perceber que ao final do experimento, considerando que a cal se dissolveu totalmente, as propriedades viscosidade, percentual de cal de saturação e percentual de MgO de saturação são inversamente proporcionais a densidade, que ao aumentar, diminui as demais, exceto a atividade da cal, que aumenta a cada aumento da densidade. Com o aumento da concentração de FeO da escória, e comparando as escórias correspondentes, pode-se perceber que a densidade segue aumentando enquanto as demais propriedades seguem diminuindo, sendo que a atividade da cal, se mantem quase inalterada.

A Figura 27 mostra as fases presentes nas misturas finais teóricas em função da temperatura (que no caso, é de 1400ºC).

**Figura 27** - Variação das fases presentes na escória em função da temperatura: a) Mistura DC1-$F_t$, b) Mistura DC2- $F_t$, c) Mistura DC3- $F_t$, d) Mistura DC4- $F_t$, e) Mistura DC5- $F_t$, e; f) Mistura DC6- $F_t$.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se pela figura que nessas misturas finais teóricas, assim como nas iniciais, praticamente não se verifica fases sólidas presentes, exatamente por conta da consideração dos 100% de dissolução.

A Tabela 23 mostra as propriedades determinadas para as misturas finais reais, ou seja, após a adição de CaO ao fim dos 5 minutos de experimento a 1400ºC.

**Tabela 23** - Propriedades das misturas finais reais.

| Misturas Finais reais (após 5 min) | %CaO | $\%SiO_2$ | %FeO | %MgO | % Liq | %Sól | Densidade ($g/cm^3$) | Viscosidade (poise) | Δ%(CaO) | aCaO | $\%MgO_{Sat}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- $F_{real}$** | 27,98 | 25,86 | 41,73 | 4,43 | 100,00 | 0,00 | 3,48 | 0,60 | 54,54 | 0,03 | 12,77 |
| **DC2- $F_{real}$** | 23,30 | 16,52 | 55,56 | 4,72 | 100,00 | 0,00 | 3,75 | 0,34 | 45,83 | 0,07 | 8,80 |
| **DC3- $F_{real}$** | 21,75 | 12,04 | 61,40 | 4,82 | 100,00 | 0,00 | 3,87 | 0,13 | 41,02 | 0,10 | 6,84 |

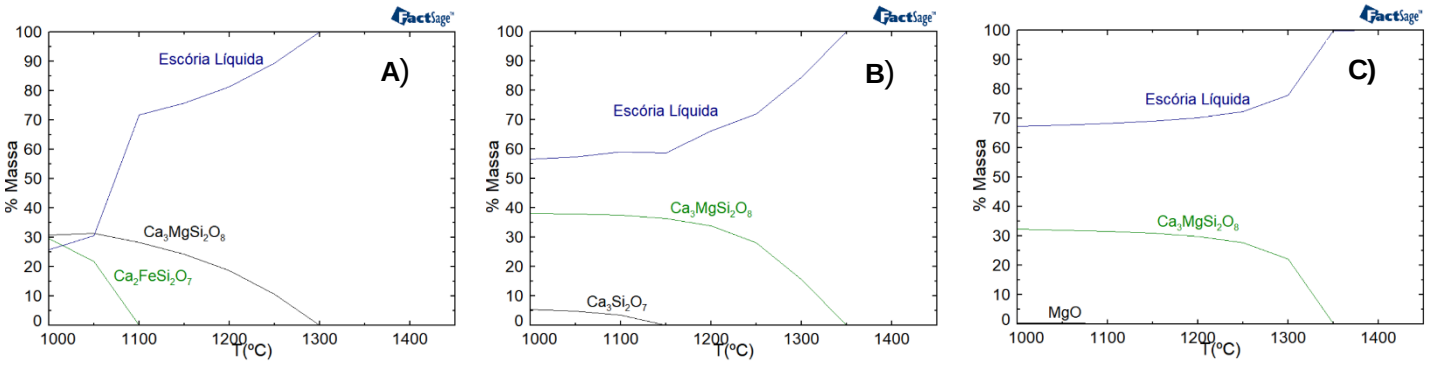
| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC4- $F_{real}$** | 28,58 | 23,81 | 43,53 | 4,08 | 100,00 | 0,00 | 3,52 | 0,54 | 53,33 | 0,04 | 11,20 |
| **DC5- $F_{real}$** | 25,63 | 14,87 | 55,25 | 4,25 | 100,00 | 0,00 | 3,75 | 0,34 | 44,88 | 0,10 | 7,15 |
| **DC6- $F_{real}$** | 23,90 | 10,87 | 60,88 | 4,35 | 100,00 | 0,00 | 3,86 | 0,29 | 41,66 | 0,14 | 5,73 |

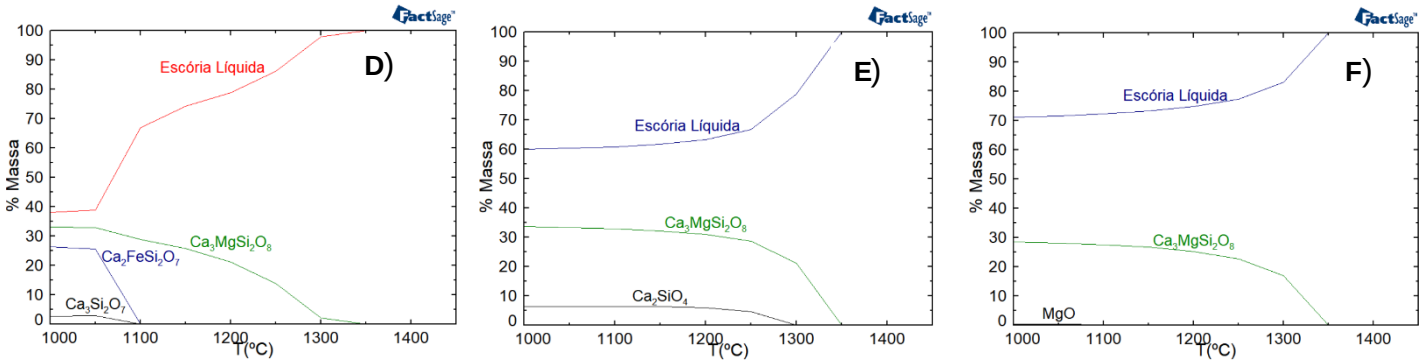
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode-se perceber que ao final do experimento as propriedades viscosidade, percentual de cal de saturação e percentual de MgO de saturação são inversamente proporcionais a densidade e a atividade da cal, que aumentam, enquanto diminuem as demais. O aumento da atividade da cal nessa situação reduz o percentual de cal de saturação e consequentemente o percentual de MgO de saturação também cai. Com o aumento da concentração de FeO da escória, e comparando as escórias correspondentes, pode-se perceber que a densidade praticamente não se altera, enquanto as demais propriedades seguem diminuindo, exceto a atividade da cal, que aumenta.

A Figura 28 mostra as fases presentes nas misturas finais reais em função da temperatura (que no caso, é de 1400ºC).

**Figura 28** - Variação das fases presentes na escória em função da temperatura: a) Mistura DC1-$F_{real}$, b) Mistura DC2- $F_{real}$, c) Mistura DC3-$F_{real}$, d) Mistura DC4- $F_{real}$, e) Mistura DC5- $F_{real}$, e; f) Mistura DC6- $F_{real}$.






Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se pela figura que nas misturas finais reais não se encontram fases sólidas, visto que não houve 100% de dissolução da cal, se assemelhando muito as simulações encontradas para as misturas finais teóricas. Essas correlações entre as propriedades e suas influências na velocidade de dissolução da cal, serão discutas separadamente nos itens seguintes.

### 5.1.1 Concentrações de MgO das misturas

No presente trabalho foi usada a mesma massa de MgO (4,0g) em todas as misturas iniciais, para que não houvesse influencia desta concentração na dissolução. A Tabela 24 mostra as concentrações de MgO e seus respectivos teores de MgO de saturação, determinado pelo FactSage nas diferentes situações das misturas estudadas (mistura inicial, mistura final teórica e mistura final real).

**Tabela 24** – Composição química e respectivas atividades e concentrações de MgO de saturação das misturas usadas neste trabalho.

| | Mistura | %CaO | %MgO | %$SiO_2$ | %FeO | Fech. (%) | %FeO/%$SiO_2$ | %CaO/%FeO | %$MgO_{Sat}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 0,00 | 6,15 | 35,91 | 57,94 | 100,00 | 1,61 | 0,00 | 33,40 |
| | **DC2- I** | 0,00 | 6,15 | 21,54 | 72,31 | 100,00 | 3,36 | 0,00 | 22,67 |
| | **DC3- I** | 0,00 | 6,15 | 15,38 | 78,46 | 99,99 | 5,10 | 0,00 | 16,95 |
| **Misturas INICIAIS+ % FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 0,00 | 5,71 | 33,20 | 60,94 | 99,85 | 1,84 | 0,00 | 31,54 |
| | **DC5- I** | 0,00 | 5,71 | 20,00 | 74,29 | 100,00 | 3,71 | 0,00 | 21,23 |
| | **DC6- I** | 0,00 | 5,71 | 14,29 | 80,00 | 100,00 | 5,60 | 0,00 | 16,09 |
| **Misturas FINAIS TEÓRICAS** | **DC1- $F_t$** | 35,00 | 4,00 | 23,34 | 37,66 | 100,00 | 1,61 | 0,93 | 8,70 |
| | **DC2- $F_t$** | 35,00 | 4,00 | 14,00 | 47,00 | 100,00 | 3,36 | 0,74 | 4,24 |
| | **DC3- $F_t$** | 35,00 | 4,00 | 10,00 | 51,00 | 100,00 | 5,10 | 0,69 | 3,21 |
| **Misturas FINAIS TEÓRICAS + % FeO** | **DC4- $F_t$** | 33,33 | 3,81 | 22,23 | 40,63 | 100,00 | 1,83 | 0,82 | 8,53 |
| | **DC5- $F_t$** | 33,33 | 3,81 | 13,33 | 49,52 | 99,99 | 3,71 | 0,67 | 4,43 |
| | **DC6- $F_t$** | 33,33 | 3,81 | 9,52 | 53,33 | 99,99 | 5,60 | 0,62 | 3,39 |
| **Misturas FINAIS REAIS** | **DC1- $F_{real}$** | 27,98 | 4,43 | 25,86 | 41,73 | 100,00 | 1,61 | 0,67 | 12,77 |
| | **DC2- $F_{real}$** | 23,30 | 4,72 | 16,52 | 55,56 | 100,10 | 3,36 | 0,42 | 8,80 |
| | **DC3- $F_{real}$** | 21,75 | 4,82 | 12,04 | 61,4 | 100,01 | 5,10 | 0,35 | 6,84 |
| **Misturas FINAIS REAIS + % FeO** | **DC4- $F_{real}$** | 28,58 | 4,08 | 23,81 | 43,53 | 100,00 | 1,83 | 0,66 | 11,20 |
| | **DC5- $F_{real}$** | 25,63 | 4,25 | 14,87 | 55,25 | 100,00 | 3,72 | 0,46 | 7,15 |
| | **DC6- $F_{real}$** | 23,90 | 4,35 | 10,87 | 60,88 | 100,00 | 5,60 | 0,39 | 5,73 |

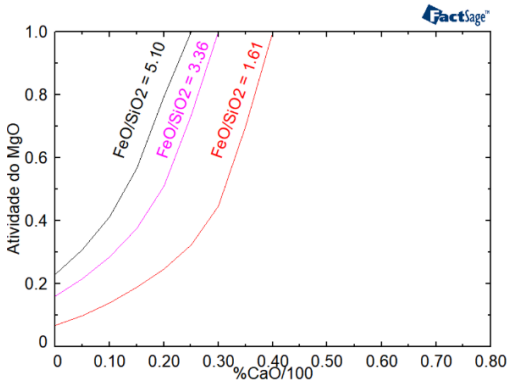
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Como pode-se notar pela Tabela 24, só existe saturação em MgO nas escórias DC3 e DC6 considerando a total dissolução do CaO. Nota-se também que o teor de saturação de MgO nas misturas iniciais é maior que na finais reais (que é maior que nas finais teóricas – 100% de dissolução de CaO), devido ao aumento na concentração de CaO nestas misturas. Nota-se também que à medida que aumenta a relação %FeO/%$SiO_2$ e a porcentagem de CaO na escória diminui, o teor de MgO de saturação diminui.

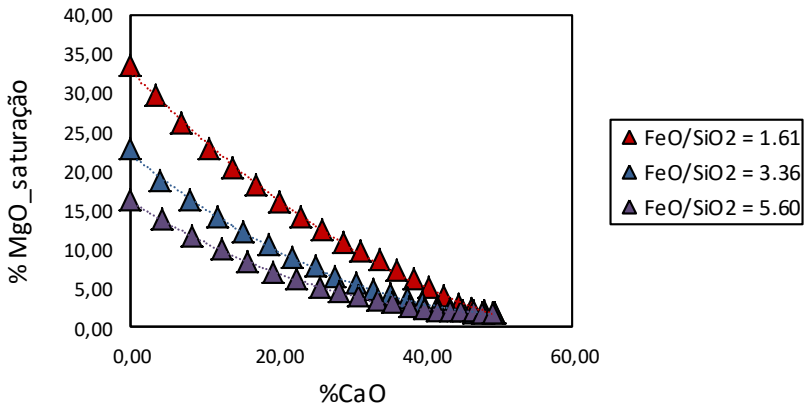
A Figura 29 mostra que um aumento na concentração de CaO e na relação %FeO/$SiO_2$ na escória, causam um aumento na atividade do MgO e consequente diminuição no seu teor de saturação.

**Figura 29** - Influência do %CaO na: a) atividade do MgO, e b) na %MgO de Saturação, nas diferentes relações %FeO/%$SiO_2$.

A)




B)

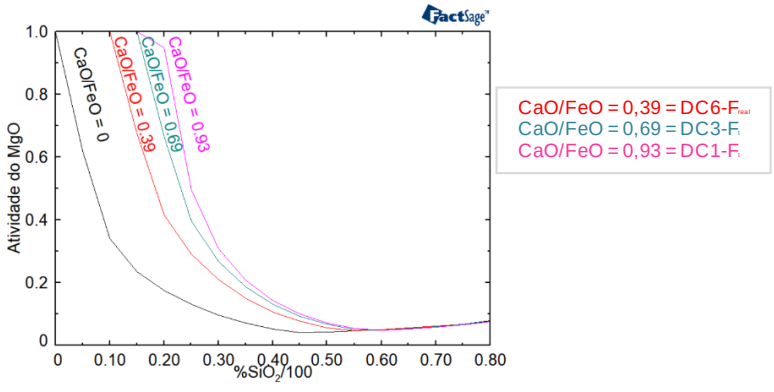



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

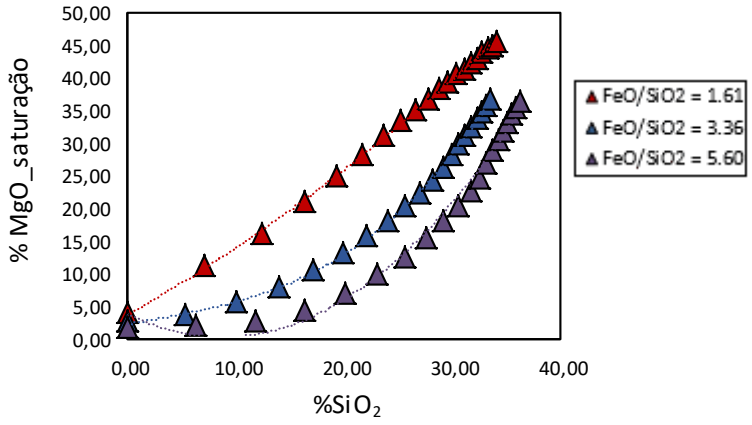
Já a Figura 30 mostra a influência da concentração de $SiO_2$ na atividade e teor de saturação do MgO.

**Figura 30** - Influência do %$SiO_2$ na: a) atividade do MgO em diferentes relações CaO/FeO, e b) na %MgO de Saturação, nas diferentes relações %FeO/%$SiO_2$.

A)




B)




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se que um aumento na %$SiO_2$ causa uma diminuição na atividade do MgO e consequente aumento no seu teor de saturação. Portanto sobre o ponto de vista da

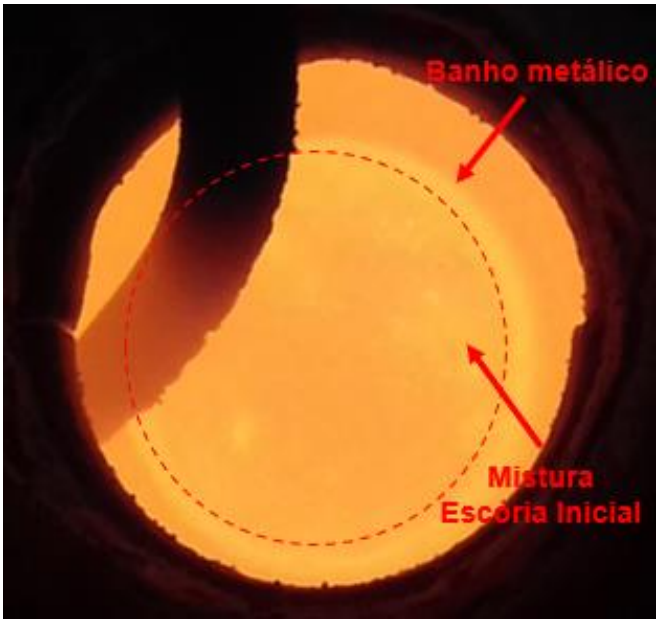
quantidade de MgO necessária para saturar a escória, é mais interessante ter uma escória com menores concentrações de $SiO_2$ e maiores concentrações de CaO.

## 5.2 RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS

Conforme descrito no item 4.4.1, foram adicionadas 2,8% de grafite puro em aproximadamente 950,0g de aço e após total incorporação do C ao banho metálico, o mesmo foi transferido para um forno de resistência.

Após atingir e estabilizar a temperatura em 1400ºC, a amostra de mistura preparada, de aproximadamente 65,0g, foi adicionada no cadinho, (nas misturas com maior concentração de FeO essa quantidade foi de 70,0g), como pode ser vista na Figura 31.

**Figura 31** - Mistura inicial previamente preparada sendo adicionada ao Fe-C fundido (banho metálico).




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Após 2 minutos de espera para a formação da camada de escória e homogeneização da temperatura, foi adicionada a cal, com uma massa constante e igual de 35,0g em cada teste, que pode ser vista na Figura 32.

**Figura 32** - Imagem da escória após a adição das partículas de cal ao banho metálico (já contendo a mistura inicial) no tempo de: (A) 0seg., (B) 25seg., e (C) 50seg.

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Após a realização dos testes, as misturas finais foram devidamente preparadas e foi possível separar a massa de cal que não reagiu. A Tabela 25 mostra as massas de cal adicionadas, massa de cal que reagiu e dissolveu na escória, porcentagem de cal dissolvida e a relação $\%FeO/\%SiO_2$ de cada mistura.

Deve-se ressaltar que, como não houve 100% de dissolução da cal nas misturas, a discussão será apresentada considerando a relação $\%FeO/\%SiO_2$, uma vez que esta relação é constante para cada caso (não depende da %CaO dissolvida).

Para efeito de comparação com a relação mais utilizada, que é a basicidade (BAS), a Tabela 26 traz os valores correspondentes de BAS para as relações $\%FeO/\%SiO_2$ utilizadas neste trabalho.

**Tabela 25** - Massa de cal adicionada e reagida, porcentagem de cal reagida e relação %FeO/%$SiO_2$ dos experimentos.

| | Mistura | %FeO/%$SiO_2$ | Massa de cal adicionada (g) | Massa de cal dissolvida (g) | % de cal dissolvida |
|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 1,61 | 35,00 | 25,25 | 72,15 |
| | **DC2- I** | 3,36 | 35,00 | 19,74 | 56,41 |
| | **DC3- I** | 5,10 | 35,00 | 18,06 | 51,61 |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 1,84 | 35,00 | 28,01 | 80,02 |
| | **DC5- I** | 3,71 | 35,00 | 24,12 | 68,91 |
| | **DC6- I** | 5,60 | 35,00 | 21,98 | 62,81 |
| **Tipo CC** | **DC1- I** | 1,61 | 35,00 | 25,25 | 72,15 |
| | **DC7** | 1,61 | 35,00 | 25,46 | 72,76 |
| | **DC8** | 1,61 | 35,00 | 24,67 | 70,49 |
| **% CC** | **DC11** | 1,61 | 35,00 | 24,56 | 70,16 |
| | **DC12** | 1,61 | 35,00 | 31,29 | 89,40 |
| | **DC1- I** | 1,61 | 35,00 | 25,25 | 72,15 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Tabela 26** – Basicidade (BAS) correspondentes para as relações %FeO/%$SiO_2$ utilizadas neste trabalho.

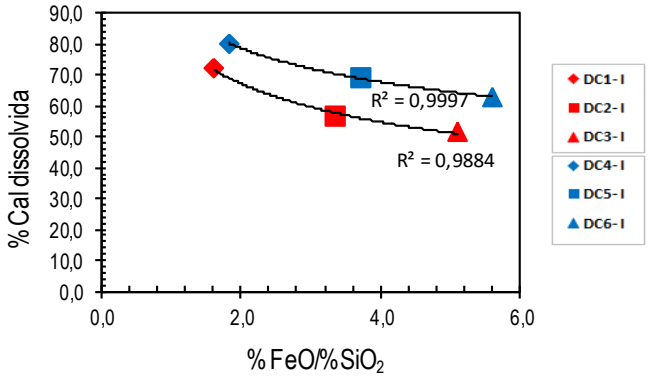
| | Misturas Iniciais | %FeO/%$SiO_2$ | BAS projetada |
|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 1,61 | 1,50 |
| | **DC2- I** | 3,36 | 2,50 |
| | **DC3- I** | 5,10 | 3,50 |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 1,84 | 1,50 |
| | **DC5- I** | 3,71 | 2,50 |
| | **DC6- I** | 5,60 | 3,50 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A Figura 33 abaixo correlaciona a relação %FeO/%$SiO_2$ com a porcentagem de cal dissolvida nas misturas iniciais. Pode-se perceber que as misturas que possuem maiores relações %FeO/%$SiO_2$ tendem a dissolver menos cal, entretanto, quando se

aumenta a concentração de FeO das misturas, que é o caso do segundo grupo de misturas, essa porcentagem de dissolução sobe em relação as misturas do primeiro grupo, mas segue o mesmo padrão anterior, ou seja, caindo a porcentagem de dissolução quando a relação %FeO/%$SiO_2$ sobe.

**Figura 33** - Correlação %FeO/%$SiO_2$ e porcentagem de cal dissolvida nas misturas iniciais.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A alteração do tipo de calcinação da cal utilizada no experimento, pouco alterou a porcentagem de dissolução, enquanto na mudança na concentração de calcinação da cal deixa claro há uma concentração de calcinação em que a cal se dissolve mais rapidamente. Todas essas observações serão discutidas separadamente nos próximos itens.

### 5.2.1 Influência das propriedades das misturas iniciais na velocidade de dissolução

O valor da velocidade de dissolução é obtido através da determinação da variação do raio com o tempo descrito na Metodologia (item 4.4.3) e é o mesmo valor que o que se obtém pela Equação 18.

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k.\ \rho_s}{\rho_{CaO}.100}.\Delta(\%CaO) \qquad (18)$$

Nesta equação, o termo ∆(%CaO) é a diferença da concentração de cal (entre o valor inicial e a saturação), representa a força matriz para difusão do CaO da partícula de cal sólida até o seio da escória liquida e quanto maior, maior será a velocidade de dissolução. Ou seja, como a reação de dissolução da cal é controlada pelo transporte de massa do CaO da cal sólida para o seio da escória líquida, e no presente trabalho não houve agitação do banho, este termo é o único parâmetro que causa a difusão do CaO. Já o termo $\rho_s$ é a densidade da escória (kg/m³). Este termo é maior à medida que a concentração de FeO aumenta, e quanto maior ele for, maior será a velocidade de dissolução. O FeO aumenta a velocidade pelos seguintes motivos:

- Aumenta a condutividade térmica da escória, o que facilita a dissolução de fases sólidas formada em torno da cal no momento de sua adição;
- Diminui a viscosidade da escória, o que aumenta a difusividade da cal de acordo com a Equação 19.

$$D \infty \frac{\mathrm{T}}{\mu} \tag{19}$$

Onde: $D$ corresponde a difusividade da partícula; T corresponde a temperatura do líquido (°C) e $\mu$ corresponde a viscosidade do líquido. Segundo Dogan *et. al.* (2009) uma diminuição na viscosidade da escória líquida gera um aumento na difusividade da partícula de cal na escória seguido de um aumento em *k*, sendo que esse valor de difusividade é usado para calcular a taxa de dissolução de cal da Equação 18.

Conforme visto, na Equação 18 existe um termo *k* que é o coeficiente de transferência de massa (m/s). Este coeficiente é função do termo ∆(%CaO) da viscosidade da escória e das fases sólidas formadas.

De acordo com Hamano *et. al.* (2004), como a reação de dissolução da cal é controlada pelo transporte de massa do CaO da cal sólida para o seio da escória líquida, a velocidade de dissolução da cal será influenciada pela combinação dos fatores ∆(%CaO), da viscosidade da escória e das fases sólidas formadas., uma vez que a

densidade da cal é constante e não há agitação. Portanto, a velocidade de dissolução da cal será analisada de acordo com estes parâmetros.

### 5.2.2 Influência da Relação %FeO/%$SiO_2$

As propriedades das misturas iniciais variaram, devido à variação na relação %FeO/%$SiO_2$. Portanto neste item será estudada a influência destas propriedades na velocidade de dissolução e o envolvimento da %FeO/%$SiO_2$ nelas. Para as misturas iniciais, a propriedades estudadas foram: densidade, viscosidade e o %CaO de Saturação, como característica da dissolução. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 27, juntamente com os valores de velocidades encontrados ao final dos experimentos.

**Tabela 27** - Propriedades das misturas iniciais e suas respectivas velocidades de dissolução da cal dos experimentos deste trabalho.

| | Misturas Iniciais | %FeO/%$SiO_2$ | Densidade (g/cm3) | Viscosidade (poise) | Δ(%CaO) | *k** | -dr/dt (m/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 1,61 | 3,25 | 0,601 | 54,54 | 0,018 | $5,2x10^{-6}$ |
| | **DC2- I** | 3,36 | 3,37 | 0,371 | 45,83 | 0,016 | $3,6x10^{-6}$ |
| | **DC3- I** | 5,10 | 3,43 | 0,308 | 41,02 | 0,016 | $3,2x10^{-6}$ |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 1,84 | 3,26 | 0,538 | 53,33 | 0,020 | $6,2x10^{-6}$ |
| | **DC5- I** | 3,71 | 3,41 | 0,343 | 44,88 | 0,020 | $4,8x10^{-6}$ |
| | **DC6- I** | 5,60 | 3,44 | 0,290 | 41,66 | 0,019 | $4,2x10^{-6}$ |

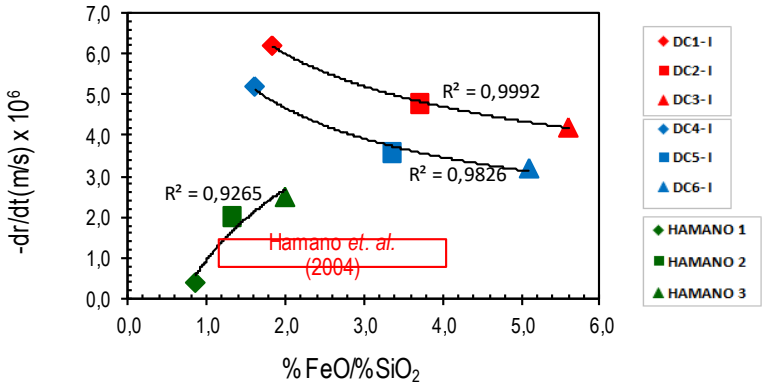
**k foi calculado com base na Equação 18 com os dados das escórias apresentados na Tabela 23 no item anterior.*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

É importante ressaltar que o termo %CaO de Saturação será chamado de Δ(%CaO) (diferença da concentração de CaO entre o valor inicial e a saturação). A influência da

relação %FeO/%$SiO_2$ das misturas iniciais na velocidade de dissolução da cal, é mostrada na Figura 34.

**Figura 3433** - Influência da relação %FeO/%$SiO_2$ das misturas iniciais na velocidade de dissolução da cal.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se pela Figura 34 que a velocidade de dissolução sempre diminui com o aumento da relação %FeO/%$SiO_2$ e estes resultados não estão de acordo com os encontrados por Hamano *et. al.* (2004), que mostraram que o aumento da concentração de FeO influencia no aumento da taxa de dissolução do cal. Isso ocorre por que a maior porcentagem de FeO é capaz de aumentar a densidade e reduzir a viscosidade da escória, e neste caso, um aumento na concentração de FeO na escória também causou uma diminuição na atividade do CaO, pois a concentração de $SiO_2$ foi constante, e consequentemente um aumento no $\Delta$(%CaO).

Também se nota na Figura 34 que as velocidades de dissolução encontradas por Hamano *et. al.* (2004) são menores do que as velocidades deste trabalho. Isso se deve, em especial, ao tamanho e peso de partícula de CaO utilizada no experimento, que no caso de Hamano *et. al.* (2004) foi uma partícula única, em formato de barra com 10mm de diâmetro, 30mm de altura e densidade aparente de 3,08g/$cm^3$, o que leva a um peso de aproximadamente 7,3g. Nesse caso, a dissolução ocorreu de forma mais veloz, quando se compara ao as 35,0g utilizadas neste trabalho.

Também no caso do presente trabalho, um aumento na relação %FeO/%$SiO_2$, foi acompanhado de uma diminuição da concentração de $SiO_2$ causando um aumento na

atividade do CaO e consequentemente uma redução no ∆(%CaO), que teve valores aproximados aos valores referenciados por Hamano *et. al.* (2004). Como foi dito anteriormente o termo ∆(%CaO) é a "*drive-force*" (força motriz) da difusão do CaO da cal sólida na escória liquida, e, portanto, sua diminuição reduz a velocidade de dissolução do CaO de acordo com a Equação 18, ao contrário do que ocorreu nos estudos de Hamano *et. al.* (2004). Nos seus experimentos, Hamano *et. al.* (2004) usaram a equação de velocidade conforme Equação 26:

$$\frac{-dr}{dt} = \frac{k.\ \rho_s}{\rho_{CaO}} . \frac{\Delta(\mathbf{mol\ \%CaO})}{\mathbf{100}} \qquad (26)$$

Neste caso, e conforme Tabela 28, %CaO é o mesmo que NCaO, %CaO Saturação é o termo $NCaO_{Sat}$, ∆(%CaO) se torna o ∆(mol%CaO)/100 (que nada mais é que $NCaO_{Sat}$ – NCaO), e $\rho_\beta$ é a Densidade. O termo $NCaO_{Sat}$ diminui conforme aumenta relação %FeO/%$SiO_2$. Isto ocorreu porque as escórias Hamano *et. al.* (2004) já possuem CaO na escória inicial e a %CaO diminui com o aumento do %FeO.

**Tabela 28** - Propriedades das escórias utilizados por Hamano *et. al.* (2004).

| %FeO/%$SiO_2$ | % mol FeO | % mol CaO | %mol $SiO_2$ | Viscosidade (poise) | $a_{CaO}$ | $\rho_\beta$ | N $CaO_{Sat}$ | N CaO | [∆(mol%CaO)/ 100]** | $\rho\beta$ x [∆(mol%CaO)/ 100] | -dr/dt (m/s) | *k** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,86 | 30 | 35 | 35 | 1,68 | 0,02 | 3,22 | 0,59 | 0,35 | 0,242 | 0,78 | $0,4x10^{-6}$ | $1,0x10^{-5}$ |
| 1,33 | 40 | 30 | 30 | 0,95 | 0,02 | 3,42 | 0,55 | 0,30 | 0,246 | 0,84 | $2,0x10^{-6}$ | $3,9x10^{-5}$ |
| 2,00 | 50 | 25 | 25 | 0,56 | 0,02 | 3,62 | 0,50 | 0,25 | 0,249 | 0,90 | $2,5x10^{-6}$ | $5,0x10^{-5}$ |

**k foi calculado com base nos dados disponíveis no trabalho de Hamano et. al. (2004).*

***[∆(mol%CaO)/100] = $NCaO_{Sat}$- NCaO.*

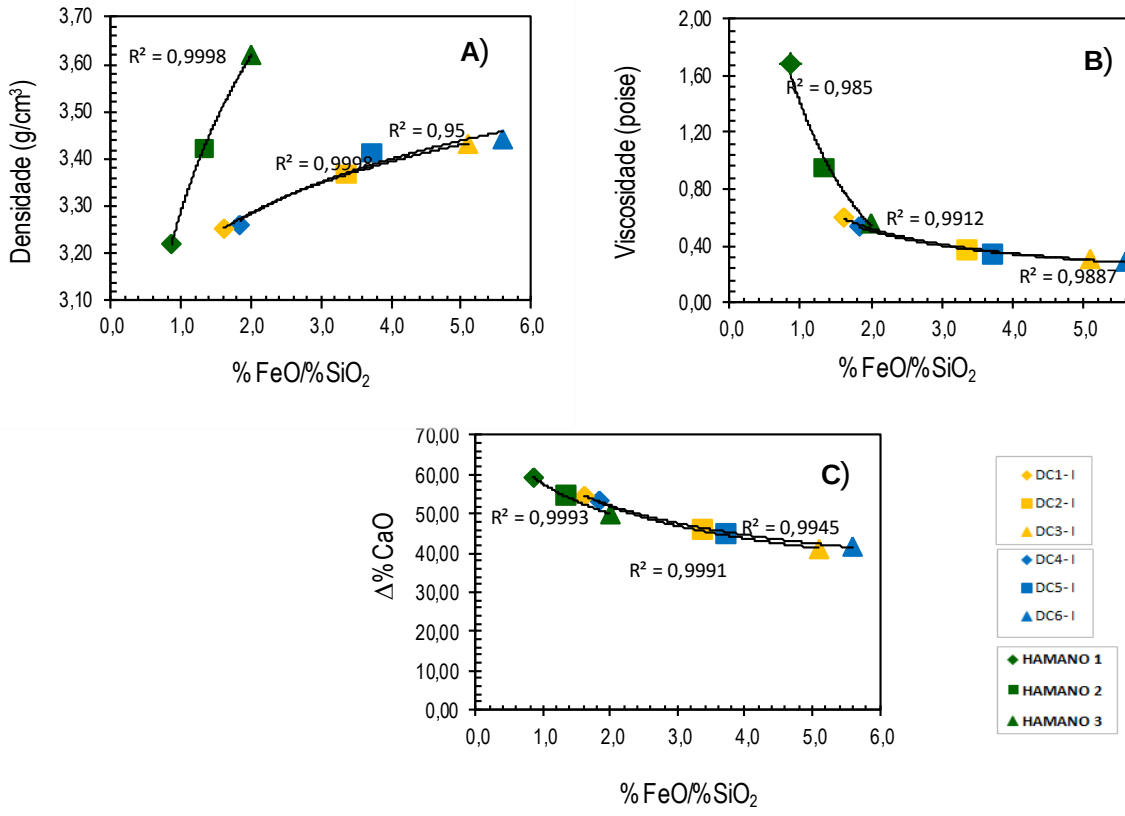
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode-se observar na Tabela 28 que um aumento na relação também %FeO/%$SiO_2$ causou uma diminuição no $NCaO_{Sat}$. Porém, como o termo NCaO na escória também diminuiu, o termo $NCaO_{Sat}$-NCaO (que corresponde na

Equação 26 ao termo [Δ(mol%CaO)/100]) aumentou. Como dito anteriormente, o termo $NCaO_{Sat}$-NCaO é a força motriz para a difusão do CaO na escória. Portanto um maior valor do $NCaO_{Sat}$-NCaO gera uma maior velocidade e maior *k*. Além disso, no caso de Hamano *et. al.* (2004), a densidade das escórias teve um aumento maior com o aumento da relação $\%FeO/\%SiO_2$. Uma análise das demais propriedades da escória inicial pode ajudar a esclarecer melhor esta questão.

Uma avaliação conjunta das Figuras 35a, 35b e 35c, e das figuras 36a, 36b, 36c, ajudam a explicar os comportamentos descritos. A Figura 35 mostra a influência da relação $\%FeO/\%SiO_2$ na densidade, viscosidade e Δ(%CaO) das misturas iniciais deste trabalho.

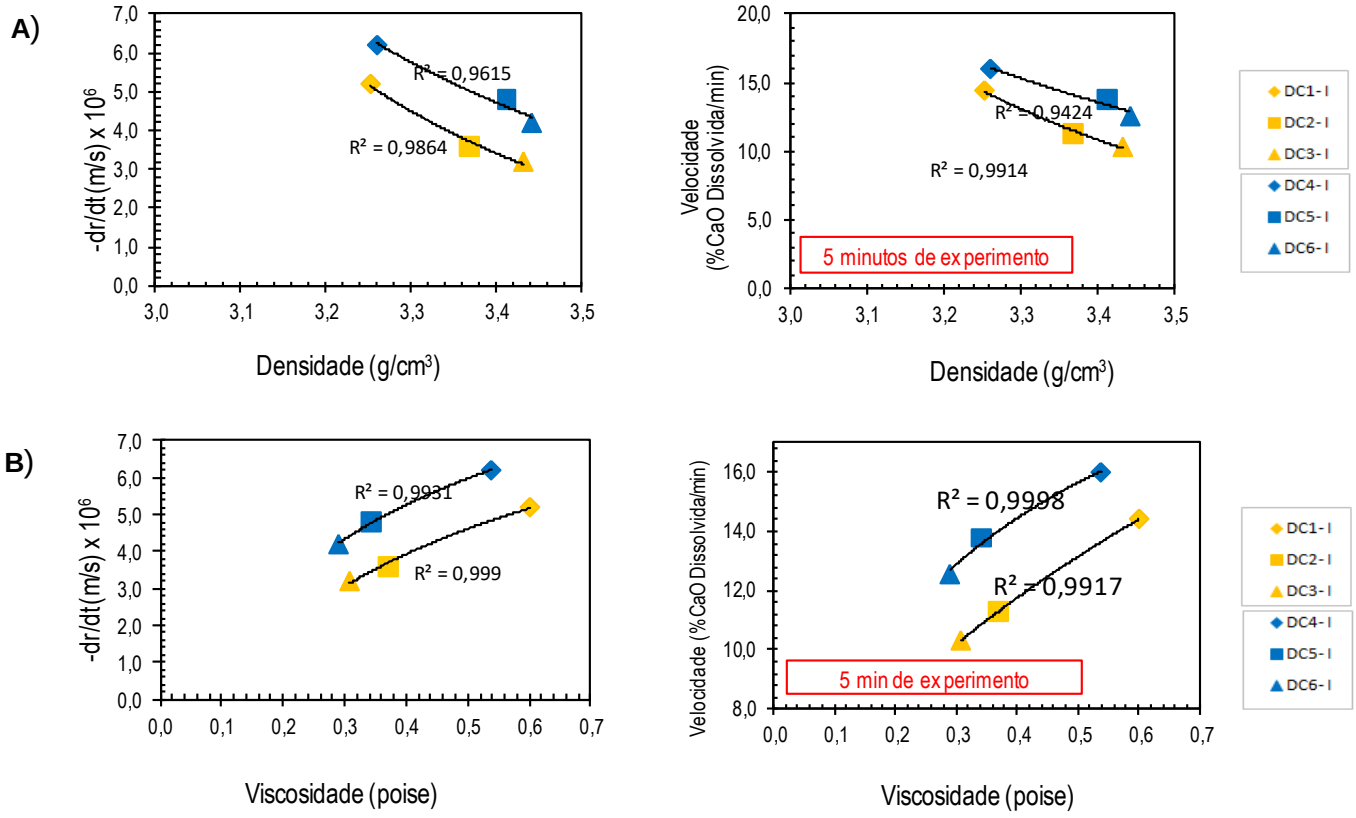
**Figura 35 -** Influência da relação %FeO/%SiO2 na: a) densidade, b) viscosidade e c) Δ(%CaO) das misturas iniciais.



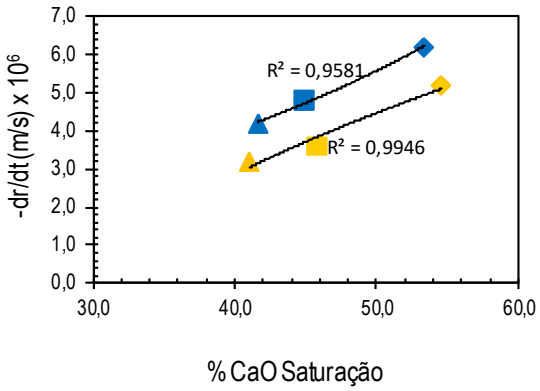

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

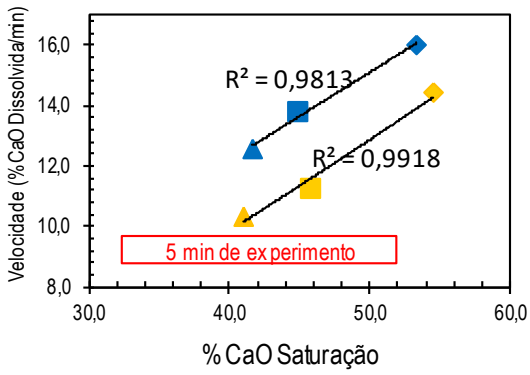
Nota-se nas Figuras 35a e 35b que as densidades e as viscosidades obtidas nos experimentos de Hamano *et. al.* (2004) são, em média, mais altos que os valores obtidos no presente estudo. Isso se deve, em especial, a maior concentração de FeO nas misturas deste trabalho (entre 57% e 80% de FeO nas misturas iniciais, contra uma média de 40% de FeO nas amostras de Hamano *et. al.* (2004)).

**Figura 36** - Influência: a) da densidade, b) da viscosidade, e c) do Δ(%CaO) das misturas iniciais nas velocidades de dissolução da cal.



c)




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As figuras mostram que o aumento na viscosidade e no Δ(%CaO) e uma diminuição na densidade foram acompanhados de um aumento na velocidade de dissolução da cal. Estes resultados, a princípio, não estão de acordo com os resultados obtidos por Hamano *et. al.* (2004) e nem com a Equação 18, pois era de se esperar que uma diminuição na viscosidade e aumento na densidade e no Δ(%CaO) fossem acompanhados de um aumento na velocidade. Porém o comportamento esperado ocorreu somente para o caso do aumento do Δ(%CaO). Nota-se que um maior Δ(%CaO) resultou em um aumento de velocidade.

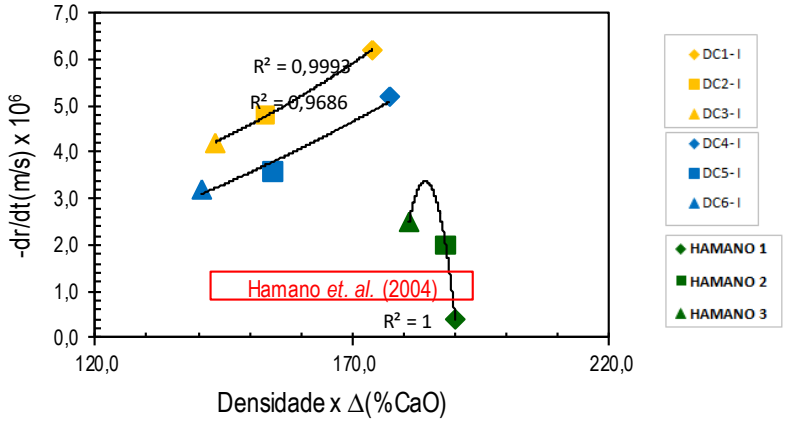
Isto ocorreu por que a diminuição do termo Δ(%CaO), causado pelo aumento da relação $\%FeO/\%SiO_2$, no presente trabalho, teve um peso maior na velocidade de dissolução que a diminuição da viscosidade e aumento da densidade da escória. Pois o mesmo aumento na relação $\%FeO/\%SiO_2$ causou uma diminuição maior na Δ(%CaO) do que um aumento da densidade. Isto fez com que o produto Densidade x Δ(%CaO) diminuísse, diminuindo assim a velocidade de dissolução. Este fato pode ser comprovado pela Tabela 29 e na Figura 37 e 38 que mostram os valores de Densidade x Δ(%CaO) e suas correlações com a velocidade, e com a relação $\%FeO/\%SiO_2$.

**Tabela 29** - Densidade x Δ(%CaO) e suas correlações com a velocidade nas misturas iniciais.

| | Misturas Iniciais | %FeO/%$SiO_2$ | Densidade (g/cm3) | Δ(%CaO) | Viscosidade (poise) | Densidade x Δ(%CaO) | -dr/dt (m/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 1,61 | 3,25 | 54,54 | 0,60 | 177,26 | $5,2x10^{-6}$ |
| | **DC2- I** | 3,36 | 3,37 | 45,83 | 0,37 | 154,45 | $3,6x10^{-6}$ |
| | **DC3- I** | 5,10 | 3,43 | 41,02 | 0,31 | 140,70 | $3,2x10^{-6}$ |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 1,84 | 3,26 | 53,33 | 0,54 | 173,86 | $6,2x10^{-6}$ |
| | **DC5- I** | 3,71 | 3,41 | 44,88 | 0,34 | 153,04 | $4,8x10^{-6}$ |
| | **DC6- I** | 5,60 | 3,44 | 41,66 | 0,29 | 143,31 | $4,2x10^{-6}$ |

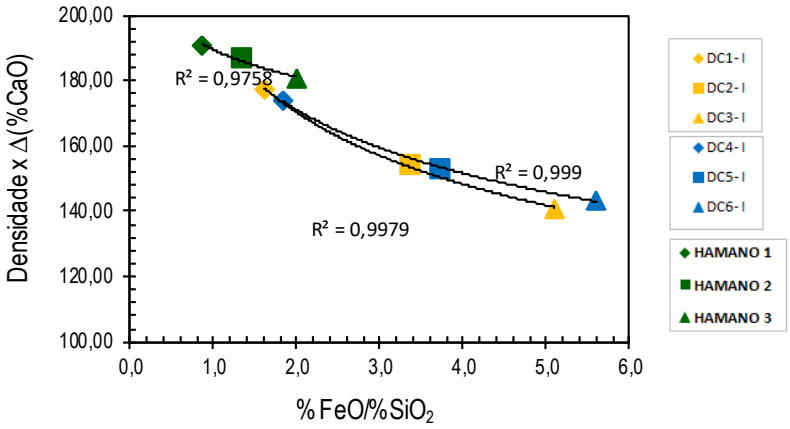
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 37** - Influência da Densidade x Δ(%CaO) nas velocidades de dissolução da cal das misturas iniciais.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 38** - Influência da relação %FeO/%$SiO_2$ no termo Densidade x Δ(%CaO) das misturas iniciais.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode-se notar que à medida que ocorre o aumento da relação %FeO/%$SiO_2$, o produto Densidade x Δ(%CaO) diminui, diminuindo a velocidade de acordo com a Equação 18:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k.\rho_s}{\rho_{cao}.100}.\Delta(\%CaO) \quad (18)$$

Isto ocorreu, pois no presente trabalho um aumento na concentração de FeO foi realizado somente com a diminuição das concentrações de $SiO_2$, mantendo a massa de CaO constante. Esta diminuição na porcentagem de $SiO_2$ causou um aumento na atividade do CaO, diminuindo o termo Δ(%CaO). E como a porcentagem (em massa) de CaO foi a mesma, a velocidade de dissolução desta diminuiu, pois ocorreu uma diminuição do produto Densidade x Δ(%CaO).

Já no caso do trabalho realizado por Hamano *et. al.* (2004), além dos mesmos iniciarem os experimentos com uma escória inicial já contendo CaO, a variação da concentração de FeO, foi acompanhado na variação das concentrações de $SiO_2$ e CaO, para manter a relação CaO/$SiO_2$ constante e igual a 1.

Nos experimentos Hamano *et. al.* (2004) foi usada a equação de velocidade conforme Equação 26, já mencionada.

$$\frac{-dr}{dt} = \frac{k.\ \rho_s}{\rho_{CaO}} . \frac{\Delta(\text{mol \%CaO})}{100} \quad (26)$$

Neste caso, o termo $\Delta$(%CaO) se torna o $NCaO_{Sat}$, %CaO é o mesmo que NCaO e $\rho_\beta$ é a Densidade. Seus testes mostraram que aumento na %FeO e consequente relação %FeO/%$SiO_2$ na escória age de modo a aumentar a velocidade de dissolução da cal. Esse fato ocorre porque a maior porcentagem de FeO age de modo a aumentar a densidade da escória. No caso de Hamano *et. al.* (2004) os aumentos nas concentrações de FeO foram maiores que no presente trabalho, o que resultaram maiores densidades. Portanto, mesmo havendo uma elevação da atividade da CaO, o que reduz a $NCaO_{Sat}$, o produto $\rho_\beta$ *x* ($NCaO_{Sat}$ - NCaO) aumenta, aumentando assim a velocidade de acordo com a Equação 18. Esse fato pode ser confirmado ao simular as respectivas escórias no FactSage, que está representado novamente na Tabela 30 e pela Figura 39.

**Tabela 30** - Propriedades das escórias utilizados por Hamano *et. al*. (2004).

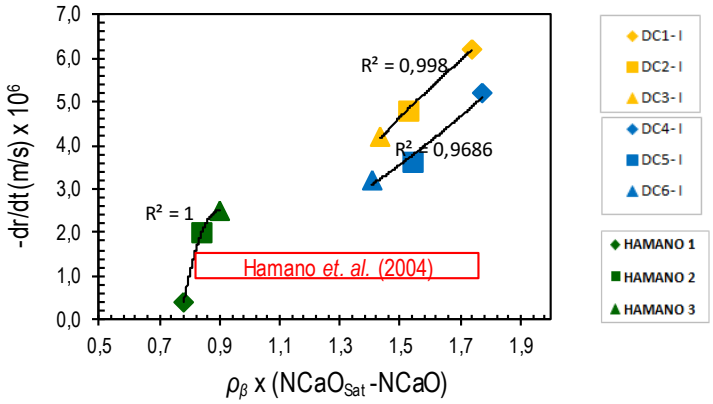
| %FeO/%$SiO_2$ | % mol FeO | % mol CaO | %mol $SiO_2$ | Viscosidade (poise) | $a_{CaO}$ | $\rho_\beta$ | N $CaO_{Sat}$ | N CaO | [$\Delta$(mol%CaO)/ 100]** | $\rho\beta$ x [$\Delta$(mol%CaO)/ 100] | -dr/dt (m/s) | *k** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,86 | 30,0 | 35,0 | 35,0 | 1,68 | 0,02 | 3,22 | 0,59 | 0,35 | 0,242 | 0,78 | $0,4x10^{-6}$ | $1,0x10^{-5}$ |
| 1,33 | 40,0 | 30,0 | 30,0 | 0,95 | 0,02 | 3,42 | 0,55 | 0,30 | 0,246 | 0,84 | $2,0x10^{-6}$ | $3,9x10^{-5}$ |
| 2,00 | 50,0 | 25,0 | 25,0 | 0,56 | 0,02 | 3,62 | 0,50 | 0,25 | 0,249 | 0,90 | $2,5x10^{-6}$ | $5,0x10^{-5}$ |

**k foi calculado com base nos dados disponíveis no trabalho de Hamano et. al. (2004).*

***[$\Delta$(mol%CaO)/100] = $NCaO_{Sat}$- NCaO.*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 39** - Influência da $\rho_\beta$ x ($NCaO_{Sat}$-NCaO) nas velocidades de dissolução da cal de acordo com Hamano *et. al.* (2004) e de acordo com o presente estudo.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pela Tabela 30 nota-se que houve um aumento no termo $\rho_\beta$ x ($NCaO_{Sat}$-NCaO) e consequentemente na velocidade. No caso de Hamano *et. al.* (2004), o aumento na concentração de FeO foi acompanhado da diminuição das concentrações de $SiO_2$ e CaO, para que fosse mantida a relação $CaO/SiO_2$ constante e igual a 1. Isto causou um aumento na atividade do CaO como mostra a Tabela 30, o que causou uma diminuição no $\Delta$(%CaO) ($NCaO_{Sat}$). Porém, como a porcentagem e a massa de CaO diminuiu o termo $\Delta$(%CaO) ou NCaO diminuiu também, o que causou um aumento nos termos ($NCaO_{Sat}$-NCaO) e $\rho\beta x$ ($NCaO_{Sat}$-NCaO) aumentando a velocidade.

No caso do presente trabalho a diminuição no termo $\Delta$(%CaO) foi o fator preponderante para a diminuição da velocidade, uma vez que o aumento na densidade foi irrelevante (De 3,25 g/cm$^3$ para 3,26 g/cm$^3$ em DC1-I e DC4-I, de 3,37 g/cm$^3$ para 3,41 g/cm$^3$ em DC2-I e DC5-I, e de 3,43 g/cm$^3$ para 3,44 g/cm$^3$ em DC3-I e DC6-I), mesmo com uma menor formação de fases sólidas quando se aumenta a concentração de FeO, como será mostrado mais adiante.

Nas pesquisas de Hamano *et. al.* (2004), a massa de cal adicionada era sempre a mesma, entretanto, com o aumento da concentração de FeO foi feito com a diminuição das concentrações de CaO e $SiO_2$. Neste caso, mesmo com a diminuição do $NCaO_{Sat}$,

NCaO diminuiu, o que causou um aumento nos termos ($NCaO_{Sat}$-NCaO) e $\rho\beta\, x$ ($NCaO_{Sat}$-NCaO) aumentando a velocidade.

Neste caso houve o aumento da velocidade com o aumento do %FeO (e consequente diminuição da %CaO e $\%SiO_2$). Assim, os fatores preponderantes no aumento da velocidade foi o aumento da "*drive force*" (termo $NCaO_{Sat}$-NCaO) e da densidade, que nestes experimentos foram relevantes (subindo de 3,22 g/cm$^3$ para 3,42 g/cm$^3$, e depois para 3,62 g/cm$^3$).

Portanto a principal diferença entre o presente trabalho e o de Hamano *et. al.* (2004) é que neste último, a porcentagem e consequentemente a massa de CaO foi diminuída, o que colaborou para o aumento da velocidade. Sendo assim, é possível afirmar que um aumento na relação do $\%FeO/\%SiO_2$ na escória aumenta a velocidade de dissolução da mesma, e que uma redução na concentração de CaO da escória também colabora com o aumento dessa velocidade de dissolução. Além disso, pode-se afirmar também que este aumento na relação do $\%FeO/\%SiO_2$ na escória é vantajoso para o processo, pois isto causa um aumento na atividade do CaO, permitindo que a sua atividade seja igual a 1 (o que é importante para o processo de fabricação de aço em convertedores BOF) para menores concentrações ou massas de CaO reduzindo o consumo de cal no processo.

É importante destacar aqui, que o que importa no CaO no convertedor, é que sua atividade seja igual a 1, e não sua composição. E se a atividade igual a 1 puder ser atingida com uma menor quantidade de cal, melhor para o processo. Além disto, uma menor quantidade de CaO adicionada na escória causa um aumento na sua velocidade de dissolução, o que será detalhado posteriormente, que é outro ponto positivo, como pode ser visto na Tabela 31 e na Figura 40.

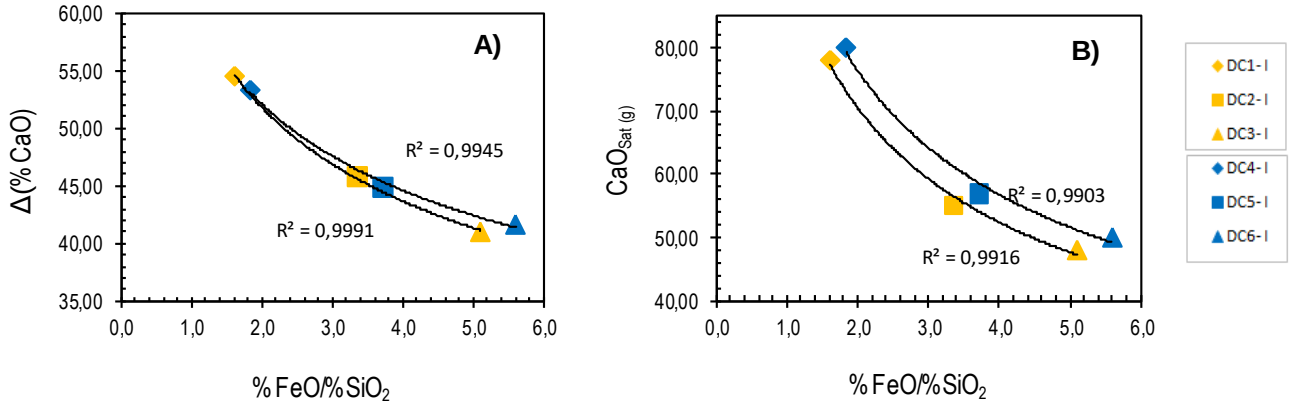
**Tabela 31** - Composição química das misturas iniciais e suas respectivas quantidades de CaO (em g) necessárias para saturar a saturação.

| | Mistura | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | %FeO/%$SiO_2$ | Δ(%CaO) | $CaO_{Sat}$ (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas Iniciais (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 35,91 | 57,94 | 6,15 | 1,61 | 54,54 | 78,00 |
| | **DC2- I** | 21,54 | 72,31 | 6,15 | 3,36 | 45,83 | 55,00 |
| | **DC3- I** | 15,38 | 78,46 | 6,15 | 5,10 | 41,02 | 48,00 |
| **Mistura iniciais + 5% de FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 33,20 | 60,94 | 5,71 | 1,84 | 53,33 | 80,00 |
| | **DC5- I** | 20,00 | 74,29 | 5,71 | 3,71 | 44,88 | 57,00 |
| | **DC6- I** | 14,29 | 80,00 | 5,71 | 5,60 | 41,66 | 50,00 |

*Temperatura: 1400ºC*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 40** - Influência da relação %FeO/%$SiO_2$ no Δ(%CaO) das misturas iniciais, a) em porcentagem, b) em gramas.



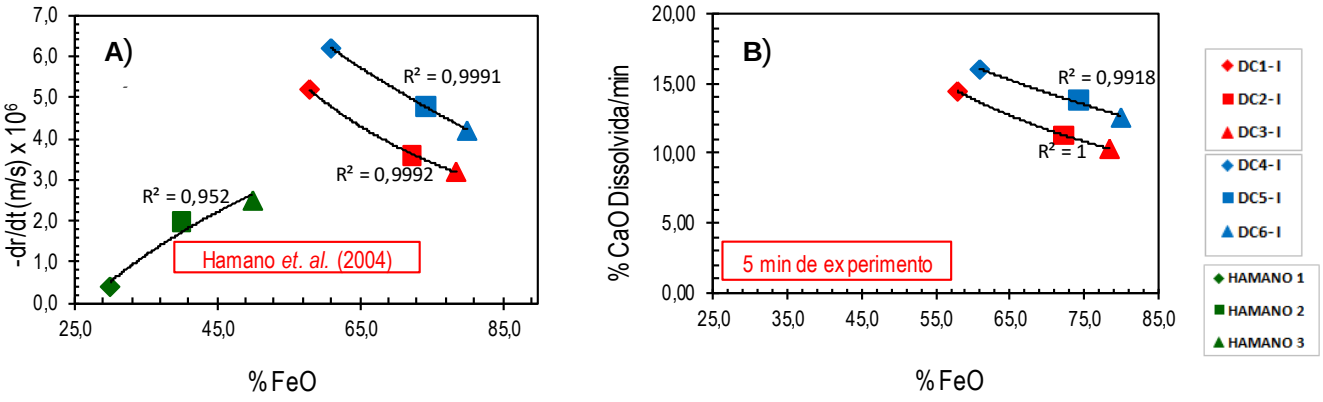

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pela Tabela 31 e Figura 40 nota-se que quanto maior a relação %FeO/%$SiO_2$, menos CaO se gasta para saturar a escória em CaO, ou seja, para atingir a atividade do CaO igual a 1, reduzindo o consumo de cal. E menores relações %FeO/%$SiO_2$ diminui a atividade do CaO, aumentando sua %CaO de saturação. Portanto uma maior relação %FeO/%$SiO_2$, é sempre vantajoso para o processo, pois diminui o consumo de cal, e com menos cal na escória, maior será sua velocidade de dissolução.

### 5.2.3 Influência da concentração de FeO

As misturas DC1-I, DC2-I e DC3-I foram adicionados 5,0g de FeO, gerando um segundo grupo (DC4-I, DC5-I e DC6-I). Nota-se pelas Tabelas 23 e 27 que nas misturas com a adição de 5,0g de FeO a velocidade de dissolução foi maior. A Figura 41 pode confirma este fato. Isso ocorreu porque a porcentagem de FeO na mistura foi capaz de aumentar a sua densidade e reduzir a viscosidade das escórias, sem alterar o valor de %CaO.

**Figura 41** - Influência do %FeO das misturas iniciais na velocidade de dissolução da cal. a) velocidade de dissolução da cal (mm/s) x %FeO; b) %Cal dissolvida/minuto x %FeO.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

No caso do aumento da concentração de FeO (que representa cerca de 3%), isto ocorreu com um aumento da massa total da escória, e consequente diminuição na porcentagem de CaO.

Se compararmos as misturas DC1-I com DC4-I (aumento de 19,3% na velocidade), DC2-I com DC4-I (aumento de 33,3% na velocidade) e DC3-I com DC6-I (aumento de 31,25% na velocidade), é perceptível que esse aumento na concentração de FeO foi acompanhado de uma redução no %CaO de saturação e diminuição da concentração

de $SiO_2$. Porém, também houve um aumento da densidade da escória em ambos os casos o que, pela equação de velocidade, melhora a velocidade de dissolução.

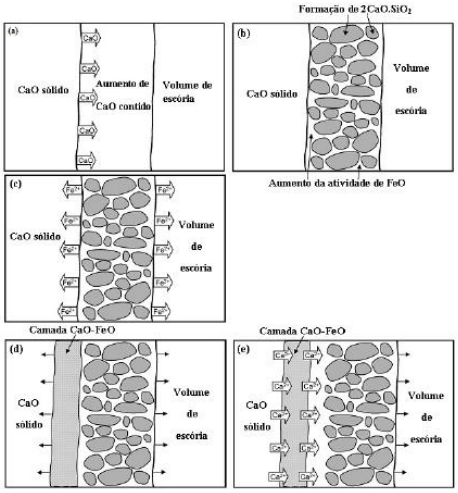
A literatura traz experimentos, como o de Pahlevani *et. al.* (2010) que mostram uma relação entre a maior concentração do FeO na escória e o aumento na velocidade de dissolução da cal.

Além disso, algumas pesquisas também relacionam a maior concentração de FeO (e nesse caso, também a basicidade) com a formação de silicatos de cálcio resultantes da reação de CaO sólido e $SiO_2$ em escórias. Sarkar *et. al.* (2016) assumiram em um estudo sobre a dissolução da partícula de cal, que a reação entre CaO sólido e $SiO_2$ resulta na formação de sólidos $2CaO.SiO_2$, formando uma camada ao redor do núcleo não reagido do CaO.

Hamano *et. al.* (2006) e Dogan *et. al.* (2009), também estudaram o mecanismo de dissolução da cal. Os autores relatam que esta é influenciada pela composição química da escória e limitada pela saturação do silicato dicálcico na escória. No convertedor LD, a escória pode ser saturada pelo CaO, $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$, dependendo da basicidade. Na Figura 42, é representado todo o mecanismo de dissolução da cal na escória $FeOx\text{-}CaO\text{-}SiO_2 – P_2O_5$ a uma temperatura de 1570K. De acordo com Dogan *et. al.* (2009), inicialmente o CaO é dissolvido pela $SiO_2$ presente na escória, formando uma camada de $2CaO.SiO_2$ entre as partículas do CaO e a escória formada (Figura 42b). Essa camada funciona como uma espécie de barreira impedindo o contato direto das partículas de cal com a escória. Dessa forma, a dissolução do CaO é reduzida (Figura 42c).

Dogan *et. al.* (2009), relatam ainda que podem ocorrer trincas nessa camada formada nas quais o FeO presente na escória penetra, fazendo com que sua atividade aumente (Figura 42d). A espessura da camada $2CaO.SiO_2$ é controlada pela concentração 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 (Figura 42e).

**Figura 42** - Mecanismo de reação do CaO sólido com escória a 1573 K.




Fonte: HAMANO et. al. (2006).

Tengfei (2012) após estudo do mecanismo de dissolução, concluiu que a formação de uma camada de $2CaO.SiO_2$ muito densa entre a partícula de cal e a escória impede a dissolução. O autor afirma que uma remoção rápida desta camada manteria a superfície da cal livre e continuaria sua dissolução sem obstáculos. A remoção da camada de interface (e a camada infiltrada de escória) requer um esforço de cisalhamento suficientemente grande, portanto, alta velocidade de agitação. Poderia haver uma velocidade de agitação crítica, na qual a camada seria removida. O aumento adicional da velocidade de agitação acima deste valor crítico não teria um impacto profundo na dissolução.

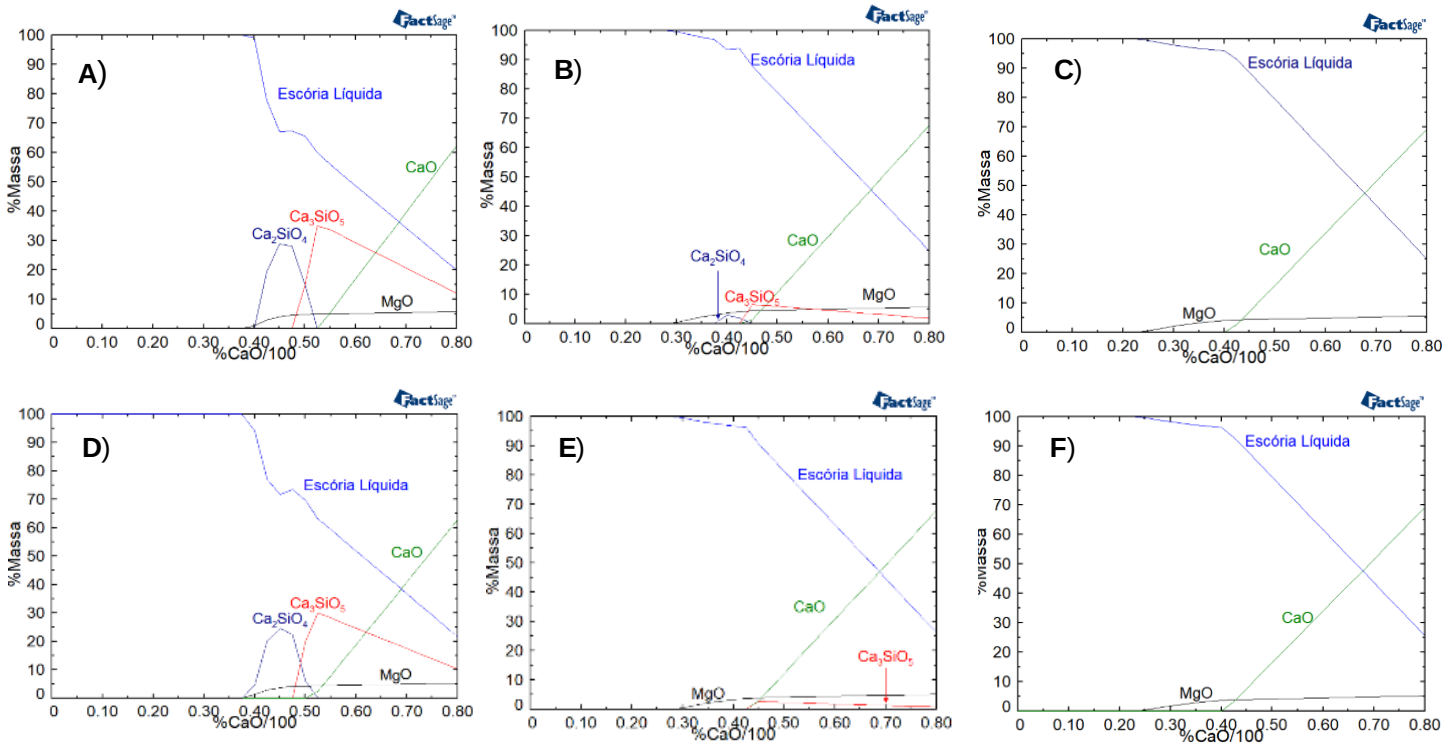
Kobayashi *et. al.* (2017) afirmam que o aumento no percentual do FeO eleva a condutividade térmica na escória, o que ajuda a dissolver mais rápido a camada de $2CaO.SiO_2$ formada em volta da partícula de cal (uma vez que essa camada apresenta uma baixa condutividade térmica, aproximadamente 0,65W/m.K, que é menor que a da cal, que é 1,5 W/m.K). Sendo assim, ocorre uma transferência de calor mais rápida na escória, o que ajuda a dissolver e eliminar a camada sólida de $2CaO.SiO_2$, elevando a velocidade de dissolução da cal.

Schlitt *et. al.* (1971) relatam que a taxa de dissolução da cal na escória aumenta quando se eleva a concentração do FeO na escória. Também foi revelado que a

dissolução do CaO se procedeu com à migração da escória fundida através de fissuras na camada de $2CaO.SiO_2$. Noguchi *et. al.* (1976) afirma que com maior percentual de $Fe_2O_3$, as camadas de $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$ formadas ao redor do CaO são descontínuas, o que favorece a dissolução de cal.

É possível afirmar, com base na literatura, que o aumento na velocidade de dissolução nestes testes ocorreu pelos seguintes motivos: Mesmo as simulações mostrando que não ocorre a formação das fases $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$, quando a cal é adicionada, estas fases se formam. Os softwares, mostram a situação da escória no equilíbrio, e não no momento de adição da cal. Quando a cal é adicionada, ocorre a diminuição da temperatura e um aumento na concentração de CaO, principalmente na interface da partícula de cal e a escória. Ambos os fatores fazem com que ocorra a formação de camadas de $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$ em torno da partícula de CaO, dificultando o transporte de massa do CaO da cal sólida para a escória liquida, como mostra a Figura 43.

**Figura 43** - Formação das fases $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$ em função das concentrações de CaO na escória a 1400ºC: a) DC1-I, b) DC2-I e c) DC3-I, ou seja, sem acréscimo extra de FeO nas misturas*; d) DC4-I, e) DC5-I e f) DC6-I, após acréscimo de 5,0g de FeO nas misturas**.



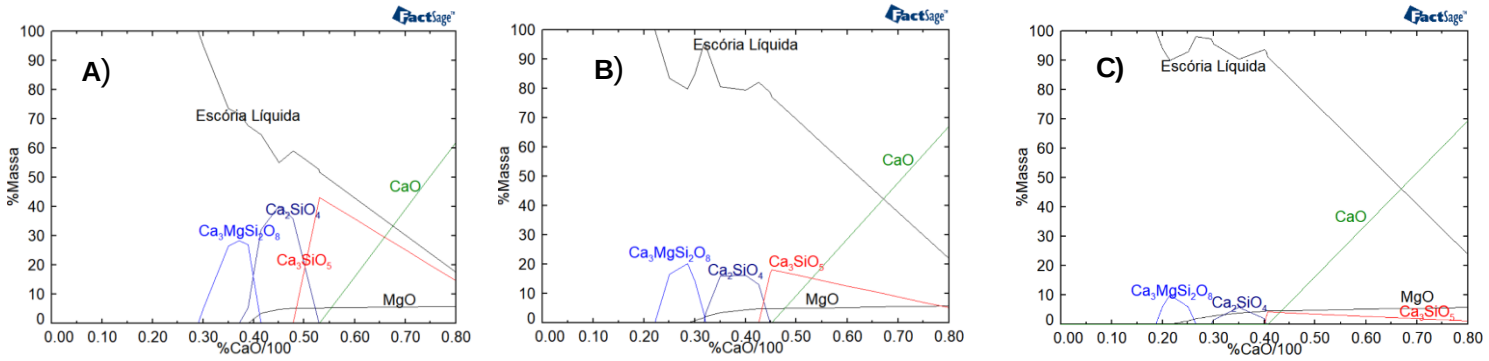
**DC1-I, DC2-I e DC3-I são as misturas iniciais em que ainda não possuem CaO e ainda não houve o acréscimo de 5,0g de FeO.*

*** DC4-I, DC5-I e DC6-I são as misturas iniciais em que ainda não possuem CaO mas que já foram adicionados 5,0g de FeO.*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Já a Figuras 44 e 45 mostra a formação das fases sólidas levando em conta a queda de temperatura do sistema devido a adição do CaO.

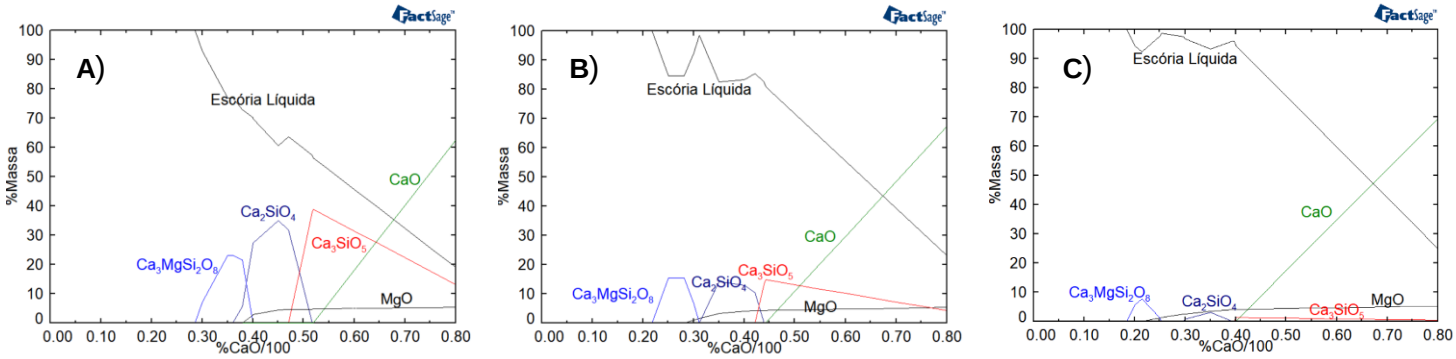
**Figura 44** - Formação das fases $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$ em função das concentrações de CaO nas misturas: a) DC1-I (%FeO/%$SiO_2$= 1,61; MgO= 6,15; T= 1345,1 ºC); b) DC2-I (%FeO/%$SiO_2$= 3,36; MgO= 6,15; T= 1344,8ºC), e c) DC3-I (%FeO/%$SiO_2$ = 5,1; MgO= 6,15; T= 1344,7 ºC)*




**DC1-I, DC2-I e DC3-I são as misturas iniciais em que ainda não possuem CaO e ainda não houve o acréscimo de 5,0g de FeO.*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 45** - Formação das fases $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$ em função das concentrações de CaO na escória: a) DC4-I (%FeO/%$SiO_2$= 1,84; MgO= 5,71; T= 1345,0ºC); b) DC5-I (%FeO/%$SiO_2$= 3,71; MgO= 5,71; T= 1344,8ºC), e, c) DC6-I (%FeO/%$SiO_2$= 5,6; MgO= 5,71; T= 1344,6ºC).*




** DC4-I, DC5-I e DC6-I são as misturas iniciais em que ainda não possuem CaO mas que já foram adicionados 5,0g de FeO.*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode-se afirmar com base nas Figuras 44 e 45 que o aumento na concentração de FeO nestas misturas, (com 5,0g a mais de FeO) resultou em uma menor formação das fases sólidas em torno da partícula de cal, e também em uma dissolução mais rápida destas fases, que aumentou sua velocidade de dissolução.

A queda de temperatura foi determinada por balanço térmico (Apêndice A) e é apresentada na Tabela 32. Praticamente não houve variação na queda de temperatura causada pela adição de 5,0g de FeO. Além disso, pelas Figuras 43, 44 e 45 pode-se notar que à medida que aumenta a relação %FeO/%$SiO_2$, a formação das fases sólidas diminui.

**Tabela 32** - Queda de temperatura previsto pelo balanço térmico.

| | Misturas Iniciais | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | %CaO | Balanço Térmico (ºC) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS(sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 35,91 | 57,94 | 6,15 | 35,00 | 1345,10 |
| | **DC2- I** | 21,54 | 72,31 | 6,15 | 35,00 | 1344,80 |
| | **DC3- I** | 15,38 | 78,47 | 6,15 | 35,00 | 1344,70 |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 33,25 | 61,04 | 5,71 | 35,00 | 1345,00 |
| | **DC5- I** | 20,00 | 74,29 | 5,71 | 35,00 | 1344,80 |
| | **DC6- I** | 14,29 | 80,00 | 5,71 | 35,00 | 1344,60 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

À medida que esta camada vai interagindo com o FeO das misturas, ela vai se tornando líquida, como mostra a Figura 42, e a velocidade de dissolução da cal é aumentada em função do aumento do valor do coeficiente de transporte de massa (*k*), conforme Tabela 33.

**Tabela 33** - Propriedades das misturas iniciais e suas respectivas velocidades de dissolução da cal.

| | Misturas Iniciais | %FeO/%$SiO_2$ | Densidade ($g/cm^3$) | Viscosidade (poise) | Δ(%CaO) | *k** | -dr/dt (mm/s) | k*x Densidadex Δ(%CaO) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Misturas INICIAIS (sem adição de CaO)** | **DC1- I** | 1,61 | 3,25 | 0,601 | 54,54 | 0,018 | $5,2x10^{-6}$ | 3,19 |
| | **DC2- I** | 3,36 | 3,37 | 0,371 | 45,83 | 0,016 | $3,6x10^{-6}$ | 2,47 |
| | **DC3- I** | 5,10 | 3,43 | 0,308 | 41,02 | 0,016 | $3,2x10^{-6}$ | 2,25 |
| **Misturas INICIAIS + %FeO (sem adição de CaO)** | **DC4- I** | 1,84 | 3,26 | 0,538 | 53,33 | 0,020 | $6,2x10^{-6}$ | 3,48 |
| | **DC5- I** | 3,71 | 3,41 | 0,343 | 44,88 | 0,020 | $4,8x10^{-6}$ | 3,06 |
| | **DC6- I** | 5,60 | 3,44 | 0,290 | 41,66 | 0,019 | $4,2x10^{-6}$ | 2,72 |

**k foi calculado com base na Equação 18 com os dados das escórias apresentados na Tabela 23 no item anterior.*

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A diminuição da viscosidade das misturas com o aumento da concentração de FeO contribuiu para o aumento no valor de *k*. Este aumento causou um aumento no produto *k** x Densidade x Δ(%CaO) e consequentemente na velocidade de dissolução. E como nas misturas com 5,0g de FeO a mais, o valor de *k* foi maior**,** este produto *k** x Densidade x Δ(%CaO) e a velocidade foram maiores.

Isto não ocorreu quando analisamos isoladamente as misturas do primeiro grupo (DC1-I, DC2-I e DC3-I) e do segundo grupo (DC4-I, DC5-I e DC6-I). Isto porquê o aumento na concentração de FeO foi acompanhado de uma maior diminuição na porcentagem de Δ(%CaO) e uma diminuição de *k*. Nestes casos um aumento na concentração de FeO causou uma diminuição no termo *k** x Densidade x Δ(%CaO).

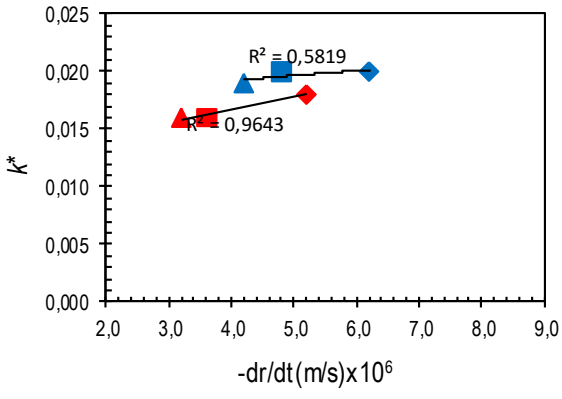
Quando se compara a misturas com um aumento de 5,0g de FeO (primeiro e segundo grupo), o aumento nos valores de *k* (devido a menor formação de fases sólidas e à dissolução mais rápida destas) foi o fator preponderante para o aumento da velocidade. Pode-se inferir, então, que o aumento na velocidade de dissolução nos testes com 5,0g de FeO ocorreu pelos seguintes motivos:

- Uma maior porcentagem de FeO age de modo a aumentar a densidade da escória e acelerar a eliminação das fases $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$, e a velocidade de dissolução da cal é aumentada em função do aumento do valor do coeficiente de transporte de massa (*k*);
- Mesmo havendo uma elevação da atividade da CaO, o que reduz $\Delta$(%CaO), o produto *k**x Densidade x $\Delta$(%CaO) aumenta, aumentando a velocidade de acordo com a Equação 18;
- Com a adição de mais 5,0g de FeO, a concentração de FeO e a massa de escória é maior e a porcentagem de cal é menor, formando uma menor camada das fases $2CaO.SiO_2$ e $3CaO.SiO_2$.

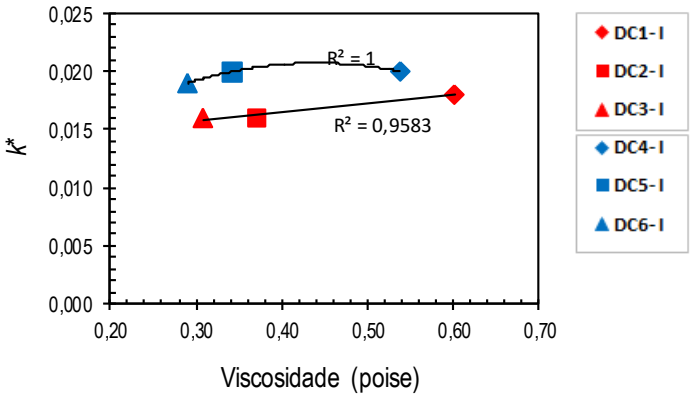
A Figura 46 abaixo mostra as correlações do coeficiente de transporte de massa (*k*).

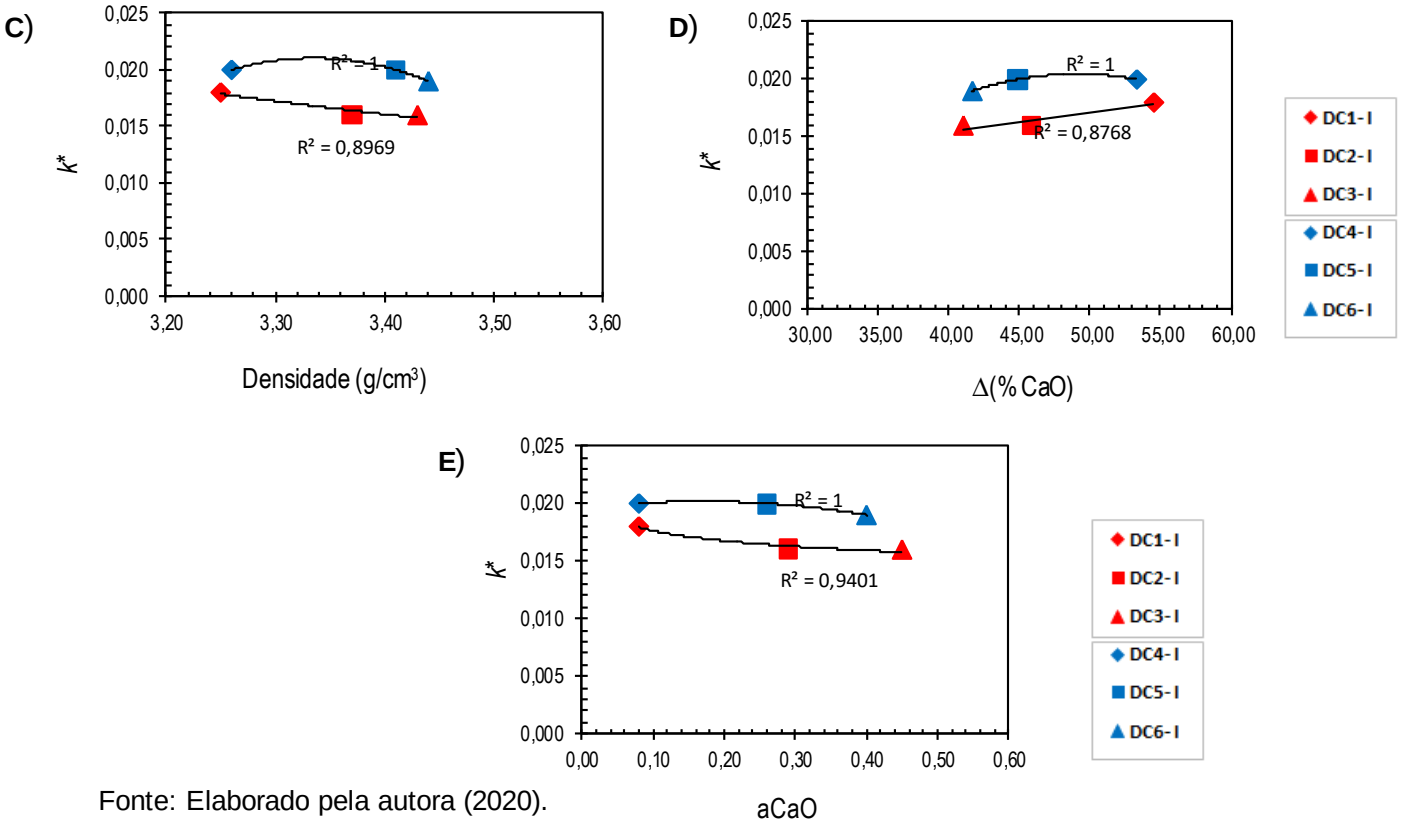
**Figura 46** - Correlações do coeficiente de transporte de massa (*k*) na: a) Velocidade de dissolução da cal; b) Viscosidade; c) Densidade; d) Atividade da cal e; e) Δ(%CaO).

**A)**




**B)**






Fonte: Elaborado pela autora (2020).

### 5.2.4 Influência das propriedades das misturas finais na velocidade de dissolução

Após 5 minutos de experimento e preparação das amostras conforme item 4.4.2, a nova composição química das misturas foi encontrada e segue conforme Tabela 34.

**Tabela 34** - Composição química (% em massa) das misturas finais (após experimento).

| Misturas Finais reais (após 5 min) | %CaO | %$SiO_2$ | %FeO | %MgO | Fech. (%) | %FeO/%$SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- $F_{real}$** | 27,98 | 25,86 | 41,73 | 4,43 | 100,00 | 1,61 |
| **DC2- $F_{real}$** | 23,30 | 16,52 | 55,56 | 4,72 | 100,10 | 3,36 |
| **DC3- $F_{real}$** | 21,75 | 12,04 | 61,40 | 4,82 | 100,10 | 5,40 |
| **DC4- $F_{real}$** | 28,58 | 23,81 | 43,53 | 4,08 | 100,00 | 1,83 |
| **DC5- $F_{real}$** | 25,63 | 14,87 | 55,25 | 4,25 | 100,00 | 3,71 |
| **DC6- $F_{real}$** | 23,90 | 10,87 | 60,88 | 4,35 | 100,00 | 5,60 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Através da composição química final das amostras, é possível obter as suas propriedades, que são apresentadas, junto das suas respectivas velocidades de dissolução da cal, na Tabela 35.

No caso deste trabalho, serão estudadas as seguintes propriedades: densidade, viscosidade, ∆(%CaO) (diferença da concentração de CaO entre o valor inicial e a saturação, e característica da dissolução) e atividade da cal (aCaO). É importante lembrar, mais uma vez, que o valor de ∆(%CaO) é igual ao valor de %CaO de saturação, pois como foi a velocidade foi calculada entre um tempo de 0,0 e um tempo final de 5 minutos (velocidade média neste intervalo de tempo), o ∆(%CaO) será sempre igual a %CaO de saturação.

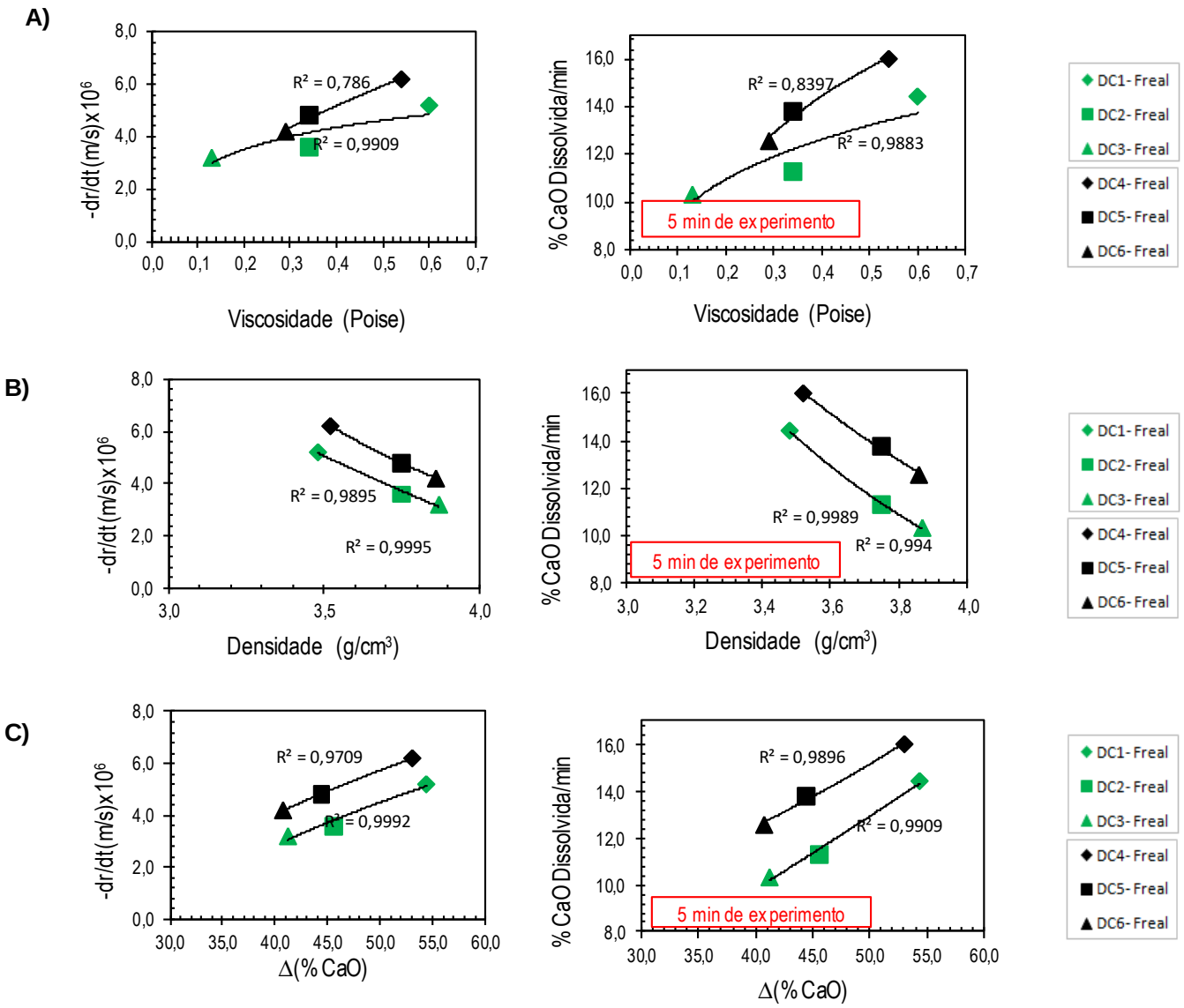
Observa-se um que a velocidade tem proporcionalidade com as propriedades ∆(%CaO) e a viscosidade, ou seja, a velocidade cai quando os valores dessas propriedades também caem, entretanto, é inversamente proporcional a densidade e atividade do CaO, pois essas propriedades tem seus valores acrescidos quando a velocidade cai. As Figuras 47a, 47b, 47c e 47d, mostram essas análises.

**Tabela 35** - Propriedades das misturas finais (após experimento) e suas respectivas velocidades de dissolução da cal.

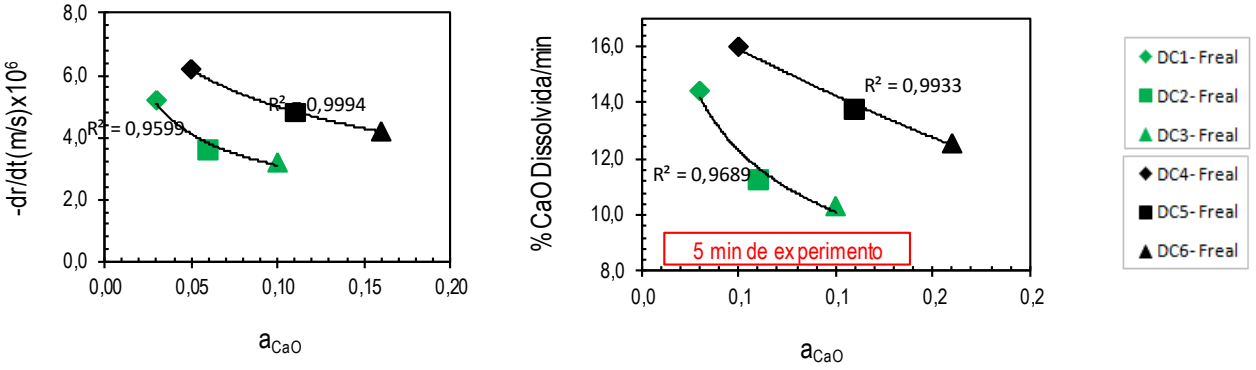
| **Misturas Finais reais (após 5 min)** | **%FeO/%$SiO_2$** | **%Liq** | **%Sol** | **Viscosidade (Poise)** | **% CaO Dissolvida** | **%CaO (CQ)** | **Densidade (g/cm$^3$)** | **Atividade CaO ($a_{CaO}$)** | **-dr/dt (mm/s)** | **∆(%CaO)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- $F_{real}$** | 1,61 | 90,25 | 9,75 | 0,60 | 72,15 | 27,98 | 3,48 | 0,03 | $5,2x10^{-6}$ | 54,54 |
| **DC2- $F_{real}$** | 3,36 | 84,74 | 15,26 | 0,34 | 56,41 | 23,30 | 3,75 | 0,06 | $3,6x10^{-6}$ | 45,83 |
| **DC3- $F_{real}$** | 5,10 | 83,06 | 16,94 | 0,13 | 51,61 | 21,75 | 3,87 | 0,10 | $3,2x10^{-6}$ | 41,02 |
| **DC4- $F_{real}$** | 1,83 | 93,34 | 6,66 | 0,54 | 80,02 | 28,58 | 3,52 | 0,05 | $6,2x10^{-6}$ | 53,33 |
| **DC5- $F_{real}$** | 3,71 | 89,64 | 10,36 | 0,34 | 68,91 | 25,63 | 3,75 | 0,11 | $4,8x10^{-6}$ | 44,88 |
| **DC6- $F_{real}$** | 5,60 | 87,60 | 12,40 | 0,29 | 62,81 | 23,90 | 3,86 | 0,16 | $4,2x10^{-6}$ | 41,66 |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 47** - Influência: a) da densidade b) da viscosidade, c) do Δ(%CaO), e d) atividade da cal das misturas finais nas velocidades de dissolução da cal.



**D)**




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se pela Figura 47 que a influência das propriedades das misturas finais na velocidade de dissolução da cal foi o mesmo das misturas iniciais. As Figuras 48a e 48b, mostram que um aumento na viscosidade e uma diminuição na densidade causaram um aumento na velocidade de dissolução da cal. Novamente utilizando a Equação 18, era de se esperar que aumento na viscosidade e uma diminuição na densidade fossem acompanhados de uma diminuição na velocidade. O contrário ocorreu porque o aumento na viscosidade e a diminuição na densidade das misturas, foi devido à diminuição da relação $\%FeO/\%SiO_2$, ou seja, redução de FeO e aumento na concentração de $SiO_2$ e esta variação na composição da escória sempre causa uma diminuição na atividade da escória e aumento o termo $\Delta(\%CaO)$, como pode ser visto nas Figuras 47a e 47b.

Pelas Figuras 47c e 47d nota-se que um aumento na atividade da cal causa uma diminuição na velocidade de dissolução da cal. Isto ocorreu porque com o aumento na atividade da cal é necessária uma menor porcentagem de CaO para saturar a escória em CaO, diminuindo o termo $\Delta(\%CaO)$, causando um decréscimo na velocidade de dissolução da cal conforme Equação 18.

Além disso, observou-se durante os experimentos que as misturas com menores densidades promoveram maior formação de espuma e, consequentemente, uma maior interação da partícula de cal com a escória, o que provavelmente aumentou a taxa de dissolução da cal. Outro fator é que a misturas com menor densidade possui menor atividade de CaO, o que favorece a dissolução do cal, conforme mostra Tabela 36.

Portanto pode-se afirmar que isto ocorreu pelo mesmo motivo que no caso das misturas iniciais. Pois o mesmo aumento na relação %FeO/%$SiO_2$ inicial causou uma diminuição maior no termo $\Delta$(%CaO) do que um aumento na densidade. Isto fez com que o produto Densidade x $\Delta$(%$CaO_{Sat}$) diminuísse, diminuindo assim a velocidade de dissolução. Este fato pode ser comprovado pela Tabela 36 que mostra os valores de Densidade x $\Delta$(%$CaO_{Sat}$), e na Figura 48.

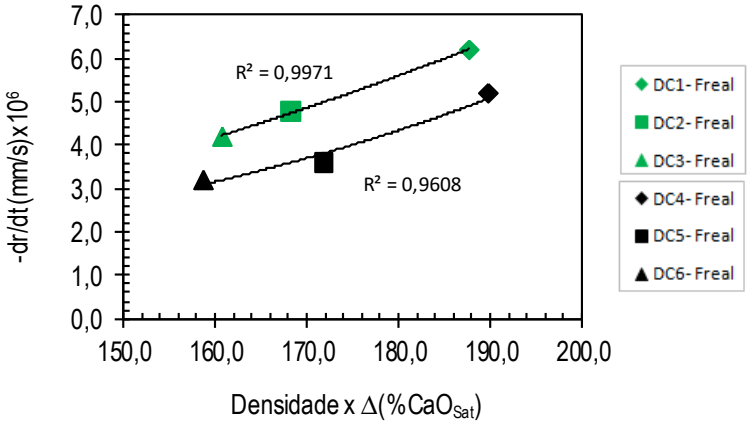
**Tabela 36** - Propriedades das misturas finais reais.

| Misturas Finais reais (após 5 min) | %FeO/%$SiO_2$ | Viscosidade (Poise) | % CaO Dissolvida | Densidade (g/$cm^3$) | Atividade CaO ($a_{CaO}$) | $\Delta$(%$CaO_{Sat}$) | Densidade x $\Delta$(%$CaO_{Sat}$) | -dr/dt (mm/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- $F_{real}$** | 1,61 | 0,60 | 72,15 | 3,48 | 0,03 | 54,54 | 189,80 | $5,2x10^{-6}$ |
| **DC2- $F_{real}$** | 3,36 | 0,34 | 56,41 | 3,75 | 0,06 | 45,83 | 171,86 | $3,6x10^{-6}$ |
| **DC3- $F_{real}$** | 5,10 | 0,13 | 51,61 | 3,87 | 0,10 | 41,02 | 158,75 | $3,2x10^{-6}$ |
| **DC4- $F_{real}$** | 1,83 | 0,54 | 80,02 | 3,52 | 0,05 | 53,33 | 187,72 | $6,2x10^{-6}$ |
| **DC5- $F_{real}$** | 3,71 | 0,34 | 68,91 | 3,75 | 0,11 | 44,88 | 168,30 | $4,8x10^{-6}$ |
| **DC6- $F_{real}$** | 5,60 | 0,29 | 62,81 | 3,86 | 0,16 | 41,66 | 160,81 | $4,2x10^{-6}$ |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pode se notar que à medida que ocorre o aumento da relação %FeO/%$SiO_2$, o produto Densidade x $\Delta$(%$CaO_{Sat}$) diminui, diminuindo também a velocidade de acordo com a Equação 18 já apresentada. Isto ocorreu, pois no presente trabalho um aumento na concentração de FeO foi realizado somente com a diminuição da concentração de $SiO_2$, mantendo a massa de CaO constante.

**Figura 48** - Influência da Densidade x $\Delta(\%CaO_{Sat})$ nas velocidades de dissolução da cal das misturas finais.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Esta diminuição na porcentagem de $SiO_2$ causou um aumento na atividade do CaO, diminuindo o termo $\Delta(\%CaO_{Sat})$ e como a porcentagem (em massa) de CaO foi a mesma, a velocidade de dissolução desta diminuiu, pois ocorreu uma diminuição do produto Densidade x $\Delta(\%CaO_{Sat})$.

Portanto é importante ressaltar que um aumento na relação do $\%FeO/\%SiO_2$ na escória aumenta a velocidade de dissolução da cal, e que se ocorrer uma redução na concentração de CaO da escória, também há aumenta na sua velocidade de dissolução. Os resultados das misturas finais permitem ressaltar que este aumento na relação do $\%FeO/\%SiO_2$ na escória, é vantajoso para o processo, pois isto causa um aumento na atividade do CaO, permitindo que a sua atividade seja igual a 1 (o que é importante para o processo de fabricação de aço em convertedores BOF) para menores concentrações ou massas de CaO reduzindo o consumo de cal no processo. E é também está menor quantidade de CaO adicionada na escória que causa um aumento na sua velocidade de dissolução, o que é outro ponto positivo.

## 5.3 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DA PARTÍCULA DE CAL NA VELOCIDADE DE DISSOLUÇÃO

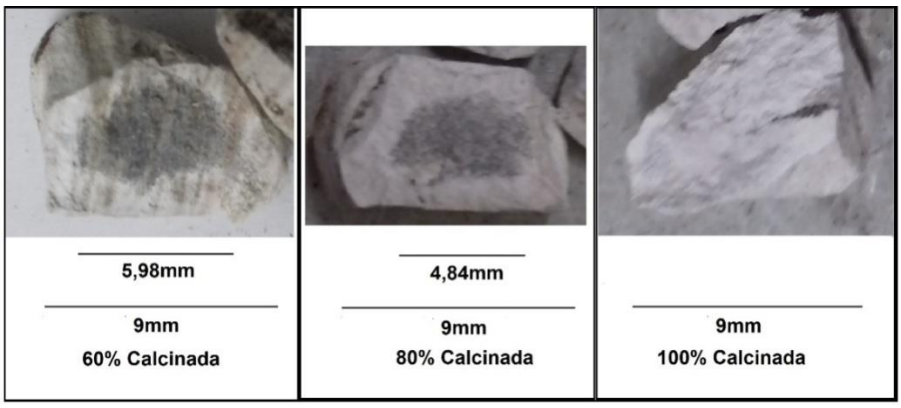
### 5.3.1 Influência do concentração de Calcinação (%CC)

Para avaliar a influência na porcentagem de calcinação na dissolução da cal, foram realizados testes com cales apresentando 60, 80 e 100% CC. As cales usadas são mostradas na Figura 49.

Nota-se na figura que apenas as partículas parcialmente calcinadas (60%CC e 80%CC) apresentaram um núcleo calcário, e está de acordo com as definições de Tanaka *et. al.* (2010).

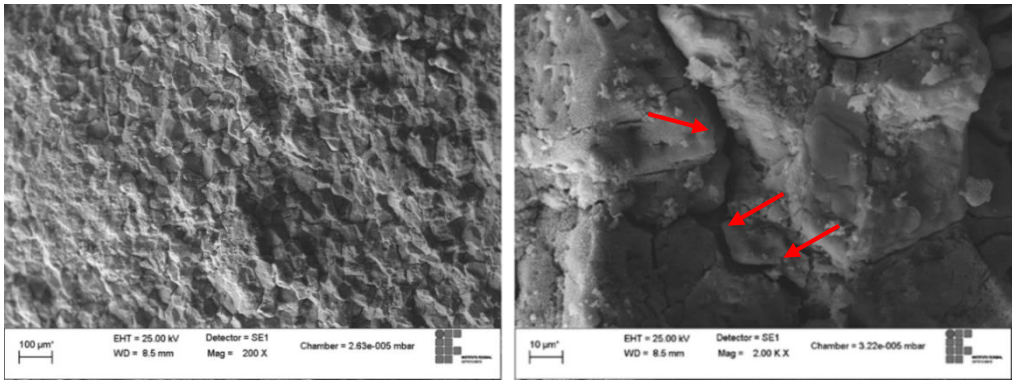
Para melhor entendimento dos resultados, foram feitas imagens em um detector de elétrons retroespelhados (BSE) em um MEV e as imagens da adição da cal na escória formada para cada porcentagem de calcinação. Iniciamos com a Figura 50 que retrata a imagem da superfície da partícula de cal 60%CC realizada através da análise BSE no MEV.

**Figura 49** - Imagem dos núcleos das cales utilizadas para avaliar a influência da porcentagem de calcinação.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

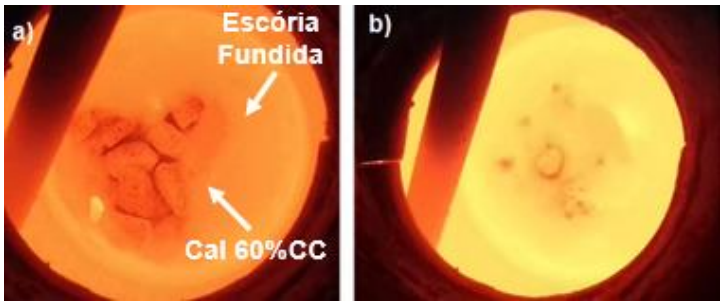
**Figura 50** - Imagem do MEV da partícula de cal 60%CC (setas indicam fissuras).




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se na figura que na superfície da cal 60%CC existe uma grande quantidade de fissuras, indicadas pelas setas em vermelho. Já a Figura 51 mostra as partículas de cal 60%CC em contato com a mistura de escória inicial. A adição das partículas de cal foi acompanhada visualmente, juntamente com uma câmera fotográfica, de forma a registrar o momento da adição e assim que se constatou a cobertura completa das partículas pela escória, sendo possível calcular, pelo horário de cada imagem, o tempo necessário para a ocorrência da cobertura.

**Figura 51** - Partícula de cal 60%CC; a) logo após a adição na escória; b) após 1 minuto de teste.

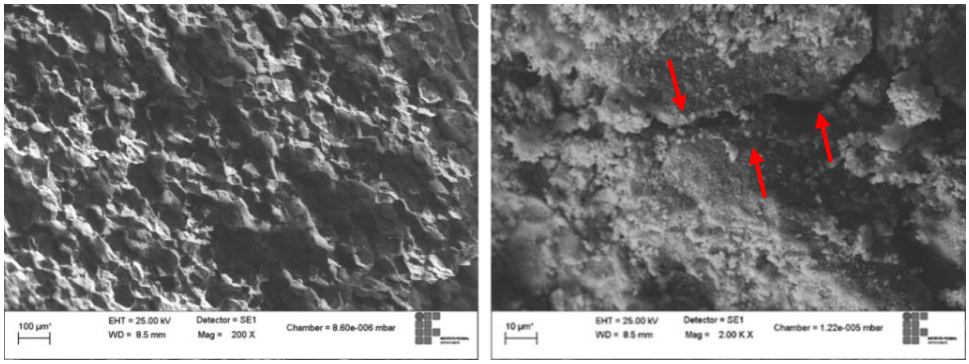



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Durante a realização do teste experimental e conforme visto na Figura 51, constatou -se que a cal com 60%CC demorou um maior tempo para ser totalmente recoberta pela escória, aproximadamente 1 minuto e 10 segundos. E a ocorrência deste fato se dá

provavelmente pela maior diminuição da temperatura da escória, devido a maior porcentagem de $CaCO_3$ neste caso. Esta maior diminuição da temperatura provavelmente causou uma maior formação de fases sólidas em torno das partículas de cal, conforme foi mostrada na Figura 49 e 50, assim como sua viscosidade (durante os instantes iniciais) e diminuindo sua velocidade de dissolução. A Figura 52 mostra as imagens da superfície da cal 80%CC através da análise BSE no MEV, onde se observa uma grande quantidade de fissuras na partícula de cal.

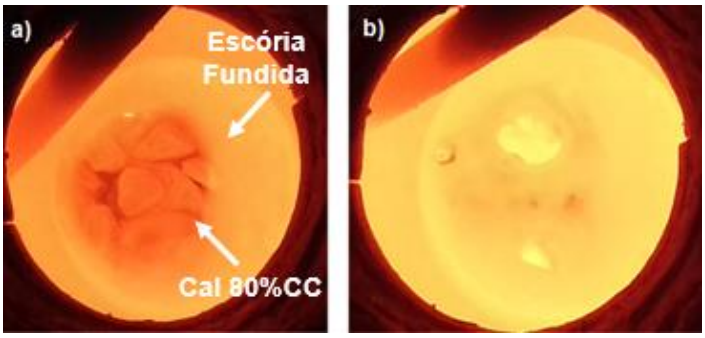
**Figura 52** - Imagem do MEV da partícula de cal 80%CC (setas indicam fissuras).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se na figura que na superfície da cal 80%CC existem algumas fissuras, indicadas pelas setas em vermelho, assim como na cal 60%CC. Já a Figura 53, mostra a partícula de cal com núcleo de calcário em contato com a mistura de escória inicial.

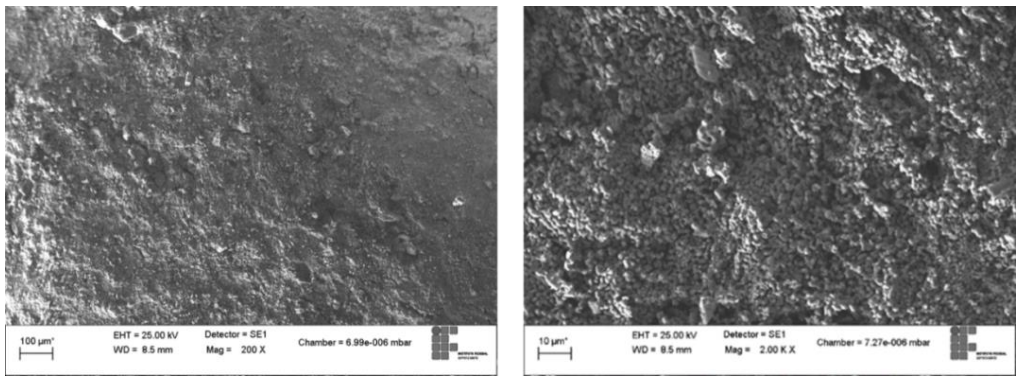
**Figura 53** - Partícula de Cal 80% CC; a) logo após a adição na escória; b) após 50 segundos de teste.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Durante a realização do teste experimental, e conforme mostrado na figura, observou que a cal com 80% CC demorou 50 segundos (contra 1 min e 10 segundos da 60%CC) para ser totalmente coberta pela escória. Além disso, como na partícula 60%CC, também pôde se observar uma espumação e desprendimento de bolsões de gases. A Figura 54 mostra as imagens da superfície da cal 100%CC realizada através da análise BSE no MEV.

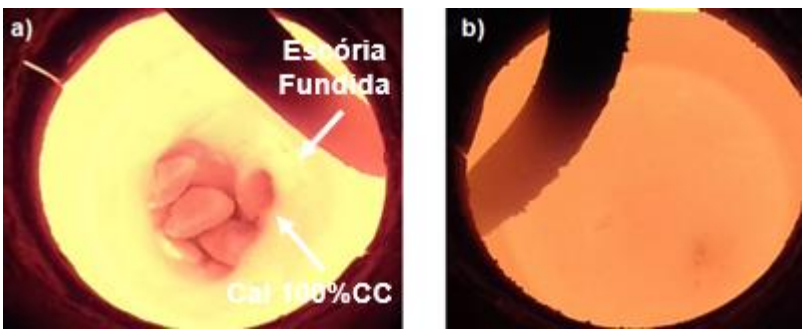
**Figura 54** - Imagem do MEV da partícula de Cal 100%CC.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nota-se na figura, que diferente das imagens das cales parcialmente calcinadas (60%CC e 80%CC) a cal 100%C possui uma menor granulometria e maior quantidade de poros aparentes. Já a Figura 55 mostra a partícula de cal 100%CC em contato com a mistura de escória inicial.

**Figura 55** - Partícula de cal 100% CC; a) logo após a adição na escória, b) após 40 segundos de teste.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

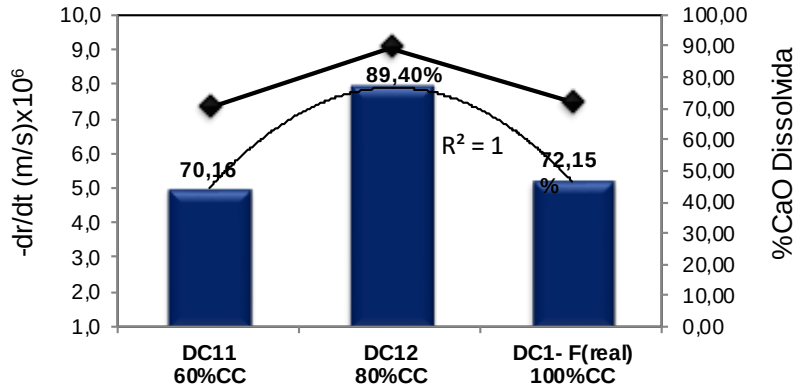
Durante a realização do teste experimental, e conforme se observa na figura, observou que a cal com 100%CC demorou 40 segundos para ser totalmente coberta pela escória. Não foi observada espumação aparente e nem desprendimento de bolsões de gases. A Tabela 37 mostram os resultados das porcentagens e massas de cal dissolvida para os testes de %CC, além das suas respectivas velocidades e condição das cales utilizadas. Os dados da Tabela 37 foram resumidos na Figura 56 abaixo, onde é possível concluir que o melhor resultado foi alcançado com a cal 80%CC, seguido por 100%CC e por último 60%CC.

**Tabela 37** - Porcentagens e massa de cal dissolvida, velocidade e dissolução da cal, e condição da cal utilizada nos testes de %CC.

| | Misturas | %FeO/%$SiO_2$ | Massa de cal dissolvida (g) | % de cal dissolvida | -dr/dt (m/s) | Condição da cal usada |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % de Calcinação | DC11 | 1,61 | 24,56 | 70,16 | $5,0x10^{-6}$ | 60%CC, 950ºC por 3h |
| | DC12 | 1,61 | 31,29 | 89,40 | $7,9x10^{-6}$ | 80%CC, 950ºC por 3h |
| | DC1- $F_{real}$ | 1,61 | 25,25 | 72,15 | $5,2x10^{-6}$ | 100%CC, 950ºC por 3h |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

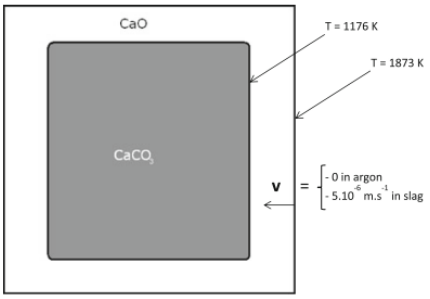
**Figura 56** - Relação das velocidades de dissolução da cal com a %CC.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Maruoka e Nogami (2016) afirmam que a efervescência/bolhas de $CO_2$ ajudam na dissolução da cal, e que, além disso, a decomposição dos carbonatos das cales parcialmente calcinadas aumenta a porosidade e a efervescência da escória, o que pode romper/quebrar a camada de silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$) formada na superfície da cal. Entretanto, isso reduz a temperatura da escória, pela reação ser endotérmica, e sendo assim, conclui-se que o fornecimento de calor da escória fundida à cal é essencial e a condutividade térmica é necessária para ocorrer esse comportamento. Deng *et. al.* (2013) retratam que para partículas de calcário ou cales com baixa calcinação, pode ocorrer a sinterização da superfície da cal antes de toda decomposição dos carbonatos, reduzindo a reatividade, como visto na Figura 57.

**Figura 57** - Camada de CaO sinterizada recobrindo o núcleo de calcário.




Fonte: DENG et. al. (2013).

O valor da porcentagem de cal dissolvida no teste com 60% CC pode ser praticamente o mesmo para o teste com 100% CC (70,16% e 72,15% respectivamente) e é um indício que este fenômeno começou a ocorrer para essa porcentagem de calcinação.

É possível observar que a maior velocidade de dissolução da cal ocorreu para a mistura DC12, com 80% de calcinação. Uma das possíveis explicações para esse fato seria que, ao entrar em contato com o banho metálico, o núcleo de calcário geraria poros, ou até mesmo fissuras, na partícula de cal, elevando a área superficial. Entretanto, há um limite entre os benefícios gerados pela maior área superficial (ocasionada pela decomposição dos carbonatos) e a queda de temperatura provocada com a utilização de partículas de cal com calcário. Foi o que mostrou a mistura DC11 com 60% de

calcinação, a qual apresentou praticamente o mesmo valor de velocidade de dissolução da cal que a mistura DC1-$F_{real}$ com 100% de calcinação.

Através dos testes pode se observar que a influência da % de calcinação exerce um maior papel na velocidade de dissolução da cal, uma vez que o melhor resultado foi para 80% de calcinação com 89,4% de cal consumida. Já quando comparado a porcentagem de cal consumida das misturas DC1-$F_{real}$ (100% calcinado) e DC11 (60% calcinado), foram praticamente iguais (72,15% e 70,16% respectivamente), o que indica que pode ser utilizada cal com até 60% de calcinação sem prejudicar a dissolução da cal no processo (porém, deve ser considerado a queda de temperatura gerada pela decomposição dos carbonatos).

### 5.3.2 Influência do tipo de Calcinação

Os testes realizados variando o tipo de calcinação foram realizados com objetivo de avaliar a influência de diferentes condições de calcinação no processo de dissolução da cal. Para isso, o calcário foi calcinado a 950ºC por 3 horas, outra amostra foi a 1200ºC por 1 hora e a última a 1200ºC por 3 horas. A Tabela 38 mostra os resultados das porcentagens e massas de cal dissolvida para os testes variado tipo de calcinação, além das suas respectivas velocidades e condição das cales utilizadas.

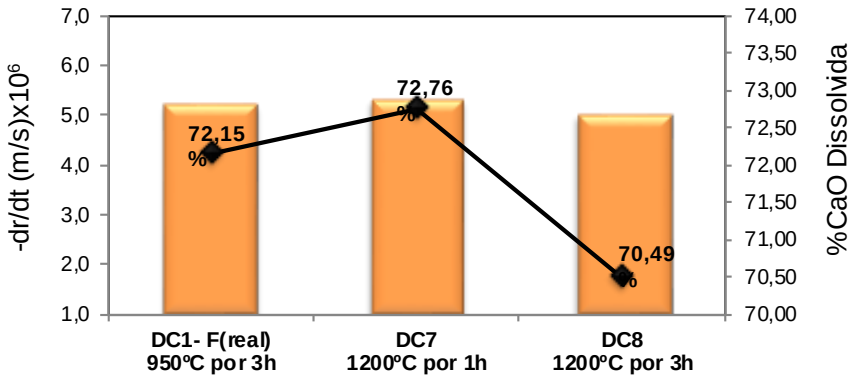
**Tabela 38** - Porcentagens e massa de cal dissolvida, velocidade e dissolução da cal, e condição da cal utilizada nos testes de tipo de CC.

| | Misturas | %FeO/%$SiO_2$ | Massa de cal dissolvida (g) | % de cal dissolvida | -dr/dt (mm/s) | Condição da cal usada |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tipo de Calcinação** | **DC1- $F_{real}$** | 1,61 | 25,25 | 72,15 | $5,2x10^{-6}$ | 100%CC, 9,00mm, 950ºC por 3h |
| | **DC7** | 1,61 | 25,46 | 72,76 | $5,3x10^{-6}$ | 100%CC, 9,00mm, 1200ºC por 1h |
| | **DC8** | 1,61 | 24,67 | 70,49 | $5,0x10^{-6}$ | 100%CC, 9,00mm, 1200ºC por 3h |

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Os dados da Tabela 38 foram resumidos na Figura 58 abaixo, onde é possível concluir que praticamente não houve variação na velocidade nos testes com variação do tipo de calcinação.

**Figura 58** - Relação das velocidades de dissolução da cal com a %CC.

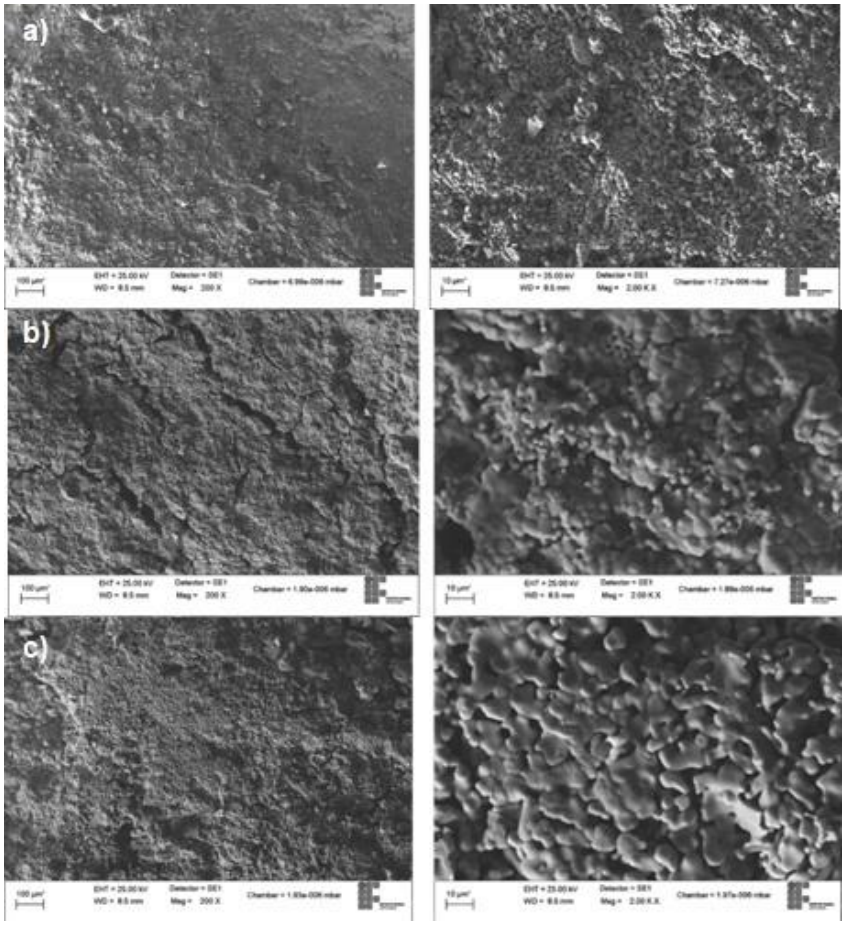



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As imagens geradas das partículas de cales no MEV podem ser vistas na Figura 59. Nota-se que a calcinação na temperatura de 950ºC gerou uma microestrutura com a presença de grãos menores. Logo, com tendência a porosidade aparente maior que as calcinações a 1200ºC. O resultado, sugere que a temperatura mais elevada associada a um tempo mais prolongado, promove o crescimento das partículas através de processos de aglomeração difusivos e/ou por semi-fusão.

Observou-se também uma grande quantidade de fissuras nas partículas de cal com calcinação a 1200ºC, o que pode ter influenciado no resultado uma vez que a escória tende a penetrar por essas rachaduras. Esse fato pode ser notado na Figura 60 no teste preliminar com calcinação de 1200ºC por 1 hora que apresentou claramente a penetração da escória nestas fissuras.

**Figura 59** - Imagens das superfícies dos cales com diferentes tipos de calcinações. a) 950ºC por 3 horas; b) 1200ºC por 1 hora; c) 1200ºC por 3 horas.




Fonte: Elaborado pela autora (2020).

**Figura 60** - Penetração de escória nas fissuras de cales calcinadas a 1200ºC por 1h.

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

# 6 CONCLUSÕES

- Sobre o ponto de vista da quantidade de MgO necessária para saturar a escória em MgO, é mais interessante ter uma escória com menores concentrações de $SiO_2$ e maiores concentrações de CaO. Um aumento na $\%SiO_2$ causa uma diminuição na atividade do MgO e consequente aumento no seu teor de saturação;
- Existe uma correlação entre o aumento da relação $\%FeO/\%SiO_2$ e a velocidade de dissolução da cal, que nesse caso, diminuiu. Isso ocorreu porque uma porcentagem mais alta de FeO aumenta a densidade e reduz a viscosidade da escória. Neste caso, um aumento da concentração de FeO na escória também causou um aumento na atividade do CaO, pois a concentração de $SiO_2$ diminuiu, e consequentemente diminuiu o termo $\Delta(\%CaO)$, o que reduziu a velocidade de dissolução da cal;
- A escória de maior densidade promoveu maior formação de espuma e, consequentemente, maior interação da partícula de cal com a escória, o que provavelmente aumentou a taxa de dissolução da cal;
- No trabalho desenvolvido, a diminuição no termo $\Delta(\%CaO)$ foi o fator preponderante para a diminuição da velocidade, uma vez que o aumento na densidade foi irrelevante, mesmo com uma menor formação de fases sólidas quando se aumentou a concentração de FeO;
- No caso de Hamano *et. al.* (2004), houve um aumento da velocidade com o aumento do %FeO (e consequente diminuição da %CaO e $\%SiO_2$). Assim, os fatores preponderantes no aumento da velocidade foi o aumento da "*drive force*" (termo $NCaO_{Sat}$-NCaO) e da densidade, que nestes experimentos foram relevantes;
- A principal diferença entre o presente trabalho e o de Hamano *et. al.* (2004) é que neste último, a porcentagem, e consequentemente a massa de CaO, foi menor, o que colaborou para o aumento da velocidade. Sendo assim, é possível afirmar que um aumento na relação do $\%FeO/\%SiO_2$ na escória aumenta a

velocidade de dissolução da cal, e que uma redução na concentração de CaO da escória também colabora para o aumento dessa velocidade de dissolução;

- Pode-se afirmar que o aumento na relação do $\%FeO/\%SiO_2$ na escória é vantajoso para o processo, pois isto causa um aumento na atividade do CaO, e diminuindo o termo $\Delta(\%CaO)$, permitindo que sua atividade seja igual a 1 (o que é importante para o processo de fabricação de aço em convertedores BOF) para menores concentrações ou massas de CaO, reduzindo o consumo de cal no processo. Além disto, uma menor quantidade de CaO adicionada na escória causa um aumento na sua velocidade de dissolução, conforme demonstrado por Hamano *et. al.* (2004);
- Quando se compara a escórias com um aumento de 5,0g de FeO, o aumento nos valores de *k* (devido a menor formação de fases sólidas e à dissolução mais rápida destas) foi o fator preponderante para o aumento da velocidade;
- A maior velocidade de dissolução da cal ocorreu quando foi utilizada uma cal com 80% de calcinação, sendo a possível explicação o fato de que, ao entrar em contato com o banho metálico, o núcleo de calcário geraria poros, ou até mesmo fissuras, na partícula de cal, elevando a área superficial;
- Há um limite entre os benefícios gerados pela maior área superficial ocasionada pela decomposição dos carbonatos) e há queda de temperatura provocada com a utilização de partículas de cal com calcário. Foi o que mostrou a mistura com 60% de calcinação, a qual apresentou praticamente o mesmo valor de velocidade de dissolução da cal que a mistura DC1 com 100% de calcinação.

# REFERÊNCIAS


ATHAYDE JÚNIOR, João Domingos Guimarães de. **Otimização da injeção de gás inerte no convertedor MRP-L**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

AUAD, Marcos Venturoli. **Desenvolvimento de modelo para cálculo de adições no processo de Slag Splashing e Slag Coating de um Basic Oxygen Furnace (BOF).** 2018. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERICKSSON, G.; HACK, K.; MAHFOUD, R.B. *et. al*. **FactSage thermochemical software and data bases**. Calphad Elsevier Ltd, vol. 26, 2002, pp. 189-228

BAN-YA, Shiro. **Preface**. ISIJ International, vol., nº2, 1993, p.1.

BORGES, Ronaldo Adriano Alvarenga. **Análise multivariada dos principais fatores que afetam o desgaste (vida) do revestimento refratário das panelas de transporte de aço na Aciaria da Usina de Cubatão-Usiminas**. 2016. 197 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

BOUINEAU, Vicent; PIJOLAT, Michkle, SOUSTELLE, Michel**. Characterisation of the chemical reactivity of a $CaCO_3$ powder for it decomposition**. Journal of the European Society, vol. 18, 1998, pp. 1319 – 1324.

CAMPOS, Vicente Falconi. **Tecnologia de fabricação do aço líquido**. Belo Horizonte: UFMG,1980.

CICUTTI C., VALDEZ M., PEREZ T., DONAYO R., PETRONI J., Analysis of slag foaming during the operation of an Industrial Converter, **Latin American Applied Research**, vol.32, 2001, pp. 237-240.

CICUTTI C., VALDEZ M., PEREZ T., DONAYO R., PETRONI J., GOMEZ A., FERRO L., Study of slag-metal reactions in an LD-LBE converter**, International Conference On Molten Slags**, Stockholm, 2000.

CHAVES, Alin Júnior Machado. **Avaliação do desempenho operacional de um convertedor LD através do desenvolvimento do processo de sopro com lança de quatro furos**. 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CHEREMISINA, E.; SCHENK, J.; NOCKE, L.; PAUL, A.; WIMMER, G. **Influence of Magnesium Oxide Content on Kinetics of Lime Dissolution in Steelmaking Slags.** ISIJ International, Vol. 57, nº 2, 2017, pp. 304–313

CUNHA, J; GUIMARÃES, J.E.P.; FERREIRA, B.A.; ROQUETE, B. **Análises de calcário e indústria de cal no Brasil**. In: Boletim 33, do Laboratório da Produção Mineral – LPM/DNPM. 1949.

DENG, Tengfei. **Study on the dissolution of lime and dolomite in converter slag**. Royal. 2012. 56 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Department of Material Science and Engineering, Institute of Technology (KTH), Stockholm, 2012.

DENG, T.; GLASER, B. SICHEN, D. **Experimental design for the mechanism study of lime dissolution in liquid slag**. Steel Research, nº 83, 2012, pp. 259-268.

DENG T., GRAN J., SICHEN D., **Dissolution of lime in synthetic 'FeO'-$SiO_2$ and CaO-'FeO'-$SiO_2$ slags**, Steel Research, nº 5, 2010, pp. 352.
DENG, T.; NORTIER, P.; EK, M.; SICHEN, DU. **Limestone dissolution in converter slag at 1873K (1600ºC)**. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, vol. 44b, 2013

DOGAN, N.; BROOKS, G.; RHAMDHANI, M.A. **Kinetics of flux dissolution in oxygen steelmaking**. ISIJ International, vol. 49, nº 10, 2009, pp. 1474-1482.

FACTSAGE. General Information: **The Integrated Thermodynamic Databank System,** c2018. Página inicial. Disponível em: < http://www.factsage.com/fs_general.php>. Acesso em 27 de set. de 2020.

FACUNDES, Willian**. Avaliação da escória de convertedor LD para a prática do processo Slag Splashing. 2008. 54 f.** Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2008.

GALLAGHER, P. K.; SANDERS, J. P. **Kinect analysis usins simultaneous TG/DSC measurements Part I: decomposition of calcium carbonate in argon**. Thermochimica Acta, 6941, 2002, p. 1-14.

GALO, J.B. e GAMA JÚNIOR, N. A. **CAL**, Sumário Mineral, v.35, 2015, p. 36-37.

GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A.; DE DIEGO, L. F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. **Calcination of calcium-bases sorbents at pressure in a broad range of $CO_2$**. Chemical Engineering Science, vol. 57, 2002, p. 2381-2393,

GONÇALVES, H.; CARNEIRO, C.; ARAÚJO, T. **Estudo microestrutural da escória de convertedor LD e sua relação com o processo de desfosforação**, Tecnologia Metalurgia, Materiais e Mineração, vol. 11, nº1, 2014, pp. 41-49.

GONÇALVES, Wanderlei Miguel**. Adequação do processo de fabricação de aço LD, utilizando o ferro gusa líquido com baixo teor de silício**. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

HAMANO, T.; FUKAGAI, S.; TSUKIHASHI, F**. Reaction mechanism between solid CaO and FeO-CaO-$SiO_2$-P2O5 slag at 1573K**. ISIJ International, vol. 46, nº4, 2006, pp.490-495.

HAMANO, T.; HORIBE, M.; ITO, K. **The dissolution rate of solid lime into molten slag used for hot-metal dephosphorization**. ISIJ International, vol. 44, nº 2, 2004, pp. 263-267.

HECK, Nestor Cezar. **Calcinação**. Metalurgia Extrativa dos Metais Não Ferrosos II-A – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, DEMET. Disponível em: < www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf>. Acesso em fevereiro 2017>. Acesso em: 30 mar. 2020.

HEJJA, A.; HOWAT, D.; JOCHENS, P. **The effect of the reactivity of lime on desulphurization efficiency in the basic oxygen furnace**, Journal of the South African Institute of mining and metallurgy, 1973, pp. 249 – 257.

HUSKEN, R.; FECHNER, R.; CAPPEL, J. **Use of hot metal with High phosphorus content in combined blowing BOF converters**, AISHTech, vol. 11, 2011, pp.1127-1144.

JUNG, I.-H.; HUDON, P.; VAN ENDE, M., A.; KIM, W. Y. **Thermodynamic database for $P_2O_5$-containing slags and its application to the dephosphorization process**. AISTech Proceedings, 2014, pp. 1257-1268.

KIRMSE, Odair José. **Estudo do comportamento metalúrgico do reator "Kambara" através de modelagem física**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Materiais e Metalurgia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

KITAMURA, S. **Dissolution behavior of lime into steelmaking slag**, ISIJ International, vol.57, nº1, 2017, pp. 1670–1676.

KOBAYASHI, Y.; YIMING, T.; TAKAHASHI, S.; ENDO, R. **Thermal Conductivity of $2CaO{\cdot}SiO_2$ Bearing Solid Solution**. ISIJ International, vol. 57, nº 10, 2017, pp. 1698 - 1702.

KOZAKEVITCH, P. **Foams and emulsion in steel making**. Journal of Metals,1969, pp. 57- 58.

LEE, J. **Thermodynamics of steelmaking**. Korea University, Seoul, v. 2 , p. 123-133, 13 maio 2013. Disponivel em: <http://www.koreauniv.pure.elsevier.com/en/>. Acesso em: 30 mar. 2020.

MARUOKA, N.; NOGAMI, H. **Rapid Dissolution of quicklime into molten slag by internally formed gas.** AIST Trans., 13, 2016, nº. 5, pp.164.

MATSUSHIMA, Masaki; YADOOMARU, Shigeyuki; MORI, Katsumi; KAWAI, Yasuji. **A fundamental study on the dissolution rate of solid lime into liquid slag**. ISIJ International, vol. 17, 1997, pp. 442-449.

MEIER, A,; BONALDI, E.; CELLA; G. M.; LIPINSKI, W.; PALUMBO, R.; STEINFELD, A.; WIECKERT, C.; WUILLEMIN, D. **Towards the industrial solar production of lime**. PSI Scientific Report, vol. V, pp. 31-32.

MOTTA, Leonardo Silva. **Análise qualitativa da descarburação do MRPL da ArcelorMittal Inox Brasil através do teor de oxigênio do gás da exaustão.** 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

MOURÃO, Marcelo Breda; YOKOJI, Akira; MALYNOWSKYJ, Antonio. **Introdução a Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2006.

NOGUCHI, F., UEDA, Y.; YANAGASE, T. **The mechanism of calcium oxide dissolution into slag melts**. Proceedings World Min. Met. Technol., vol. 2, 1976. pp. 685–692.

OLIVEIRA, José Roberto de; BERGER, Anna Paula Littig; PEZZIN, Rodrigo de Oliveira; GRILLO, Felipe Fardin, JUNCA, Eduardo; FURTADO, Henrique Silva. **Analysis of the influence of adding $CaF_2$ and $Na_2O$ to steel desulfurizing mixtures using computational thermodynamics***.* Journal of Materials Research and Technology (JMR&T), vol. 8, 2019. pp. 4651-4658.

PAHLEVANI, F., KITAMURA, S., SHIBATA, H., MARUOKA, N., **Distribution of P2O5 between solid solution of $2CaO\cdot SiO_2$–$3CaO\cdot P_2O_5$ and liquid phase**, ISIJ International, Vol. 50, nº6, 2010, pp. 822–829.

POLESE, Marina de Oliveira. **Estudo da expansibilidade e da microestrutura de escória de aciaria LD e EAF**. 2007. 271 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007

ROSENQVIST, Terkel. **Principles of Extractive Metallurgy**. Trondheim: Tapir Academic Press, ed. 2 2004. Disponível em: < https://books.google.com.br >. Acesso em : 31 mar. 2020.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. **Calcário e Dolomito**. In: Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Disponível em: < http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1051>. Acesso em : 30 mar. 2020.

SANTOS, Inamara Amanda Souza; MEDEIROS, Vanessa Rodrigues de; LIMA, Willian dos Reis; SILVA, Aline Lima da; MAIA, Breno Totti; OLIVEIRA, José Roberto de. ***Slag Splashing*: simulation and analysis of the slags conditions**. **vol.8, 2019, pp. 6173-6176.**

SARKAR, R.; ROY, U.; GHOSH, D**. A model for dissolution of lime in steelmaking slags**, Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 47B, 2016, pp. 2651–2665.

Science Technology & Engineering. Produtos e Serviços: **FactSage,** c2016. Página inicial. Disponível em: < http://www.ste-metals.com.br/factsage.php>. Acesso em 27 de set. de 2020.

SCHLITT, W.J.; HEALY, G.W. **Kinetics of Lime dissolution in calcium oxide-ferrous oxide-silicon dioxide slags.** Amer. Ceram. Soc., Bull., vol. 50, no. 12. 1971. pp. 954–957.

SLAOUI, Said; BOUNAHMIDI, Tijani. **Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de decomposition de la pierre à chaux**. C. R. Chimie, nº7, 2004, p 559-568.

SOARES, Bruno Daniel**. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SUN, Zhi. H. I.; GUO, X.; DYCK, J.V.; GUO, M.; BLANPAIN, B. **Phase Evolution and Nature of Oxide Dissolution in Metallurgical Slags.** AIChE, vol. 59, nº 8, 2013, pp. 2907-2916.

TANAKA, T.; OGISO, Y.; UEDA, M.; LEE, J. **Trial on the Application of Capillary Phenomenon of Solid CaO to Desulfurization of Liquid Fe**. ISIJ International, vol. 50, n. 8, 2010, pp. 1071–1077.

TRIKKEL, Andres. **Estonian Calcareous Rocks and Oil Shale Ash as Sorbents for $SO_2$.** 2001. 70 f. Tese de doutorado (Thesis on chemistry and chemical engineering) - Tallinn Technical University, Tallinn,2001.

TROMMER, R.M. *et. al*. **Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória $SiO_2$-CaO-Al2O3-MgO em tijolos refratários de MgO-C**. Revista Matéria, v.13, nº 1, 2008, p. 56 – 64.

VIEIRA, Ludimila Melo. **Influência da Basicidade da Escória, da Granulometria e do Teor de Calcinação da Partícula de Cal na sua Dissolução aplicada ao Processo de Fabricação de Aço em Convertedor.** 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

VILELA, A. C. F.; BIELEFELDT, W.; ROCHA, V.C.; ALMEIDA, R.A.M. **Fundamentos de Escória de Aciaria**. Palestra proferida na 4ª Edição da ABM Week. São Paulo, em 01 de out. de 2018.

WEI, Pan; SANO, Masamichi; HIRASAWA, Masahiro; MORI, Kazumi. **Kinects of Phosphorus Transfer between Iron Oxide Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration under Ar-$O_2$ Atmosphere**. ISIJ International, vol. 33, n. 4, 1993, pp. 479-487.

# APÊNDICE A

## BALANÇO TÉRMICO

**Considerações:**

Gusa = **953,0g** a **1400ºC (1673K)**

Escória = **100,0g** a **1400ºC (1673K)**

Entrada de CaO = **35,0g** a **25ºC (298K)**

| Entrada | Saída |
|---|---|
| Resfriamento do Fe de 1673K a 298K | Aquecimento do Fe de 298K a T |
| Resfriamento do $SiO_2$ de 1673K a 298K | Aquecimento do $SiO_2$ de 298K a T |
| Resfriamento do FeO de 1673K a 298K | Aquecimento do FeO de 298K a T |
| Resfriamento do MgO de 1673K a 298K | Aquecimento do MgO de 298K a T |
| Entalpia de fusão do Fe | Aquecimento do CaO de 298K a T |
| Entalpia de fusão do $SiO_2$ | Entalpia de fusão do Fe |
| Entalpia de fusão do MgO | Entalpia de fusão do $SiO_2$ |
| ~ | Entalpia de fusão do MgO |

$$\mathbf{H_{entrada} = H_{saída}}$$

**Equação da Entalpia:**

$(H_T - H_{298}) = AT + Bx10^{-3}\ T^2 + (Bx10^{5)}/T + D$ cal/mol

$n\ x\ (H_T - H_{298}) = nxA\ T + nxBx10^{-3}\ T^2 + (nxBx10^5)/T + nxD$ cal

Sendo n o número de mols.

| Composto | Massa molar (g/mol) | A | B | C | D | H_fusão (cal/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$SiO_2$** | 60.08 | 14.4 | 1.02 | 0 | -4696 | 3600 |
| **FeO** | 71.844 | 16.3 | 0 | 0 | -1200 | 7400 |
| **MgO** | 40.3044 | 10.18 | 0.87 | 1.48 | -3609 | 19000 |
| **CaO** | 56.0774 | 11.67 | 0.54 | 1.56 | -4051 | 19000 |
| **Fe** | 55.845 | 6.74 | 0.8 | 0 | -825 | 3300 |

**Escória DC1-I:**

**ENTRADA**

Resfriamento do Fe de 1673K a 298K

$\mathbf{(H_{1673} - H_{298})^{Fe}}$ = 6.74x(1673) + 0.8x10$^{-3}$x(1673)$^2$ + 0/1673 – 825 = 12690.1632 cal/mol

$n^{Fe} = m^{Fe}/MM^{Fe}$ = (953g) / (55.845g/mol) = 17.0650909 mols

$\mathbf{n^{Fe}x(H_{1673} - H_{298})^{Fe}}$ = 17.065 x 12690.1632 = **216558.7882 cal**

Entalpia de fusão do Fe

$\mathbf{n^{Fe}xH_{fusão}^{Fe}}$ = 17.065 x 3300 = **56314.8 cal**

Resfriamento do $SiO_2$ de 1673K a 298K

$\mathbf{(H_{1673} - H_{298})^{SiO2}}$ = 14.4x(1673) + 1.02x10$^{-3}$x(1673)$^2$ + 0/1673 – 4696 = 22250.10758 cal/mol

$n^{SiO2} = m^{SiO2}/MM^{SiO2}$ = (35.91g) / (60.08g/mol) = 0.597703063 mols

$\mathbf{n^{SiO2}x(H_{1673} - H_{298})^{SiO2}}$ = **13298.95744 cal**

Entalpia de fusão do $SiO_2$

$\mathbf{n^{SiO2}xH_f^{SiO2}}$ = 0.597703063 x 3600 = **2151.731 cal**

Resfriamento do FeO de 1673K a 298K

$\mathbf{(H_{1673} - H_{298})^{FeO}}$ = 16.3x(1673) + 0x10$^{-3}$x(1673)$^2$ + 0/1673 – 1200 = 26069.9 cal/mol

$n^{FeO} = m^{FeO}/MM^{FeO}$ = (57.94g) / (71.844g/mol) = 0.806469573 mols

$\mathbf{n^{FeO}x(H_{1673} - H_{298})^{FeO}}$ = **21024.58112 cal**

Resfriamento do MgO de 1673K a 298K

$\mathbf{(H_{1673} - H_{298})^{MgO}}$ = 10.18x(1673) + 0.87x10$^{-3}$x(1673)$^2$ + (1.48x10$^5$)/1673 – 3609 = 15945.67207 cal/mol

$n^{MgO} = m^{MgO}/MM^{MgO}$ = (6.151g) / (40.3044g/mol) = 0.152588799 mols

$\mathbf{n^{SiO2}x(H_{1673} - H_{298})^{SiO2}}$ = **2433.130954 cal**

Entalpia de fusão do MgO

$\mathbf{n^{MgO}xH_f^{MgO}}$ = 0.152588799 x 19000 = **2899.187 cal**

**$H_{entrada}$ = 314681.1759 cal**

**SAÍDA**

$n^{Fe}x(H_T - H_{298})^{Fe}$ = 115.0187125x(T) + 0.013652073x$(T)^2$ + 0/ T – 14078.69997

$n^{SiO2}x(H_T - H_{298})^{SiO2}$ = 8.606924101x(T) + 0.000609657x$(T)^2$ + 0/ T – 2806.813582

$n^{FeO}x(H_T - H_{298})^{FeO}$ = 13.14545404x(T) + 0x$(T)^2$ + 0/ T – 967.7634876

$n^{MgO}x(H_T - H_{298})^{MgO}$ = 1.553353976x(T) + 0.000132752x$(T)^2$ + (22583.14229)/ T – 550.6929764

$n^{CaO}x(H_T - H_{298})^{CaO}$ = 7.28368291x(T) + 0.000337034x$(T)^2$ + (97365.42707)/ T – 2528.380417

$n^{Fe}xH_{fusão}{}^{Fe}$ = 17.065 x 3300 = **56314.8 cal**

$n^{SiO2}xH_f{}^{SiO2}$ = 0.597703063 x 3600 = **2151.731 cal**

$n^{MgO}xH_f{}^{MgO}$ = 0.152588799 x 19000 = **2899.187 cal**

**$H_{saída}$ = 145.6081275x(T) + 0.014731516x$(T)^2$ + 119948.5694/ T – 20932.35044 + 61365.7181**

Portanto:

**314681.1759 = 145.6081275x(T) + 0.014731516x$(T)^2$ + 119948.5694/ T – 20932.35044 + 61365.7181**

Multiplicando a equação por T e isolando um dos lados:

**274247.808xT - 145.608x$T^2$ - 0.014732x$T^3$ - 119948.569 = 0**

**Raiz 1 = 1618.06559; raiz 2 = -11502.2935; raiz 3 = 0.43747**

**Portanto, toma-se como solução a raiz 1, 1618.06559 K, e converte-se para 1345.07 ºC.**

Este processo de cálculo foi feito para as 6 escórias, conforme as composições que seguem na tabela. Onde uma das raízes da equação de terceiro grau é a temperatura atingida no balanço térmico:

| Mistura | $SiO_2$ | FeO | MgO | CaO | Fe | T_balanço_térmico (ºC) | Raiz 2 | Raiz 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DC1- I** | 35.91 | 57.94 | 6.15 | 35 | 953 | 1345.07 | -11502.2935 | 0.43747 |
| **DC2- I** | 21.54 | 72.31 | 6.15 | 35 | 953 | 1344.78 | -11655.7720 | 0.43906 |
| **DC3- I** | 15.38 | 78.47 | 6.15 | 35 | 953 | 1344.67 | -11723.4423 | 0.43974 |
| **DC4- I** | 33.25 | 61.04 | 5.71 | 35 | 953 | 1345.00 | -11536.1978 | 0.43194 |
| **DC5- I** | 20 | 74.29 | 5.71 | 35 | 953 | 1344.75 | -11678.5871 | 0.43339 |
| **DC6- I** | 14.29 | 80 | 5.71 | 35 | 953 | 1344.63 | -11741.3700 | 0.43401 |