

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica



Trabalho de Formatura

**Implementação de um Modelo Matemático para
Descarburação de Aços Inoxidáveis**

**Aluno: Sidinei Colodeti Cristo nºusp 1750868
Orientador: Prof. Marcelo de Aquino Martorano**

Novembro de 1998

Índice

Agradecimentos	01
Resumo	02
1. Introdução	03
2. Objetivos	05
3. Revisão Bibliográfica	
3.1. Modelo de Assai e Szekely	06
3.2. Modelo de Fruehan.....	11
3.3. Modelo de Deb Roy e Robertson	15
3.3.1. Modelos de Coeficientes de Transferência de Massa.....	22
3.4. Modelo de Wijik e Sjöberg.....	25
4. Materiais e Métodos	
4.1. Implementação do Modelo Matemático	
4.1.1. Hipóteses Consideradas.....	31
4.1.2. Equacionamento do Modelo Matemático.....	33
4.1.3. Seqüência de Cálculo do Modelo Matemático.....	38
4.2. Aquisição de Dados.....	48
5. Resultados da Discussão	
5.1. Implementação do Modelo Isotérmico e sem Presença de Silício e Manganês	
5.1.1. Verificação do Programa.....	53
5.1.2. Análise do Modelo para Diferentes Parâmetros	55
5.2. Implementação do Modelo com Variação de Temperatura e Presença de Silício e Manganês	60
6. Conclusão.....	61
7. Referências Bibliográficas.....	72
Apêndice 1	74
Apêndice 2	78

Agradecimentos

Primeiramente devo agradecer a Deus por me dar condições para a conclusão deste trabalho e todas pessoas que me ajudaram, mas quero agradecer especialmente :

Ao ilustríssimo Prof. Dr. Marcelo Martorano por ter tido paciência, dedicação e sobretudo muito empenho apesar de todas as dificuldades, que além de se mostrar um excelente orientador, também se mostrou um excelente amigo.

À minha família que me ajudou nas horas em que mais precisei.

À minha noiva, Tatiana ,que soube compreender todas as vezes em que não estive presente e que algumas vezes me ajudou na digitação do próprio trabalho.

À empresa Aços Villares S.A. na pessoa do Prof. Ferdinando L. Cavalante que forneceram gentilmente as análises de escória.

À empresa Voith S.A. que nos abriu suas portas sem restrições, nos fornecendo dados fundamentais para o trabalho, e também compartilhando sua experiência no uso de conversores para descarburização de aços inoxidáveis. Dentre os funcionários desta empresa gostaria de agradecer especialmente :

Aos Engenheiros Sr. Waldir C. Trafaniuc e Sr. Amandio da Cruz Pires pelo pronto atendimento em cooperar com o trabalho colocando todos os recursos disponíveis a nossa disposição, ao Técnico Sr. Roberto Alves da Silva, que nos apoiou demasiadamente, ao Operador do conversor Sr. Nivaldo Faria Gonçalves, ao Químico Sr. Alan Furlan e os Operários que muito nos auxiliaram: Sr. José Claudio Resende, Sr. Valdir dos Santos, Sr. José Severino do Nascimento.

Ao prof. Eduardo Carmargo de Oliveira Pinto pela atenção dada no esclarecimento de algumas dúvidas.

Às bibliotecárias da Escola: Cláudia Fernanda de Lima e Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian que nos auxiliaram nas pesquisas bibliográficas.

À todos que de uma forma ou outra me ajudaram.

Resumo

Uma das etapas da produção de aços inoxidáveis é a descarburização, que quando realizada em conversores do tipo AOD (Argon Oxygen Decarburization), injetam-se pela parte inferior misturas de oxigênio e um gás inerte com o objetivo de oxidar o carbono formando gás CO e diminuir a pressão parcial deste gás dentro das bolhas. À medida em que o teor de carbono cai, torna-se mais difícil oxidá-lo e por outro lado, torna-se mais fácil oxidar o cromo. Para evitar que isto ocorra injetam-se misturas com a relação entre a vazão de oxigênio e vazão de gás inerte cada vez menores, aumentando a diluição do gás CO.

Para se determinar quais vazões de oxigênio e gás inerte adotar e em quais momentos a relação entre elas deve ser modificada foram criados alguns procedimentos⁽¹³⁾. Estes procedimentos foram baseados em tentativa e erro e geralmente funcionam bem apenas para condições iniciais especificadas, mas não conseguem otimizar o processo do ponto de vista econômico. E portanto um modelo matemático é de grande importância para se otimizar a descarburização evitando custos adicionais.

Neste trabalho foram estudados quatro modelos matemáticos para simulação de descarburização de aços inoxidáveis. Destes, foi eleito o trabalho de Deb Roy e Robertson⁽⁵⁻⁶⁾ para ser implementado.

A principal idéia deste modelo é a seguinte: o oxigênio que entra no conversor imediatamente reage com elementos de liga principalmente o cromo, formando uma película de óxidos sobre a bolha, que inicialmente contém apenas gás inerte. À medida em que estas sobem, o carbono que está no interior do banho se difunde até a película de óxidos e os reduz recuperando os elementos de liga e formando CO gasoso, que entra na bolha.

O modelo foi implementado em linguagem Delphi 3.0 – Borland , e seus resultados foram comparados com dados industriais fornecidos pela empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A. Alguns coeficientes relacionados com o conversor foram obtidos através do ajuste entre os dados do modelo e os dados experimentais. O comportamento do modelo e os coeficientes obtidos foram discutidos à luz das teorias existentes.

1) Introdução

Patenteado pela empresa Krupp em 1912, o uso de níquel e cromo como elementos de liga nos aços representou um significativo avanço tecnológico no campo da engenharia. Devido às suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, seus inventores imediatamente imaginaram que este material poderia ser empregado no setor de armamentos. Entretanto outras características e um grande potencial de desenvolvimento causaram um impacto revolucionário na área de engenharia. Além da resistência à corrosão atmosférica, os aços inoxidáveis são também resistentes a ataques químicos de vários ácidos e bases e com certas composições podem resistir a altas temperaturas e podem ainda ser soldados e conformados mecanicamente.

Todas estas características tornaram o aço inoxidável um importante material de engenharia.

O crescimento da produção de aços inoxidáveis no mundo, principalmente no ocidente, refletiu a importância destes aços na engenharia. A produção de aços inoxidáveis entre 1950 e 1985 passou de 1.000.000 para 8.000.000 toneladas⁽¹⁾, o que representou, neste período, um crescimento da produção de aproximadamente 6% ao ano, enquanto os aços não ligados e baixa-liga tiveram um crescimento de 3% no mesmo período ⁽¹⁾. Até o ano 2000 a produção deve chegar a 18.000 toneladas⁽⁷⁾.

Inicialmente os aços inoxidáveis tinham altos teores de carbono e baixos teores de cromo, mas devido a problemas de corrosão intergranular foi necessário adotar a prática de descarburização. Com baixos teores de cromo era possível oxidar o carbono formando CO sem oxidar significativamente o cromo. Isto é mostrado na figura 1, onde para uma pressão de CO de 1 bar ($\cong 1\text{atm}$) à 1700°C, um banho com 10% de cromo possui um teor de carbono de equilíbrio de aproximadamente 0,2% ⁽¹⁾.

Entretanto, teores maiores de cromo passaram a ser necessários, acarretando perdas deste elemento. Como mostra a figura 1 para as mesmas condições de temperatura e pressão de CO anteriores e um teor de cromo de 18%, o teor de carbono de equilíbrio é cerca de 0,6%. Conseqüentemente a diminuição deste teor de carbono até 0,2% exige uma oxidação do cromo até 10%. Sendo assim, ao fim da descarburização, era necessário acrescentar liga ferro-cromo com baixo teor de carbono para atingir o teor especificado de cromo, encarecendo o processo.

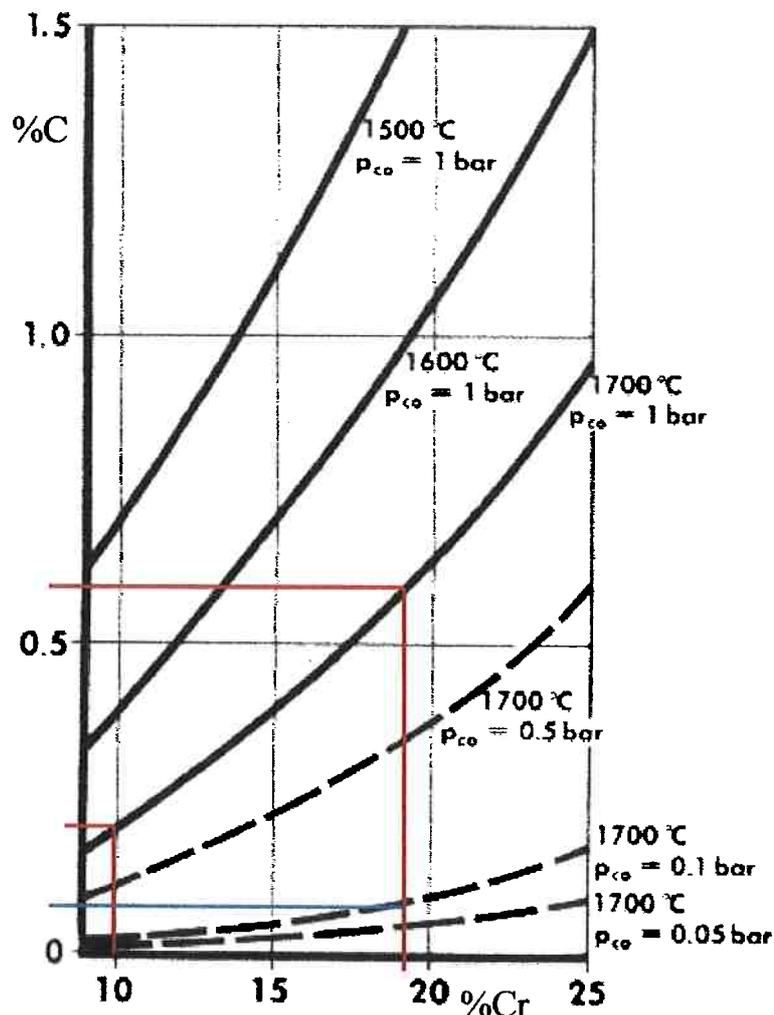


Figura 1- Equilíbrio no sistema Fe-Cr-C-O ⁽¹⁾

Então, a pressão parcial de CO foi reduzida com a intenção de favorecer a oxidação do carbono sem promover a oxidação do cromo.

Com esta linha de raciocínio, a figura 1 mostra que é possível descarburar um aço com 18% de cromo em 1700°C, à pressão de CO de 0,1bar, até o teor de 0,08% de carbono.

Visando esta redução de pressão surgiram principalmente dois processos de descarburização de aços inoxidáveis: o VOD (“Vacuum Oxygen Decarburization”) no qual a pressão é reduzida por vácuo e o AOD (“Argon Oxygen Decarburization”) no qual a pressão parcial de CO é reduzida pela injeção de gás argônio ^(1,3,7).

Nos conversores do tipo AOD a mistura de oxigênio e gás inerte (argônio ou nitrogênio) pode ser soprada no fundo do conversor por uma ou mais ventaneiras que podem

estar posicionadas horizontalmente (AOD) ou com uma certa inclinação em relação à vertical (ASM – “Argon Secondary Metallurgy”).

Os processos atuais de descarburização de aços inoxidáveis são geralmente divididos em três estágios⁽¹³⁾.

Durante o primeiro estágio do sopro a relação em volume de O_2 e volume de gás inerte deve ser 3:1 e o teor de carbono no banho deve atingir cerca de 0,3%. No segundo estágio a relação de gases deve mudar para 2:1 e a concentração de carbono deve atingir entre 0,12 e 0,09% de carbono. Finalmente no terceiro estágio a relação deve ser 1:2 e o teor de carbono deve chegar até o especificado, que é em torno de 0,02%.

No entanto estes procedimentos geralmente são desenvolvidos através de tentativa e erro e são aplicáveis para uma determinada composição química e temperatura. Caso o metal a ser vertido ao conversor esteja fora das especificações, o procedimento pode tornar-se inadequado.

Neste sentido, um modelo matemático baseado em fundamentos termodinâmicos e cinéticos pode ser uma ferramenta muito útil, possibilitando uma previsão da descarburização antes do metal ser transferido ao conversor.

Com o auxílio do modelo matemático pode-se escolher adequadamente os parâmetros do sopro (vazões, relações O_2 /gás inerte, etc) de tal forma que as perdas, principalmente de cromo, sejam minimizadas, evitando-se as etapas de redução da escória e de correção de composição com adições, aumentando a produtividade.

Assim foi constituída uma parceria entre a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a Empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A., que possui um conversor ASM e produz \cong 250 toneladas de aço inoxidável por mês, para que fosse implementado um modelo matemático de descarburização de aços inoxidáveis, no qual a empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A. participa com sua experiência em descarburização, com o fornecimento de dados industriais e com dados dimensionais de seu conversor.

2) Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a implementação de um modelo matemático que descreva os teores de carbono, cromo, silício, manganês e oxigênio e a evolução térmica de um banho de aço inoxidável ao longo do seu período de descarburização.

Os resultados do modelo matemático serão comparados com dados industriais, coletados no conversor ASM do departamento de Fundição da empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A.

3) *Revisão Bibliográfica*

Neste item serão descritos os modelos de descarburização de aços inoxidáveis propostos na literatura. A descrição será feita de forma cronológica, seguindo-se de uma discussão envolvendo diversos aspectos observados.

3.1) Modelo de Assai e Szekely. ⁽⁸⁻⁹⁾ 1974.

Assai e Szekely ⁽⁸⁻⁹⁾ propuseram que, durante a injeção da mistura oxigênio e argônio, a concentração de cada elemento de liga no banho metálico pode ser calculada estabelecendo-se um balanço entre duas forças motrizes:

- a) Uma direciona o sistema ao equilíbrio.
- b) Outra, que aparece devido ao suprimento de oxigênio ao banho, direciona o sistema para longe do equilíbrio.

Dados experimentais de Tamamoto *apud* Assai e Szekely⁽⁸⁾ mostram que, em uma banho contendo carbono e oxigênio, as concentrações destes elementos sempre estão em excesso com relação ao equilíbrio. Esta idéia está sendo representada na figura 2. A linha tracejada, que indica as concentrações assumidas ao longo do tempo durante a descarburização, enquanto a linha contínua representa as concentrações do equilíbrio $\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}$.

Se em um determinado momento, indicado pelo ponto 1 na figura 2, a injeção oxigênio for interrompida, o sistema tenderá a alcançar o equilíbrio através da linha L-N. Observe que a linha LN está em posição de 45° , devido a estequiometria da reação $\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}$.

Caso a reação química não ocorresse, as composições caminhariam sobre a reta LK conforme se injeta oxigênio no banho.

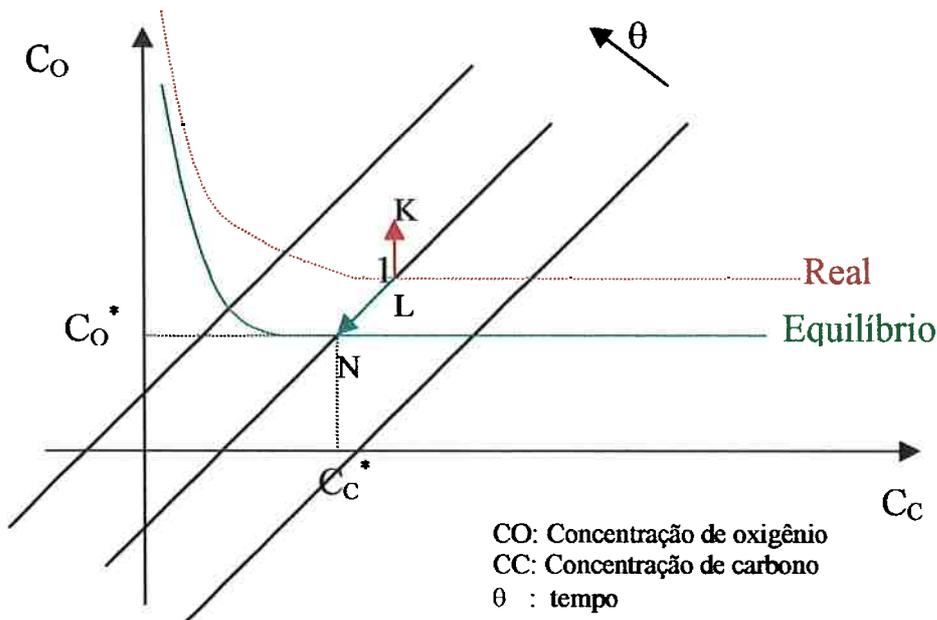


Figura 2 - “Caminhos” percorridos pelas concentrações reais e de equilíbrio de carbono e oxigênio ao longo do tempo.

O “vetor L-N” representa a força motriz em direção ao equilíbrio, enquanto o “vetor L-K” representa a força motriz que tende a afastar o sistema do equilíbrio devido à constante injeção de oxigênio. Assai e Szekely⁽⁸⁻⁹⁾ assumiram que caminho tracejado (concentrações reais dos elementos ao longo do tempo) pode ser descrito, em qualquer momento, pela soma destas duas tendências.

Neste modelo, Assai e Szekely⁽⁸⁻⁹⁾ propõem que a velocidade de reação envolvendo cada elemento (oxigênio, carbono e cromo) é proporcional à diferença entre concentração instantânea do elemento no banho e uma concentração deste mesmo elemento que obedeça o equilíbrio termodinâmico. É importante notar que não foi proposto nenhum mecanismo detalhado de como as reações de redução e oxidação ocorrem.

As equações utilizadas neste modelo estão descritas a seguir.

Equações Cinéticas

$$\frac{dC_o}{d\theta} = I(C_o^* - C_o) + S/W \dots(1)$$

$$\frac{dC_c}{d\theta} = I(C_c^* - C_c) \dots\dots(2)$$

$$\frac{dC_{Cr}}{d\theta} = I(C_{Cr}^* - C_{Cr}) \dots\dots(3)$$

Onde:

C_j^* : :concentração de equilíbrio do elemento j (% peso);

$C_{j,i}$: :concentração do elemento j no instante inicial (% peso);

S : taxa de injeção de oxigênio ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$);

θ : tempo (s);

W: massa do banho (kg) e

I: coeficiente de transferência de massa (s^{-1}).

A partir das equações abaixo pode-se calcular os fluxos de CO e O_2 que reagem com Cr.

$$N_{CO} = (dC_c/d\theta)/M_c \dots\dots(4) \quad N_{O_2,Cr} = \frac{3}{4}(dC_{Cr}/d\theta)/M_{Cr} \dots\dots(5)$$

onde:

M: massa atômica do elemento (g);

N_j : fluxo molar de j para dentro do sistema ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}_{(\text{Fe})}^{-1}$);

Equações termodinâmicas



$$\log K_1 = 1017/T + 2,14 \dots\dots\dots(8)$$

$$\log K_2 = 44040/T - 19,42 \dots\dots\dots(9)$$

Onde:

$$a_c = f_c \cdot C_c ;$$

$$a_{Cr} = f_{Cr} \cdot C_{Cr} ;$$

$$a_o = f_o \cdot C_o \text{ e}$$

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1 .$$

Os coeficientes de interação podem ser calculados por Chipman *apud* Assai e Szekely⁽⁸⁾ :

$$e_o^{Cr} = -158/T + 0.038 \dots (10)$$

$$e_c^c = 358/T \dots (11)$$

$$e_{Cr}^c = (M_{Cr}/M_C).e_C^{Cr} + \frac{1}{230}(M_C - M_{Cr})/M_C \dots (12)$$

$$\log f_o = e_C^{Cr}.C_{Cr} \dots (13)$$

$$\log f_c = e_C^{Cr}.C_{Cr} + e_c^c.C_C \dots (14)$$

$$\log f_{Cr} = e_{Cr}^c.C_C \dots (15)$$

Onde:

C : concentração do elemento (% peso);

M: massa atômica do elemento (g);

a: atividade henriana;

f: coeficiente de atividade henriana;

T: temperatura (K) e

P_{CO}: pressão parcial de CO (atm) .

Balanço de massa

$$\int_0^{\theta} (S/W)d\theta = (C_o - C_{o,i}) + (M_o/M_C)(C_{c,i} - C_c) + \frac{3}{2}(M_o/M_{Cr})(C_{Cr,i} - C_{Cr}) \dots (16)$$

Onde:

C_j^{*} : concentração de equilíbrio do elemento j (% peso);

C_{j,i} : concentração do elemento j no instante inicial(% peso);

S : taxa de injeção de oxigênio (kg. s⁻¹);

W: massa do banho (kg) e

I: coeficiente de transferência de massa (s⁻¹).

Pressão de CO

$$P_{CO} = \frac{N_{CO}}{N_{O_2} + \frac{1}{2}N_{CO} + N_g - N_{O_2,Cr}} Pt \dots (17)$$

Onde:

N_j : fluxo molar de j para dentro do sistema (mol.s⁻¹.kg(Fe)⁻¹);

Pt : Pressão total (atm);

g : gás inerte e

O₂,Cr : oxigênio que reagiu com Cr.

As equações acima foram solucionadas através de um método numérico, no qual se definiu um intervalo de tempo Δt para cada interação.

Conhecendo-se as concentrações iniciais, calculam-se, através das equações acima, as variações das concentrações dos elementos de liga após um certo intervalo de tempo Δt .

Através do conhecimento das entalpias de cada reação é possível calcular também a variação da temperatura do banho após cada intervalo de tempo Δt e usar esta temperatura para o cálculo dos diversos parâmetros no próximo intervalo Δt e assim sucessivamente.

No coeficiente de transferência de massa I, definido nas equações 1, 2 e 3, estão contidas todas as etapas de transferência de massa, portanto o valor de I deve ser obtido para cada reator e suas condições específicas.

A figura 3 mostra alguns resultados obtidos através do modelo de Assai e Szekely⁽⁹⁾ ao lado de alguns dados experimentais.

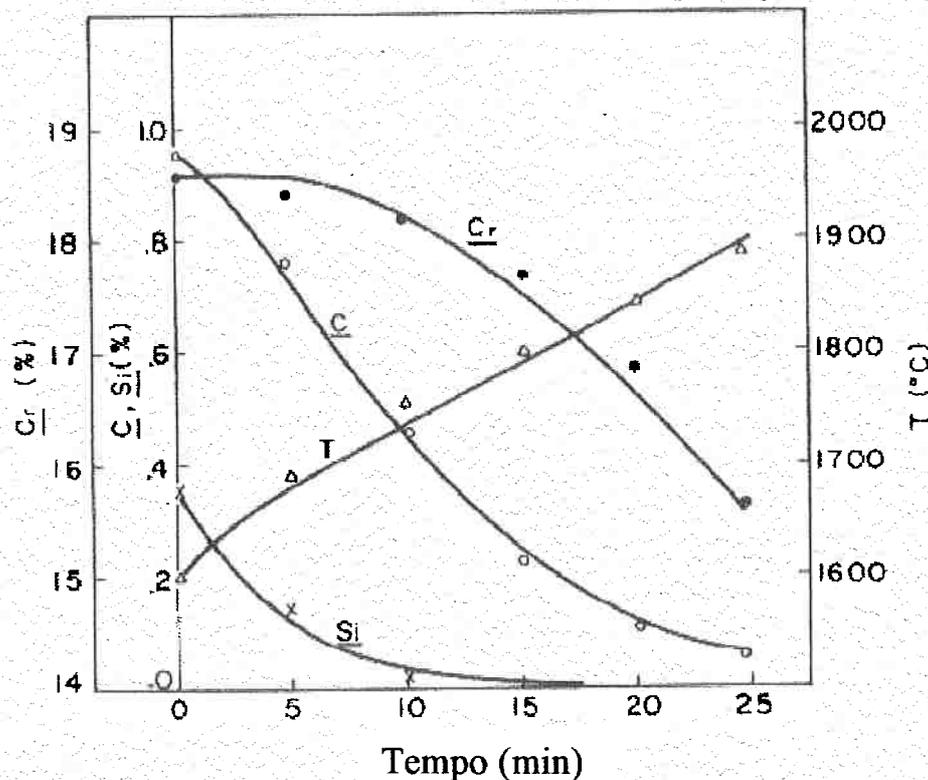


Figura 3 - Variações de %Si, %Cr, %C e Temperatura ao longo do tempo apresentados por Assai e Szekely⁽⁹⁾ para uma corrida de 40t.

3.2) Modelo de Fruehan. ⁽³⁾ (1976).

No processo de descarbonização de aços inoxidáveis, o carbono é preferencialmente oxidado em relação ao cromo pois o CO formado é diluído pelo gás argônio. A reação global será:



Segundo Fruehan⁽³⁾ vários dados experimentais mostraram que o processo de descarbonização de aços inoxidáveis no processo AOD não é determinado apenas pelo equilíbrio da reação acima e que a seqüência de reações e a cinética devem ser consideradas no desenvolvimento de um modelo para este processo.

Fruehan⁽⁴⁾ injetou misturas de O₂-Ar em um cadinho raso de 7,5 cm de altura contendo aço inoxidável e verificou que ocorrem reações na zona da ventaneira, através das quais o cromo é oxidado muito mais rapidamente do que o carbono. Isto o levou à conclusão de que, na zona da ventaneira, muito do oxigênio é consumido pelo cromo e que o óxido Cr₂O₃ formado sobe juntamente com as bolhas e oxida o carbono pela reação {3}. O Fe também é oxidado na zona da ventaneira, mas é rapidamente reduzido pelo cromo. Watanabe e Tohge *apud* Fruehan⁽³⁾ em seus estudos chegam à mesma conclusão.

Portanto o modelo de Fruehan⁽³⁾ admite que praticamente todo oxigênio que entra no conversor é consumido pelo cromo formando Cr₂O₃. Este óxido de cromo caminha junto às bolhas de gás até o topo do conversor e durante o percurso, é reduzido pelo carbono.

A taxa de reação de redução é assumida como sendo controlada pela transferência de carbono no interior do líquido até a interface metal líquido-gás. Admite-se também o equilíbrio instantâneo nesta interface, portanto pode-se escrever:

$$\frac{d(\%C)}{dt} = -\alpha[\%C - (\%C)_e] \dots (18)$$

Onde:

α : coeficiente de transferência de massa de carbono no líquido (s⁻¹);

%C : teor de carbono no seio do líquido (% peso);

%C_e: teor de carbono no líquido junto à interface metal líquido-óxido (% peso) e

t: tempo (s).

Escrevendo-se a equação de equilíbrio para a reação {3}, adotando-se atividade do óxido de cromo como sendo unitária e isolando-se $(\%C)_e$ tem-se:

$$(\%C)_e = \frac{[a_{Cr}]^{2/3} 10^2 M_C}{K_{eq}^{1/3} M_{Fe} \gamma_C P_{CO}} \dots (19)$$

Onde:

a_{Cr} : atividade do cromo referente ao estado Raultiano;

M_i : massa molecular do elemento i (C ou Fe) (g);

γ_i : coeficiente de atividade Raoultiano do elemento I;

P_{CO} : pressão parcial de CO (atm) e

K_{eq} : constante de equilíbrio da reação {3}.

Para o cálculo da pressão de CO tem-se:

$$P_{CO} = \frac{N_{CO}}{N_{CO} + N_{Ar}} P \dots (20)$$

Onde:

N_i : Fluxo molar do gás i para o interior da bolha (mol.s^{-1}) e

P: Pressão total dentro da bolha (atm).

O fluxo N_{Ar} é determinado pelas condições da injeção de gases. O fluxo de CO para o interior da bolha N_{CO} pode ser relacionado com a quantidade de carbono eliminada do banho:

$$N_{CO} = - \frac{d(\%C)}{dt} \frac{10^{-2} W}{M_C} \dots (21)$$

Onde:

W : Massa do banho líquido (kg);

M_C : massa molecular do carbono (g);

N_{CO} : Fluxo molar do gás CO para o interior da bolha (mol.s^{-1});

t: tempo (s) e

$\%C$: teor de carbono no interior do líquido (% peso).

Substituindo-se o fluxo de CO (N_{CO}) da equação (21) na equação (20) e substituindo-se a pressão parcial de CO da equação (20) na equação (19) tem-se:

$$\frac{d(\%C)}{dt} = -\alpha[\%C + \frac{([a_{Cr}]^{2/3} WP \frac{d(\%C)}{dt})}{Keq^{1/3} M_{Fe} \gamma_C}] \dots\dots(22)$$

$$(N_{Ar} - \frac{10^{-2} W \frac{d(\%C)}{dt}}{M_C})$$

Esta é uma equação diferencial não-linear que pode ser resolvida numericamente para um conjunto de condições de contorno dado.

Deve-se notar que, se a taxa de oxidação do carbono for controlada por algum outro mecanismo que seja de primeira ordem em relação a concentração de carbono, a equação acima ainda é válida

É importante lembrar que neste desenvolvimento está implícita a hipótese de que sempre existe uma quantidade de óxido de cromo suficiente para oxidar o carbono. Com altos teores de carbono há uma grande força motriz para o transporte de massa de carbono do interior do líquido para a interface metal líquido-gás. Neste caso, a taxa de reação de oxidação de carbono é controlada pelo fluxo de oxigênio que entra no reator. A equação abaixo relaciona a taxa de descarburização em altos teores de carbono.

$$\frac{d(\%C)}{dt} = -\frac{2M_C N_{O_2}}{10^{-2} W} \dots\dots(23)$$

Onde:

N_{O_2} : Fluxo molar de oxigênio injetado no conversor (mol.s^{-1}).

Portanto a taxa de descarburização será dada pela equação (22) ou (23) adotando-se aquela que resulta na menor taxa (determina a etapa controladora).

Observa-se que o Si presente nos aços inoxidáveis durante a descarburização é oxidado quase que totalmente logo nos primeiros instantes do sopro⁽³⁾. Desta forma, levando-se em conta o $\Delta\%Si$ que foi oxidado e sabendo-se a vazão de oxigênio, pode-se calcular o tempo necessário para a oxidação. Deduzindo-se este tempo do tempo total de sopro, tem-se:

$$t = t(\text{sopro}) - \frac{10^{-2} W \Delta \% Si}{M_{Si} N_{O_2}} \dots (24)$$

Onde:

t: tempo de sopro após a oxidação de silício (s);

t(sopro): tempo total de sopro (s) e

$\Delta \% Si$: teor de silício oxidado (%).

Todo o óxido de cromo que não é reduzido pelo carbono é considerado como acumulado na escória e pode ser calculado por:

$$\Delta \% Cr = \frac{4M_{Cr} f}{3W \times 10^{-2}} \times [N_{O_2} t - \frac{10^{-2} \times W}{2M_c} (\% C_i - \% C)] \dots (25)$$

Onde:

$\Delta \% Cr$: teor de cromo acumulado na escória (% peso);

f: fração de oxigênio que oxidou o cromo, e

W: massa do banho metálico (kg).

O fator f que aparece nesta última equação representa a fração de oxigênio que oxidou o cromo. Estudos experimentais de Elliott *apud* Fruehan⁽³⁾ mostram que a oxidação de cromo é cerca de 10 vezes maior do que a oxidação do Fe e portanto $f=0,9$.

Outra hipótese deste modelo é a quantidade de que o oxigênio que entra em solução é desprezível em comparação ao oxigênio envolvido nas reações de oxidação.

Este modelo, apresentado por Fruehan,⁽³⁾ representa uma avanço em relação ao modelo de Assai e Szekely⁽⁸⁻⁹⁾, no qual não se consideram os mecanismos de descarburização ao longo do tempo. Isto torna o modelo de Assai e Szekely⁽⁸⁻⁹⁾ uma “caixa-preta” na qual sabe-se as entradas e pode-se calcular as saídas, mas não se entende o que ocorre no seu interior.

Por outro lado, o modelo de Fruehan⁽³⁾ propõe os mecanismos pelos quais ocorrem a oxidação do cromo (nas ventaneiras) e a oxidação do carbono (ao longo da subida das bolhas com óxido de cromo).

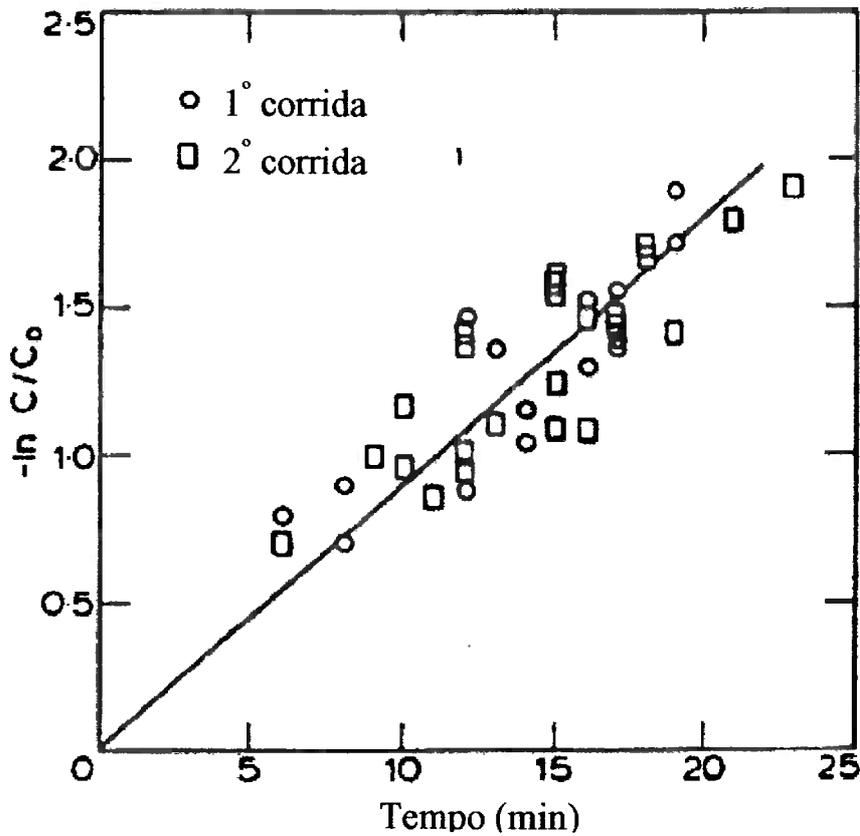


Figura 4 – Resultados de teor carbono comparando-se com dados industriais apresentados por Fruehan⁽³⁾
 C: concentração de carbono (%) e C₀: concentração inicial (%)

A figura 4 mostra alguns resultados de teores de carbono calculados por Fruehan⁽³⁾ e experimentais de duas corridas.

3.3) Modelo de Deb Roy e Robertson. ⁽⁵⁻⁶⁾ (1978).

Este modelo foi baseado no modelo de Fruehan⁽³⁾, no qual a maior parte do oxigênio que entra no reator imediatamente reage com o cromo formando o óxido Cr₂O₃, que sobe juntamente com as bolhas de gás. Durante esta subida o carbono do banho metálico difunde-se para a interface metal líquido-gás, reduzindo o óxido e formando CO gasoso. Este gás entra na bolha e o cromo é liberado para o banho metálico. Portanto neste modelo a principal reação é a mesma do modelo de Fruehan⁽⁴⁾:



Na figura 5 tem-se uma representação gráfica do que foi dito.

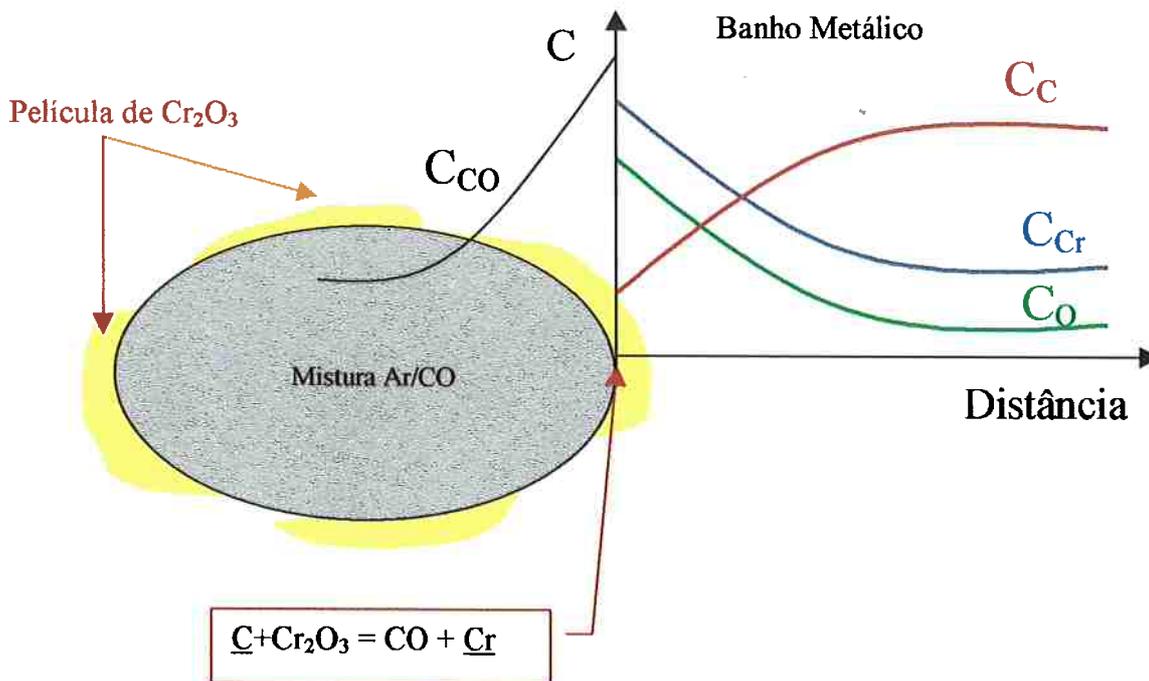


figura 5 – Desenho esquemático mostrando a película de óxido de cromo ao redor bolha de gás e os perfis de concentração de gás CO dentro da bolha e de oxigênio, cromo e carbono no metal líquido.

Como mostra a figura 5, pode-se observar a presença de um gradiente de concentração de CO dentro da bolha. Portanto ao contrário do modelo de Fruehan⁽⁴⁾ este modelo considera a resistência ao fluxo na fase gasosa.

Os autores⁽⁵⁻⁶⁾ utilizaram a teoria da penetração^(11,13) para estimar o coeficiente de transferência de massa de CO na bolha de gás. Assim sendo, a equação para o fluxo de massa de CO para dentro da bolha será:

$$J_{\text{CO}} = \frac{\theta_{\text{CO}} k_g^{\text{CO}} (P_{\text{CO}}^i - P_{\text{CO}}^j)}{RTP_t} + \frac{P_{\text{CO}}^i}{P_t} J_{\text{CO}} \dots (26)$$

Onde:

J_{CO} : fluxo de CO para dentro da bolha ($\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$);

θ_{CO} : coeficiente de correção para altas taxas de transporte de massa;

k_g^{CO} : coeficiente de transferência de massa de CO dentro da bolha gasosa ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$);

P_{CO}^i : pressão parcial de CO no gás junto à interface metal líquido-gás (atm);

P_{CO}^l : Pressão parcial de CO no interior da bolha (atm);
 R: constante universal dos gases ($\text{atm.cm}^3.(\text{K.mol})^{-1}$) e
 T: temperatura (K).

As equações de fluxo de cromo e carbono são:

$$J_{Cr} = k_l^{Cr} (C_{Cr}^l - C_{Cr}^i) \dots\dots(27) \quad J_C = k_l^C (C_C^l - C_C^i) \dots\dots(28)$$

Onde:

J_{Cr} : fluxo de cromo do interior do líquido para a interface ($\text{mol.}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$);
 J_C : fluxo de carbono do interior do líquido para a interface ($\text{mol.}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$);
 k_l^{Cr} : coeficiente de transferência de massa de cromo no líquido (cm.s^{-1});
 k_l^C : coeficiente de transferência de massa de carbono no líquido (cm.s^{-1});
 C_{Cr}^l : concentração de cromo no líquido (mol/cm^3);
 C_{Cr}^i : concentração de cromo no líquido junto interface metal líquido-gás (mol/cm^3);
 C_C^l : concentração de carbono no líquido metal líquido-gás (mol/cm^3) e
 C_C^i : concentração de carbono no líquido junto à interface metal líquido-gás (mol/cm^3).

O oxigênio pode ser dissolvido imediatamente no banho metálico quando entra no conversor ou pelo fluxo de oxigênio a partir da interface das reações de redução. Porém, o modelo de Deb Roy e Robertson ⁽⁵⁾ considera apenas o último fluxo. Portanto tem-se a seguinte equação de fluxo para o oxigênio:

$$J_O = k_l^O (C_O^l - C_O^i) \dots\dots(29)$$

Onde:

J_O : fluxo de oxigênio do interior do líquido para a interface metal líquido-óxido ($\text{mol.}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$);
 k_l^O : coeficiente de transferência de massa de oxigênio no líquido (cm.s^{-1});
 C_O^l : concentração de oxigênio no interior do banho líquido (mol/cm^3) e

C_O^i : concentração de oxigênio no metal líquido junto à interface líquido-gás (mol/cm³).

A hipótese de que existe equilíbrio na interface gás-metal líquido foi utilizada por Fruehan⁽³⁾ e também é utilizada por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾.

Pode-se, neste momento, escrever algumas equações de conservação de massa baseadas nos fluxos de cada elemento:

$$-J_{Cr} = \frac{2}{3}(J_C - J_O) \dots\dots(30) \quad J_{CO} = J_C \dots\dots(31)$$

Robertson e Deb Roy⁽⁵⁾ dividiram o conversor em diversos estágio (“fatias”). Desta forma, sabendo-se a área de interface de reação em cada “fatia”, pode-se calcular, em cada estágio, os fluxos, e por conseguinte as massas que foram trocadas entre as três regiões consideradas (banho metálico, interface e bolha). Os fluxos de massa são considerados variáveis ao longo da altura do conversor devido às condições locais (principalmente pressão de CO em cada altura). Fruehan⁽⁴⁾ não considerou tais diferenças, e portanto utilizou uma equação global para toda altura do conversor.

A idéia básica do modelo de Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾ é calcular os fluxos de massa em cada altura, em um certo intervalo de tempo, somá-los e fazer um balanço de massa, que fornecerá uma nova composição do banho no final do intervalo. Durante cada intervalo de tempo, a composição do banho foi assumida constante para facilitar o cálculo dos fluxos de cada elemento.

Desta forma tem-se a evolução das composições ao longo do tempo de sopra.

A figura 6a ilustra esquematicamente a idéia de diversos estágios (“fatias”) dentro do conversor. A figura 6b destaca um dos estágios da figura 6a. Enquanto a figura 6c ilustra os fluxos que ocorrem em uma das bolhas do estágio da figura 6b.

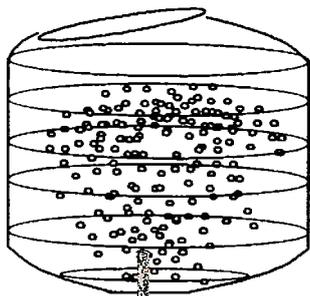


figura 6a – Divisão de estágios no conversor.

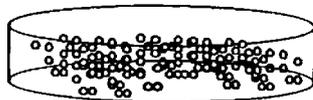


figura 6b – Detalhe de um do estágios.

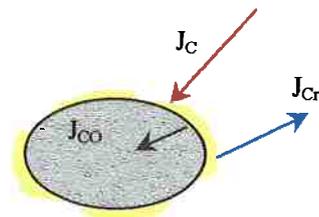


figura 6c – Fluxos de C, Cr e CO que existem ao redor de uma bolha.

A figura 7 ilustra a seqüência de cálculos. A figura 7a mostra que foram calculados todos os fluxos de massa em cada estágio, o índice i representa o elemento em questão (C, Cr, O, CO). Estes fluxos são somados em toda a altura do conversor. A figura 7b mostra o novo cálculo dos fluxos após se fazer o balanço de massa e calcular as novas composições químicas a partir da somatória de fluxos calculados em 7a. A figura 7c mostra o cálculo dos fluxos no instante seguinte ($t + \Delta t$).

$$J^i = \sum_0^h J^i$$

$$J^i = \sum_0^h J^i$$

$$J^i = \sum_0^h J^i$$

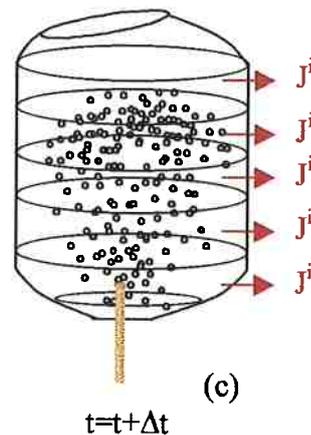
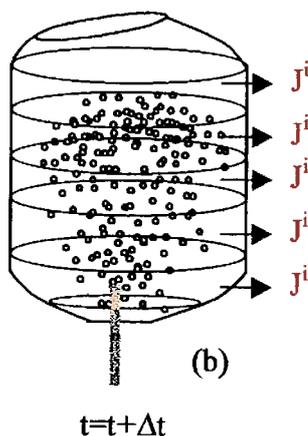
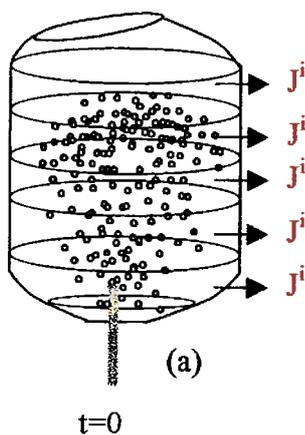


Figura 7 – Esquema de cálculo utilizado por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾. J_i ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) indica a quantidade do elemento i que reagiu em cada estágio durante um intervalo de tempo Δt . h indica o número total de estágios em que o conversor foi dividido.

A concentração dos elementos na interface metal líquido-gás é necessária para o cálculo dos fluxos. Esta concentração deve ser obtida das relações de equilíbrio termodinâmico, pois foi assumido o equilíbrio local na interface metal líquido-gás.

Sendo a constante de equilíbrio dada por:

$$keq = \frac{P_{CO} \cdot a_{Cr}}{a_C \cdot a_{Cr_2O_3}} \dots (32)$$

Necessita-se do valor da atividade do óxido de cromo junto à interface metal líquido-gás. Como o limite de solubilidade do óxido de cromo em escórias com basicidade menor que 1,7 (que geralmente são usadas) é aproximadamente 5% ⁽²⁾ considera-se que a sua atividade é unitária.

Porém isto significa que sempre haverá oxigênio disponível na forma de óxido para reagir com o carbono que migrou do interior do líquido para a interface, o que nem sempre é verdade. Em altos teores de carbono (início do sopro), este reduz todo óxido de cromo antes que a bolha consiga atingir a superfície do banho. Os autores ^(5,6) não mencionam como este problema foi abordado.

No modelo de Robertson e Deb Roy⁽⁶⁾ considera-se que o silício e o manganês, assim como o cromo, são oxidados na região das ventaneiras, sobem juntamente com a bolha de gás e são reduzidos pelo carbono.

Quanto às frações de cromo, silício e manganês que são oxidadas na ventaneira , Robertson e Deb Roy⁽⁵⁾ ponderam que não existem informações suficientes sobre esta região dentro do AOD e portanto consideram a hipótese de que o oxigênio que entra no reator reage com os elementos dissolvidos (Cr, Mn e Si) proporcionalmente às suas respectivas concentrações molares. Mas não existe nenhuma evidência experimental que confirme tal hipótese.

Este modelo também considera a variação de temperatura, sendo que isto é feito através de um balanço de energia envolvendo as quantidade reagidas ao fim de cada intervalo de tempo, as entalpias de reação e as perdas por radiação e condução.

A escória não é tratada neste modelo pois considera-se que a área de interface de reação metal-escória é muito pequena quando comparada com a área de reação na interface metal líquido-gás, portanto não deve influenciar significativamente na cinética do processo.

A tabela 1 traz alguns resultados do modelo matemático apresentados por Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾, além de alguns dados industriais.

Tabela 1 - Resultados apresentados por Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾ juntamente com dados experimentais

Corrida	instante	Experim. /modelo	%C	%Cr	Temp.(K)	% Si
A	I	experimental	0.41	16.90	1923
		modelo	0.371	17.036	1919	0.115
	II	experimental	0.12	16.70	1998
		modelo	0.163	16.471	1997	0.071
	III	experimental	0.047	16.45	2003
		modelo	0.083	16.311	1994	0.063
B	I	experimental	0.50	16.70	1948
		modelo	0.368	16.967	1931	0.154
	II	experimental	0.19	16.55	1975
		modelo	0.184	16.540	1995	0.101
	III	experimental	0.027	15.91	2008
		modelo	0.038	16.117	2019	0.073
C	I	experimental	0.23	17.35	1963
		modelo	0.252	16.998	1973	0.082
	II	experimental	0.13	17.10	1993
		modelo	0.169	16.695	1998	0.065
	III	experimental	0.037	16.57	2013
		modelo	0.062	16.437	2005	0.054
D	I	experimental	0.45	17.14	1933
		modelo	0.306	17.296	1952	0.116
	II	experimental	0.14	16.78	1983
		modelo	0.119	16.687	2032	0.072
	III	experimental	0.047	16.31	1998
		modelo	0.032	16.330	2037	0.056
E	I	experimental	0.41	16.11	1913
		modelo	0.356	16.424	1919	0.113
	II	experimental	0.11	15.85	2003
		modelo	0.139	15.752	2008	0.063
	III	experimental	0.041	15.53	2013
		modelo	0.048	15.452	2011	0.050
F	I	experimental	0.42	17.53	1923
		modelo	0.354	17.226	1934	0.116
	II	experimental	0.16	17.19	1993
		modelo	0.152	16.622	2011	0.073
	III	experimental	0.049	17.05	2023
		modelo	0.048	16.233	2012	0.056

Obs. Os instante I, II e III se referem ao momento final da etapa em que a relação entre a vazão de oxigênio e vazão de argônio é 3:1, 2:1 e 1:1 respectivamente, ou seja, o final de cada etapa de sopro.

3.3.1) Modelos de coeficientes de transferência de massa.

Uma das mais antigas teorias para a determinação de coeficientes de transferência de massa entre dois fluidos ou entre um sólido e um fluido é a teoria de Lewis e Whitman *apud* Geiger e Poirier ⁽¹³⁾, que sugeriram que há uma película ou filme do fluido sem turbulência, continuamente exposta por um lado ao fluido da mesma fase considerado homogêneo devido ao efeito de correntes de convecção e turbulências e por outro lado à outra fase.

Esta película não se movimenta no sentido do transporte de massa, mas apenas perpendicularmente ao fluxo. Supõe-se ainda, que a película representa a maior parcela resistência ao transporte de um componente A, como mostrado na figura 8.

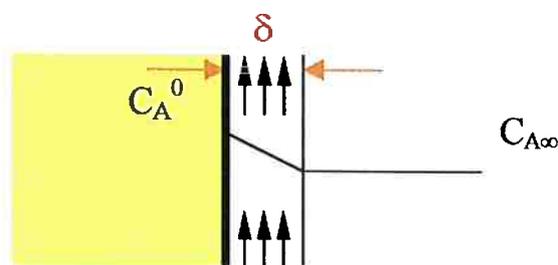


Figura 8 – Modelo do filme fino efetivo.

A transferência de massa se dá puramente por difusão atômica ou molecular através do filme. A mudança de concentração de $C_{A\infty}$ até C_A^0 , é considerada em estado estacionário. Sendo o coeficiente de transporte de massa (k) definido por:

$$\text{fluxoA} = k(C_A^0 - C_{A\infty}) \dots\dots(33)$$

E sendo a equação de fluxo:

$$\text{fluxoA} = -D \frac{dC_A}{dx} = +D \frac{(C_A^0 - C_{A\infty})}{\delta} \dots\dots(34)$$

tem-se:

$$k = D/\delta \dots\dots(35)$$

Onde:

D é a difusividade de A na película

δ : espessura do filme efetivo

C : concentração molar

Entretanto, foi verificado que nos estágios iniciais, a interface entre os fluidos são instáveis com o tempo, e que um dado elemento fluido não permanece muito tempo na interface.

Então Higbie *apud* Geiger e Poirier ⁽¹³⁾, propôs um modelo que descreve o contato entre dois fluidos, no qual é assumido que uma partícula de um fluido fica exposta ao fluido da outra fase por um tempo t , que é muito curto. As partículas estão sujeitas somente ao estado não-estacionário de difusão ou “penetração” pelo transporte de material durante o tempo de contato t com a outra fase. Esta partícula é considerada homogênea antes do contato, estagnada durante o contato e homogênea após o contato. A figura 9 mostra esta situação.

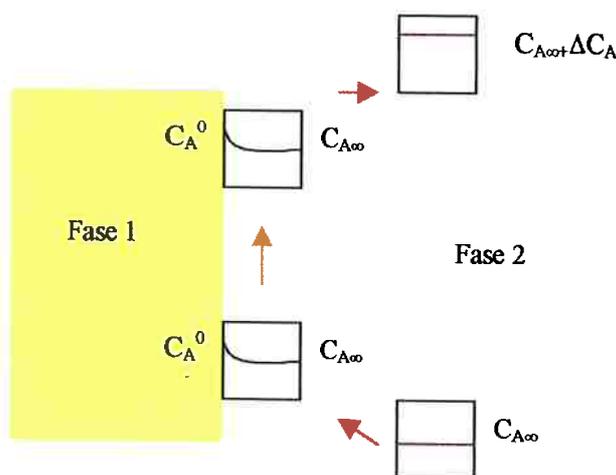


Figura 9 – Diagrama da movimentação de uma partícula do fluido na teoria da penetração.

Através deste modelo de como a transferência de massa ocorre no sistema, obtém-se a seguinte expressão para o coeficiente de transferência de massa k :

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \dots\dots(36) \quad k\alpha\sqrt{D} \dots\dots(37)$$

Nas teorias do filme fino efetivo e da penetração, a dependência de k com relação a D é diferente como foi visto. Experimentalmente, tem-se encontrado:

$$k\alpha D^n \dots\dots(38)$$

Portanto se D é alto ou a taxa de renovação da superfície é baixa t é baixo e o valor de n se aproxima de 1. Se a taxa de renovação é alta ou D é baixo, t é alto e o valor de n se aproxima de 0,5.

Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾ utilizaram em seu modelo o valor $n=0,5$.

Neste caso pode-se escrever:

$$\frac{k_j^i}{k_j^k} = \sqrt{\frac{D_j^i}{D_j^k}} \dots (39)$$

Onde:

k_j^i : coeficiente de transferência de massa do elemento i na fase j ;

k_j^k : coeficiente de transferência de massa do elemento k na fase j ;

D_j^i : difusividade do elemento i na fase j ;

D_j^k : difusividade do elemento k na fase j ;

Sabendo-se da literatura as difusividades e pelo menos o valor de um coeficiente, obtém-se os demais coeficientes de transferência de massa para os outros componentes.

O coeficiente de transferência de massa é praticamente independente da taxa de transferência quando esta assume valores reduzidos. Entretanto, à medida em que as taxas de transferência de massa aumentam, os perfis de concentrações junto à interface são modificados, e neste caso, o gradiente de concentrações na interface também, alterando o fluxo difusivo. Desta forma deve haver uma correção para o coeficiente k para que ele seja válido para qualquer taxa de transferência de massa. Segundo Bird⁽¹¹⁾, para o cálculo da correção do coeficiente de transferência de massa pode-se usar a expressão:

$$\theta = \left(1 - \operatorname{erf} \frac{\Phi}{\sqrt{\pi}}\right)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi^2}{\pi}\right) \dots (40)$$

$$\Phi = \frac{\sum J}{k} \dots (41)$$

Onde:

J : fluxos através da interface;

θ : fator de correção do coeficiente de transporte de massa;

k : coeficiente de transferência de massa

Erf : função erro de Gauss.

3.4) Modelo de Wijk e Sjöberg ⁽²⁾ (1992).

Neste modelo a mesma idéia de oxidação dos elementos de liga na região das ventaneiras e posterior redução destes óxidos pelo carbono durante a subida da bolha de gases foi utilizada, entretanto o autor não faz nenhuma referência à Fruehan⁽³⁾ ou à Robertson e Deb Roy⁽⁵⁻⁶⁾.

O modelo divide o conversor AOD em duas partes: A zona das ventaneiras que é a região próxima à entrada dos gases no conversor e zona metal-escória que é a região onde existe uma mistura do banho metálico com os óxidos formados na região da ventaneira.

Na zona das ventaneiras os autores⁽²⁾ levam em conta a oxidação de Cr, Si, Mn, C e Fe, diferentemente do modelo de Robertson e Deb Roy⁽⁵⁻⁶⁾ que considera apenas oxidação de Si, Mn e Cr.

Na zona metal-escória ocorre a difusão do carbono para a interface metal líquido-gás e a redução dos óxidos presentes nesta interface.

Além disso o autor também considera que uma parte do oxigênio que é injetado no conversor não é usado em nenhuma oxidação e fica dissolvido no banho, sendo que este teor é determinado pela superoxidação da escória.

Sendo assim o oxigênio para oxidação dos elementos supra citados pode ser escrito como:

$$O_{tot} = \left[\frac{2 \cdot F_{O_2} \cdot \Delta t}{22,41} \right] + \Delta O_{sol} \dots (42)$$

Onde:

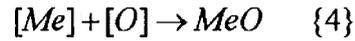
O_{tot} : número de moles de oxigênio disponível para oxidação;

F_{O_2} : taxa de injeção de oxigênio no conversor (mol/s);

ΔO_{sol} : variação de oxigênio dissolvido (mol) e

Δt : intervalo de tempo (s).

Para a determinação das quantidades de C, Cr, Si, Mn, C e Fe que oxidam na zona das ventaneiras, o autor define uma força motriz hipotética. A reação genérica de oxidação pode ser escrita por:



Para as condições de equilíbrio, tem-se:

$$\Delta G_{Me}^0 = -R.T. \ln K_{Me}^{eq} = -R.T. \ln \frac{a_{MeO}}{a_{Me} \cdot a_o} \dots\dots(43)$$

$$\Delta G_{Me} = \Delta G_{Me}^0 + R.T. \ln \frac{a_{MeO}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = R.T. \ln \frac{a_{MeO}}{K_{Me}^{eq} \cdot a_{Me} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \dots\dots(44)$$

Onde:

ΔG_{Me}^0 : variação da energia livre de Gibbs para a reação {4} no estado padrão;

ΔG_{Me} : variação da energia livre de Gibbs para a reação {4};

R: constante universal dos gases;

T: temperatura;

K_{Me}^{eq} : constante de equilíbrio para a reação {4};

a_i : atividade Raoultiana do componente i (Me e MeO) e

P_{O_2} : pressão parcial de oxigênio.

A força motriz hipotética foi definida como:

$$\Delta G'_{Me} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Me}}{R.T}\right) \dots\dots(45)$$

tem-se:

$$\Delta G'_{Me} = \frac{K_{Me}^{eq} \cdot a_{Me} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{MeO}} = \frac{K_{Me}^{eq}}{K_{Me}} \dots\dots(46)$$

Onde:

$$K_{Me} = \frac{a_{MeO}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Para cada um dos elementos oxidados escreve-se uma equação semelhante:

$$\Delta G'_C = \frac{K_c^{eq} \cdot a_c \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} \dots\dots(47)$$

$$\Delta G'_{Cr} = \frac{K^{eq}_{Cr} \cdot a_{Cr}^{2/3} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{Cr_2O_3}^{1/3}} \dots\dots(48)$$

$$\Delta G'_{Mn} = \frac{K^{eq}_{Mn} \cdot a_{Mn} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{MnO}} \dots\dots(49)$$

$$\Delta G'_{Si} = \frac{K^{eq}_{Si} \cdot a_{Si}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{SiO_2}^{1/2}} \dots\dots(50)$$

$$\Delta G'_{Fe} = \frac{K^{eq}_{Fe} \cdot a_{Fe} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{FeO}} \dots\dots(51)$$

Onde:

K^{eq}_i : constante de equilíbrio para a oxidação do elemento i (Fe, C, Cr, Si e Mn);

a_i : atividade Raoultiana do componente i (Si, C, Cr, Fe, Mn, SiO_2 , Cr_2O_3 , MnO e FeO) e

$\Delta G'_i$: força motriz hipotética devido à reação de oxidação do elemento.

Pode-se definir um $\Delta G'$ total como a soma dos $\Delta G'$ de cada elemento:

$$\Delta G'_{total} = \Delta G'_C + \Delta G'_{Cr} + \Delta G'_{Mn} + \Delta G'_{Si} + \Delta G'_{Fe} \dots\dots(52)$$

A fração de oxigênio consumida para cada elemento é dada pela fração de força motriz hipotética de cada elemento em relação à soma, ou seja:

$$O_{Me} = \frac{\Delta G'_{Me}}{\Delta G'_{tot}} \cdot O_{total} \dots\dots(53)$$

Onde:

O_{Me} : fração de oxigênio usada na oxidação do elemento Me.

Aparentemente a definição desta força motriz parece bastante arbitrária e não envolve qualquer fundamento termodinâmico bem definido.

Enquanto este modelo propõe um modo de calcular as frações de oxigênio que reagem com cada elemento, o modelo de Robertson e Deb Roy⁽⁵⁻⁶⁾ considera estas frações como proporcionais às concentrações molares dos respectivos elementos, como mencionado anteriormente.

Na região chamada pelo autor de zona metal-escória haverá a difusão de carbono para a interface líquido-gás onde se encontram os óxidos e então o carbono os reduz. Sendo que o fluxo molar de carbono do interior do metal líquido para a interface metal líquido-gás é dado por:

$$n_c = -\frac{V_m \cdot \rho_m}{100 M_C} \cdot \frac{d[C\%]}{dt} \dots (54)$$

Onde:

- V_m : volume de metal líquido;
- ρ_m : densidade do metal líquido;
- M_C : massa molecular de carbono;
- t: tempo e
- %C: teor de carbono.

O fluxo de carbono n_c também pode ser escrito em função da diferença entre as atividades de carbono no interior do líquido e na interface.

$$n_c = \frac{A_i K_C \rho_m}{100 M_C} (a_c - a_c^i) = \frac{A_i K_C \rho_m}{100 M_C} a_c \left(1 - \frac{a_c^i}{a_c}\right) \dots (55)$$

Onde:

- A_i : área de interface de reação;
- a_c^i : atividade do carbono na interface;
- a_c : atividade do carbono no interior do líquido e
- K_C : coeficiente de transporte de massa no líquido.

Combinando estas equações e utilizando a regra da cadeia, tem-se:

$$\left(\frac{d[\%C]}{dh}\right)_h = -\frac{A_{i,h} K_C}{U_g V_M} a_c \left(1 - \frac{P_{CO,h}}{P_{CO,eq}}\right) \dots (56)$$

Onde:

- h: altura média a partir das ventaneiras;
- $P_{CO,h}$: pressão parcial de CO na altura h;
- $P_{CO,eq}$: pressão parcial de CO na interface metal líquido-gás e
- U_g : velocidade de subida das bolhas.

A pressão parcial de CO nas bolhas que estão em uma altura h pode ser escrita por:

$$P_{CO,h} = \frac{n_{CO,h}}{n_{CO,h} + n_{inert}} P_{tot,h} \dots (57)$$

Onde:

$P_{CO,h}$: pressão parcial de CO dentro da bolha na altura h;

$n_{CO,h}$: fluxo molar de CO na altura h;

n_{inert} : o fluxo molar de gás inerte na altura h e

$P_{tot,h}$: pressão total na altura h.

À medida em que a bolha sobe no metal líquido, seu volume aumenta devido ao fluxo de CO e por conseguinte a área de interface gás-líquido. Considerando as bolhas esféricas, a área de interface é proporcional ao volume de gás injetado elevado ao expoente 2/3 :

$$A_{i,h} \alpha (V_g)_h^{2/3} = \left(\frac{(n_{CO,h} + n_{inert}) R T}{P_{tot,h}} \right)^{2/3} \dots (58)$$

Onde:

α : símbolo que significa proporcionalidade (nesta equação);

$A_{i,h}$: área de interface gás-metal líquido na altura h;

R : constante universal dos gases e

T: temperatura.

Os autores, apesar de não mencionarem em seu trabalho, estão fazendo uma hipótese muito importante: a área de interface gás-metal líquido é igual à área de interface de reação do carbono com o óxido, ou seja, a bolha em qualquer altura do banho e em qualquer tempo estará totalmente “coberta” por uma capa de óxidos. Isto não é de todo verdadeiro, pois, à medida em que a bolha sobe, a “capa” de óxidos diminui e a área superficial da bolha aumenta.

No modelo de Robertson e Deb Roy⁽⁵⁾ a área de interface de reação por unidade de volume Av é considerada constante tanto com relação à altura do banho, quanto em relação à temperatura.

Segundo Wijk e Sjöberg⁽²⁾, mantendo-se a temperatura e o fluxo molar constantes, o aumento de área de interface em uma dada altura h será dado apenas como função do decréscimo de pressão total.

A equação final para prever a descarburização em função da altura da bolha em um dado instante é escrita como:

$$\left(\frac{d[\%C]}{dh}\right)_h = -\alpha \cdot \left(\frac{P_{tot.tuy}}{P_{tot.h}} \cdot (n_{CO,h} + n_{inert}) \cdot T\right)^{2/3} \cdot a_C \cdot \left(1 - \frac{1}{P_{CO,eq}} \cdot \frac{n_{CO,h}}{(n_{CO,h} + n_{inert})} \cdot (P_{atm} + \rho_m \cdot g \cdot (H - h))\right) \dots (59)$$

$$\alpha = A_{tuy}^{ref} \cdot \left(\frac{1}{n_{CO,tuy}^{ref} + n_{inert}^{ref}} \cdot \frac{1}{T_{ref}}\right)^{2/3} \cdot \frac{K_C}{U_g \cdot V_M} \dots (60)$$

Onde α é o coeficiente total de transferência de massa, que depende da geometria e tamanho do reator, e pode ser obtido através de dados experimentais.

Através da variação do teor de carbono é possível calcular o oxigênio total envolvido na oxidação de carbono no banho:

$$O_{C,H} = O_{C,tuy} + \int_0^H \left(\frac{d[\%C]}{dh}\right)_h \cdot \frac{Vm \cdot \rho_m}{100} \cdot \frac{1}{M_C} \dots (61)$$

Onde:

$O_{C,H}$: massa de oxigênio total consumida pelo C e

$O_{C,tuy}$: massa de oxigênio total consumido C nas ventaneiras.

A figura 10 mostra alguns resultados deste modelo matemático apresentados pelos autores⁽²⁾ juntamente com dados experimentais para comparação.

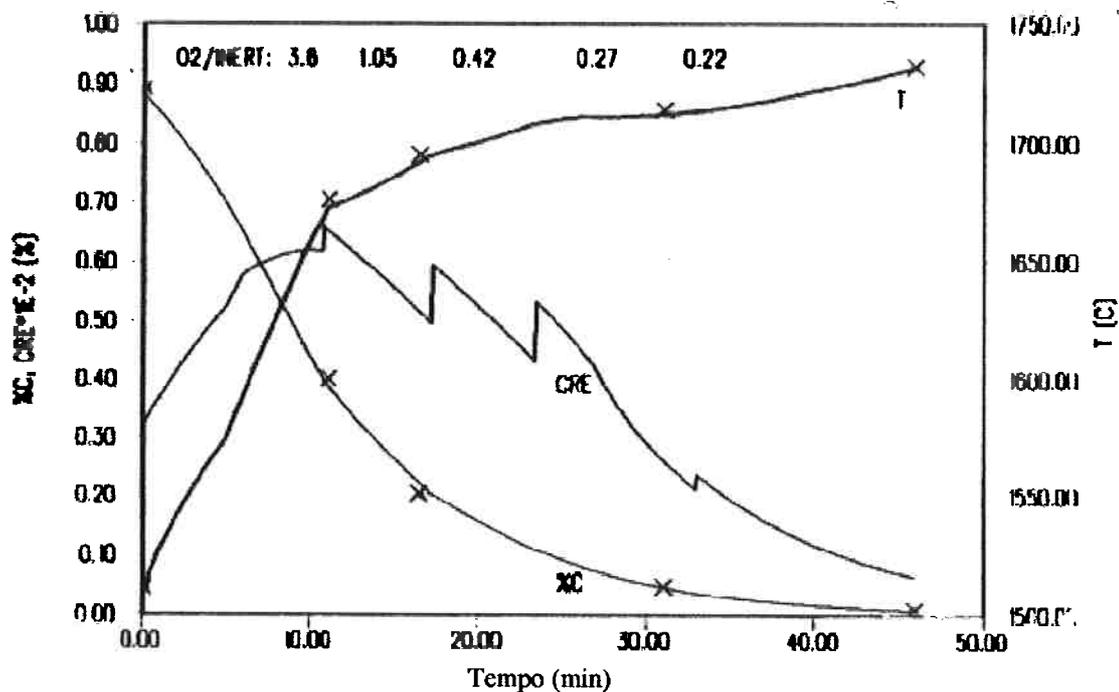


Figura 10 – Resultados de temperatura, teor de carbono e eficiência de remoção de carbono (CRE) para uma corrida de 58 t⁽²⁾.

Na figura 10 tem-se a curva da temperatura, curva do teor de carbono, e um índice chamado pelos autores de CRE, que é a eficiência de remoção de carbono em termos percentuais, mas os autores não mencionam como este índice é calculado. Ainda na figura 10 as curvas se referem aos dados obtidos pelo modelo e os “x” são dados industriais.

Os modelos matemáticos consultados de descarburização de aços inoxidáveis em conversores a oxigênio foram descritos. O próximo item apresentará uma descrição detalhada do modelo matemático implementado no presente trabalho, bem como da metodologia empregada na coleta dos dados experimentais que serão utilizados na comparação com os dados do modelo.

4) Materiais e Métodos

Este item foi dividido em dois subitens. O primeiro contém uma descrição do modelo matemático implementado para a descarburização de aços inoxidáveis em conversor a oxigênio. O segundo item apresenta a metodologia empregada na coleta de dados industriais.

4.1) Implementação do Modelo Matemático.

O modelo matemático implementado no presente trabalho baseou-se no modelo de Deb Roy e Robertson⁽⁵⁻⁶⁾ por ser aquele que apresentou maior coerência com as evidências experimentais presentes na literatura e com os princípios fundamentais envolvidos.

O modelo de Wijk e Sjöberg⁽²⁾ possui características semelhantes ao modelo de Deb Roy e Robertson, porém envolve algumas hipóteses que aparentemente não estão bem fundamentadas.

4.1.1) Hipóteses Consideradas

As hipóteses consideradas no modelo implementado no presente trabalho estão descritas abaixo.

- Todo oxigênio que entra no reator é consumido, portanto nenhum oxigênio na forma de O₂ deixa o reator;

- No caso de um sistema Fe-C-Cr, a maior parte do oxigênio que entra na região das ventaneiras é imediatamente consumido na oxidação de cromo. Tal afirmativa se baseia nas evidências apresentadas por Fruehan⁽⁴⁾;
- Para um sistema contendo Fe-C-Cr-Si-Mn, considera-se que uma fração de oxigênio f é utilizada para oxidação de Cr, Si e Mn sendo que esta distribuição de oxigênio para cada elemento é proporcional à sua fração molar no metal líquido. A quantidade $(1-f)$ é considerada como sendo utilizada para a oxidação de Fe;
- Na medida em que os óxidos sobem juntamente com as bolhas de gás inerte, o carbono difunde-se para a região de interface onde estão estes óxidos e os reduz, produzindo CO, que entra na bolha. O metal reduzido difunde para o interior do líquido;
- Considera-se que na interface onde estão os óxidos existe equilíbrio termodinâmico, ou seja, assume-se que a etapa controladora da cinética da reação não pode ser a etapa de reação química;
- Na subida das bolhas o líquido não sofre modificações de composição química durante um período Δt , mas a composição da bolha sofre modificações da pressão total e fração molar de gás CO no seu interior;
- Enquanto há óxido de cromo na interface metal líquido-gás a sua atividade é considerada unitária;
- A área de interface de reação por unidade de volume A_v é considerada constante em toda altura do conversor, durante todo o período de sopro;
- Quanto às perdas térmicas, são consideradas apenas perdas por radiação através da abertura do conversor e perdas por condução através das paredes do conversor;
- A temperatura da carga do conversor é assumida como sendo uniforme.
- Os óxidos que por ventura alcancem a superfície do banho são incorporados à escória;
- A escória é considerada apenas como receptora de óxidos, portanto não contribui para a recuperação de qualquer elemento de liga;
- O oxigênio que se dissolve no banho origina-se apenas da interface onde se encontram os óxidos, ou seja, não se considera que algum oxigênio seja dissolvido logo na entrada do conversor.

- Após a total redução dos óxidos, as bolhas de Ar e CO continuam subindo até a superfície do banho. Durante esta subida foi feita a hipótese de que na interface gás-líquido existe o equilíbrio termodinâmico entre o carbono dissolvido no líquido, oxigênio dissolvido no líquido e o gás CO contido dentro da bolha.
- As atividade dos óxidos SiO₂ e MnO foram consideradas unitárias.

As hipóteses apresentadas acima, permitem que as equações descritas no próximo item fossem utilizadas para prever a evolução de composição química e temperatura durante o processo de descarburização.

4.1.2) Equacionamento do Modelo Matemático.

Este item apresentará detalhadamente as equações utilizadas na implementação do modelo matemático. As equações foram classificadas em equações de fluxo de massa, equações termodinâmicas, equações de conservação de massa e de energia.

a) Equações de fluxo de massa

Fluxo no Gás:

$$J_{CO} = \frac{\theta_{CO} k_g^{CO(1atm)} (P_{CO}^i - P_{CO}^l)}{RTP_l} + \frac{P_{CO}^i}{P_l} J_{CO} \dots (62)$$

$$\theta_{CO} = (1 - \operatorname{erf} \frac{\Phi}{\sqrt{\pi}})^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-\Phi^2}{\pi}\right) \dots (63)$$

$$\Phi = \frac{\sum J_g}{k_g} = \frac{J_{CO}}{k_g} \dots (64)$$

Onde:

J_{CO} : fluxo de CO através da interface metal líquido-gás (mol.(cm².s)⁻¹);

θ_{CO} : fator de correção do coeficiente de transporte de massa para altas taxas de transferência de massa ;

P_{CO}^i : pressão de CO dentro da bolha junto à interface metal líquido-gás (atm);

P_{CO}^l : pressão de CO no interior da bolha (atm);

R: constante universal dos gases (atm.cm³.(k.mol)⁻¹);

T: temperatura (K);

P_t : pressão total (atm);

k_g^{CO} : coeficiente de transferência de CO no gás (cm.s^{-1}) e

Erf : função erro de Gauss.

Fluxos no Metal Líquido:

$$J_C = k_l^C (C_C^I - C_C^i) \dots\dots(65)$$

$$J_{Cr} = k_l^{Cr} (C_{Cr}^I - C_{Cr}^i) \dots\dots(66)$$

$$J_{Si} = k_l^{Si} (C_{Si}^I - C_{Si}^i) \dots\dots(67)$$

$$J_{Mn} = k_l^{Mn} (C_{Mn}^I - C_{Mn}^i) \dots\dots(68)$$

Onde:

J_i : fluxo de massa do elemento i (C, Cr, Si, Mn) ($\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$);

k_l^i : coeficiente de transporte de massa do elemento i no líquido ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

C_i^I : concentração molar do elemento i no interior do líquido ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e

C_i^i : concentração molar do elemento i no líquido junto á interface metal líquido-gás ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Bradshaw e Richardson *apud* Deb Roy e Robertson ⁽⁵⁾ obtiveram $k_l^C = 0,053 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dessa forma, assumindo-se o modelo da penetração para o coeficiente de transferência de massa, os coeficientes de transferência de massa dos vários elementos nas duas fases (gás, líquido) foram calculados através da relação abaixo:

$$\frac{k_j^i}{k_l^C} = \sqrt{\frac{D_j^i}{D_l^C}} \dots\dots(69)$$

Onde:

k_j^i : coeficiente de transferência de massa do elemento i na fase j;

D_j^i : difusividade do elemento i na fase j;

k_l^C : coeficiente de transferência de massa de carbono no metal líquido e

D_l^C : difusividade de carbono no metal líquido.

A tabela das relações entre k_j^i e k_l^C para os elementos i na fase j encontra-se no apêndice 1

b) Equações termodinâmicas

Reações:



Expressões das Constantes de Equilíbrio:

$$\frac{[\text{C}_{\text{Cr}}^i]^{2/3} \cdot P_{\text{CO}}^i}{C_{\text{C}}^i} = \frac{1200}{\rho_l} \cdot \left[\frac{5200}{\rho_l} \right]^{-2/3} \cdot f_{\text{C}} \cdot f_{\text{Cr}}^{-2/3} \cdot 10^{\left(\frac{-13663}{T} + 8,61 \right)} = k_{eq} \dots\dots (70)^{(5)}$$

$$\frac{P_{\text{CO}}^i}{C_{\text{O}}^i C_{\text{C}}^i} = \left[\frac{1200}{\rho_l} \right] \left[\frac{1600}{\rho_l} \right] \cdot f_{\text{O}} \cdot f_{\text{C}} \cdot \exp. 2.303(1056/T + 2.131) \dots\dots (71)^{(5)}$$

$$\frac{(P_{\text{Si}}^i f_{\text{Si}})^{1/2} P_{\text{CO}}^i}{P_{\text{C}}^i f_{\text{C}} a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} = 10^{(-14101/T + 7,946)} \dots\dots (72)^{(6)}$$

$$\frac{P_{\text{Mn}}^i f_{\text{Mn}} P_{\text{CO}}^i}{P_{\text{C}}^i f_{\text{C}} a_{\text{MnO}}} = 10^{(-11397/T + 7,463)} \dots\dots (73)^{(6)}$$

Onde:

C_i^i : concentração do elemento i junto á interface líquido-gás ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$);

ρ_l : densidade do metal líquido ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$);

f_i : coeficiente de atividade do elemento i;

P_i^i : porcentagem do elemento i junto à interface metal líquido-gás (% peso) e

a_i : atividade Raoultiana do óxido i (SiO_2 e MnO).

Os valores de coeficientes de interação estão no apêndice 1

c) Equações de conservação de massa

$$J_{\text{C}} + J_{\text{O}} = 1.5J_{\text{Cr}} + 2J_{\text{Si}} + J_{\text{Mn}} \dots\dots (74)$$

$$J_{\text{CO}} = J_{\text{C}} \dots\dots (75)$$

d) Equações de conservação de energia

Foi realizado um balanço de energia no sistema através da variação de sua entalpia.

Utilizou-se a lei de Hess para o cálculo das variações de entalpia envolvidas nas reações do sistema, desta forma ΔH_T é a variação de entalpia para a reação na temperatura T em questão, pois a soma de todos ΔH_i mais ΔH_T num ciclo deve ser nula.

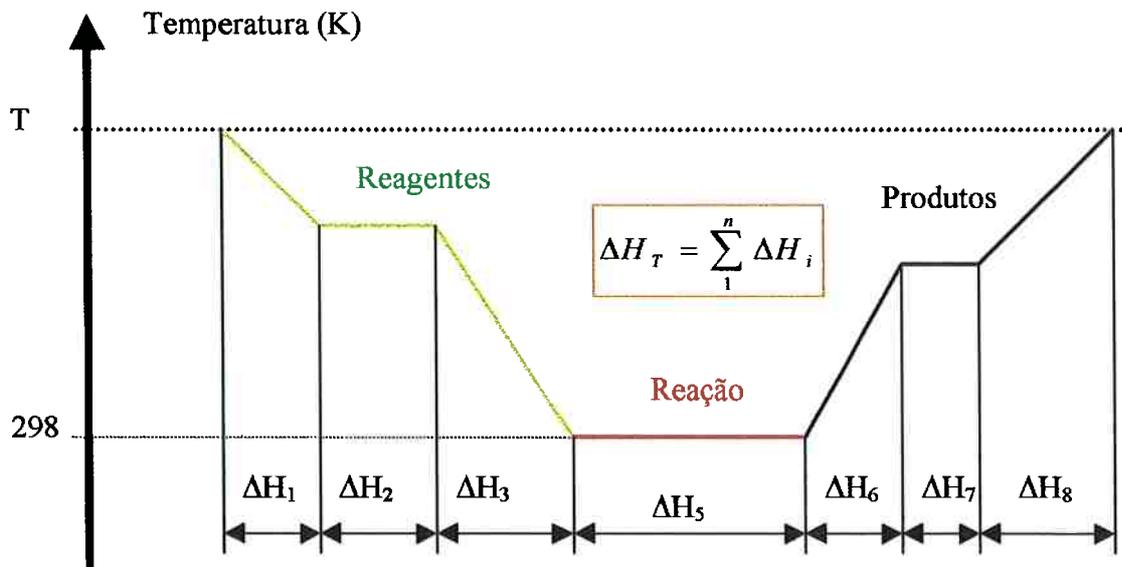


figura 8 – Ilustração da Lei de Hess - Onde: ΔH_i é a variação de energia envolvida na mudança de temperatura ou na mudança de fase do elemento i.

Deve-se lembrar que para o cálculo de ΔH referente à mudança de temperatura tem-se:

$$\Delta H_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT \dots (76)$$

Portanto necessita-se das expressões dos calores específicos de todas as fases envolvidas. Estes dados foram obtidos de Kubaschewski⁽¹⁰⁾ e estão presentes no apêndice 1.

Para o cálculo dos calores de reação e de mudança de fases foram usados os dados de Kubaschewski⁽¹⁰⁾, os quais também encontram-se no apêndice 1.

As energias envolvidas na dissolução e mistura não foram consideradas.

Foram consideradas as perdas por condução e radiação.

Energia perdida por radiação:

$$Q_{rad} = A \cdot \epsilon_{sl} \cdot \sigma \cdot (T_{sl}^4 - T_a^4) \dots (77)$$

Onde:

A: área de superfície do banho (cm^2);

Q_{rad} : taxa de transferência de calor por radiação ($\text{cal} \cdot \text{s}^{-1}$)

ϵ_{sl} : é a emissividade da escória ;

σ : constante de Stefan-Boltzmann ($\text{cal} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{T}^4)^{-1}$);

T_{sl} : temperatura da escória (K) e

T_a : temperatura do ambiente externo (K).

Energia perdida por condução:

$$Q_{cond} = \frac{\pi \cdot D \cdot h \cdot k \cdot (T - T_s)}{e} \dots (78)$$

Onde:

D: diâmetro do reator (cm);

h: altura do banho a partir das ventaneiras (cm);

k: condutividade térmica da parede refratária (cal. (K.s.cm)⁻¹);

T: temperatura do banho metálico (K);

T_s: temperatura da superfície externa da parede refratária (K) e

e : espessura da parede refratária (cm).

Para o cálculo da nova temperatura do banho, calcula-se a energia total E_{total} utilizando-se um balanço de todas as energias perdidas e recebidas.

$$E_{total} = -(\Delta H_T^{Cr_2O_3} + \Delta H_T^{SiO_2} + \Delta H_T^{MnO} + \Delta H_T^{Ar}) - (Q_{rad} + Q_{cond})$$

Onde:

ΔH_T^i : variação de energia para reação de oxidação do óxido i na temperatura T (cal);

ΔH_T^{Ar} : variação de energia para aquecimento do argônio até a temperatura T (cal);

Q_{rad}: energia perdida por radiação (cal) e

Q_{cond}: energia perdida por condução (cal).

Em seguida aplica-se a expressão abaixo, obtendo-se a temperatura posterior.

$$E_{total} = \int_{T_{ant}}^{T_{post}} \frac{W_{Fe} \cdot c_p^{Fe}}{M_{Fe}} \cdot dT \dots (79)$$

Onde:

T_{ant}: temperatura do banho no instante anterior (K);

T_{post}: temperatura do banho no instante posterior (K);

W_{Fe}: massa de ferro (kg);

c_p^{Fe}: calor específico do ferro (cal.(kmol. °C)⁻¹) e

M_{Fe} : massa molecular do Ferro (g).

Acima foram descritas as principais equações utilizadas na implementação do modelo matemático. O próximo item apresenta a seqüência de resolução destas equações.

4.1.3) *Seqüência de Cálculo do Modelo Matemático.*

Este item foi dividido em duas partes: Visão geral do modelo e detalhamento do modelo.

a) *Visão Geral*

A figura 11 é o fluxograma geral de cálculos realizados pelo modelo. A seqüência do programa é a seguinte:

- Entrada de dados sobre os parâmetros utilizados no sopro;
- Cálculo do volume de oxigênio utilizado para oxidação total do alumínio;
- A partir dos volumes soprados e das vazões em cada fase do sopro calcula-se o tempo das mudanças de fase (estágio).
- A variável de contagem de tempo é inicializada com zero;
- A variável que aponta a altura e a pressão de CO no interior das bolhas são também zeradas;
- Verifica-se através da comparação entre a variável tempo e dos tempos de mudança de fase, quais as vazões de oxigênio e gás inerte.
- Através da vazão de oxigênio e da concentração molar de cada elemento calculam-se as quantidade de Cr, Si e Mn oxidadas e a quantidade de oxigênio que está disponível na forma de cada um dos óxidos formados;
- A variável altura é acrescida de um Δh ;
- Verifica-se se há oxigênio disponível na forma de óxido, se houver faz-se o cálculo dos fluxos de CO supondo-se a redução dos óxidos pelo carbono. Caso não haja oxigênio disponível, significa que todo óxido já foi reduzido pelo carbono ao longo da subida até a altura em questão e o fluxo de CO é calculados a partir do equilíbrio $C+O=CO$;
- A partir dos fluxos de CO pode-se calcular as quantidades de todos elementos reagidas dentro da “fatia” Δh em questão;
- Soma-se estas quantidades com as quantidades reagidas até a altura em questão;

- Caso o procedimento tiver percorrido toda a altura do conversor, pode-se calcular a nova composição química e nova temperatura a partir das quantidades acumuladas ao longo de toda a altura.
- A altura e as quantidades acumuladas são zeradas e inicia-se todo o procedimento até que a variável tempo seja igual ao tempo de fim de sopro.

B) Detalhamento do Modelo

Seguindo a figura 11, a primeira etapa do programa é a entradas de dados. Os dados de entrada referentes aos materiais são: temperatura inicial, teores iniciais de Si, Cr, C, O e Mn, massa da corrida, quantidade de alumínio acrescentado e quantidade de CaO acrescentada. Os dados de entrada referentes ao esquema de sopro são : volume de O₂, a relação entre vazão de oxigênio e gás inerte e a vazão de oxigênio para cada estágio do sopro.

Através de análises químicas, observa-se que todo alumínio é oxidado no início do sopro.

Pode-se, então, calcular a quantidade de oxigênio estequiométrica necessária para a total oxidação do alumínio. Sendo que a quantidade de oxigênio em volume usada é subtraída do volume de oxigênio total soprado no primeiro estágio. Desta forma tem-se:

$$V_{O_2}^{rest} = V_{O_2} - m_{Al} * 0,62 \dots (80)$$

Onde:

$V_{O_2}^{rest}$: volume de oxigênio soprado restante no primeiro estágio (Nm³);

V_{O_2} : volume de oxigênio soprado para oxidação total do Al (Nm³)e

m_{Al} : massa de alumínio adicionado (kg).

Sabendo-se as diferentes vazões de oxigênio e sabendo-se o volume soprado em cada estágio (fase), pode-se calcular os tempos de mudanças de estágio.

A todo momento que se passa para um instante de tempo seguinte, começa-se um novo ciclo que “varre” toda a altura do conversor.

Dependendo do estágio, muda-se a relação O₂/gás inerte e a vazão de O₂.

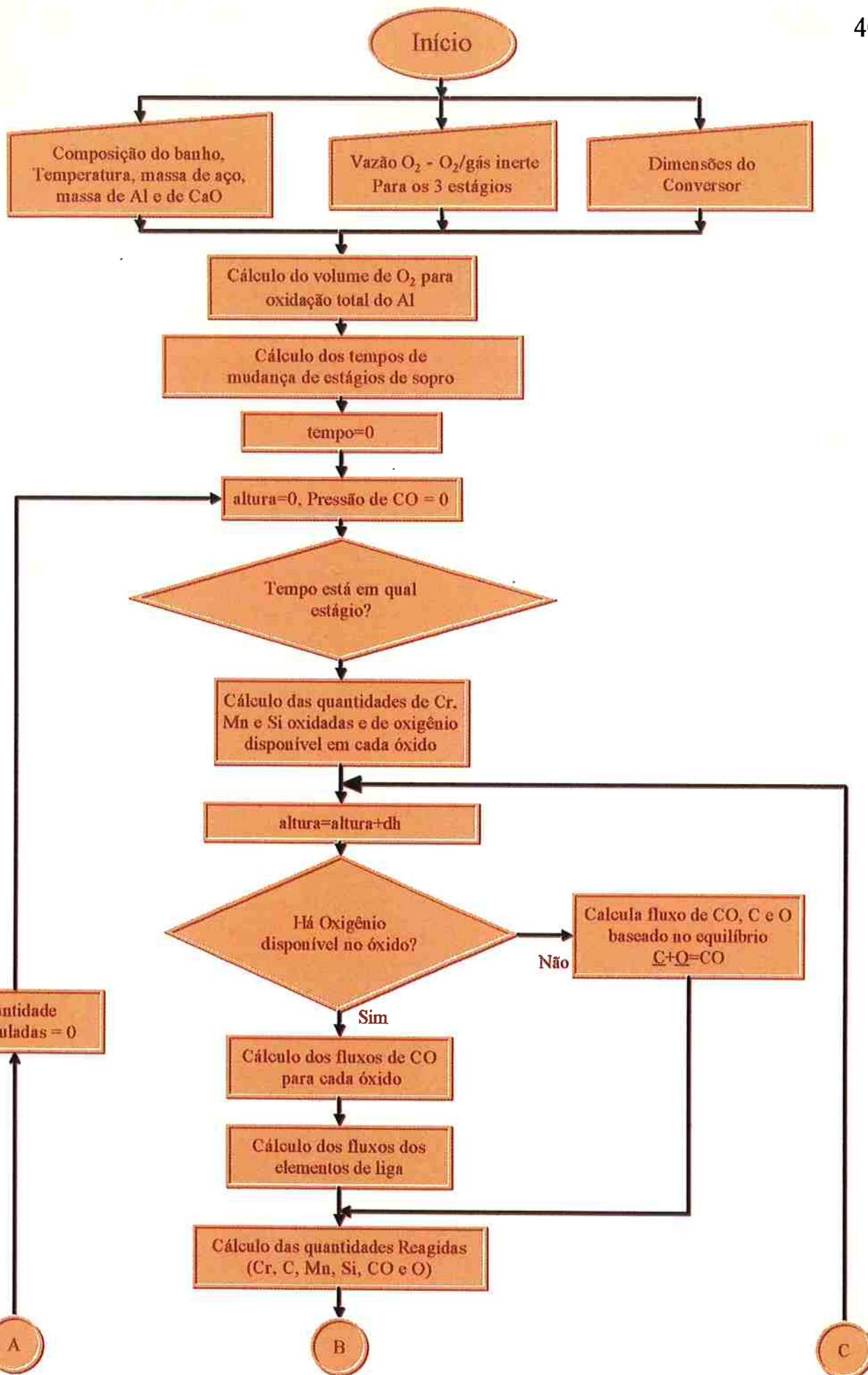


figura 11 - fluxograma geral

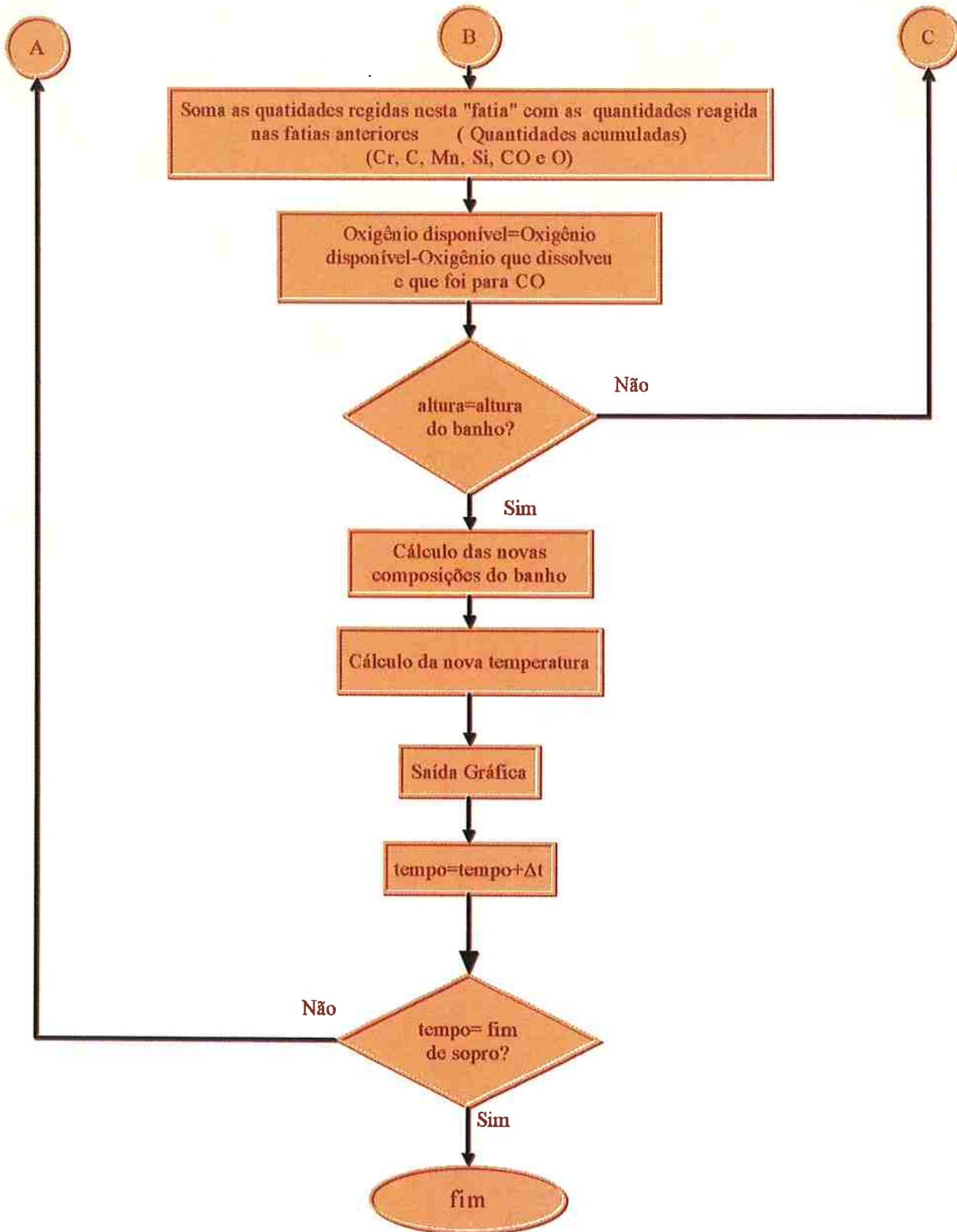


figura 11 - fluxograma geral

A seguir calculam-se as quantidade de Cr, Si, Mn oxidadas e o oxigênio disponível em cada um destes óxidos. Para tal usamos a hipótese de que as quantidades de oxigênio usadas para oxidação de cada elemento são proporcionais à concentração molar dos mesmos e que todo oxigênio foi utilizado na formação destes óxidos, de forma análoga àquela proposta por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁻⁶⁾.

O oxigênio em cada óxido formado na região das ventaneiras é dado por:

$$O_{disp}^{Cr_2O_3} = 2.G_{O_2}.F_{Cr}.f.\Delta t \dots(81)$$

$$O_{disp}^{SiO_2} = 2.G_{O_2}.F_{Si}.f.\Delta t \dots(82)$$

$$O_{disp}^{MnO} = 2.G_{O_2}.F_{Mn}.f.\Delta t \dots(83)$$

Onde:

O_{disp} : quantidade de Oxigênio na forma O em cada óxido disponível para reação com carbono ao longo da subida (mol);

F_i : fração molar do elemento i ;

f : fração de oxigênio que é consumida por: Cr, Si e Mn;

G_{O_2} : fluxo molar de oxigênio que entra no conversor (mol/s)

Δt : acréscimo de tempo (s)

Após o cálculo dos fluxos em cada altura, deve ser verificada qual a quantidade de óxido restante ao redor das bolhas de gás. Posteriormente calcula-se o fluxo de CO que entra na bolha, devido à redução dos óxidos pelo carbono.

Sendo assim, cada óxido (SiO_2 , MnO e Cr_2O_3) contribuirá com um fluxo de gás CO ($J_{CO}^{SiO_2}$, J_{CO}^{MnO} e $J_{CO}^{Cr_2O_3}$) e com um fluxo de oxigênio ($J_O^{SiO_2}$, J_O^{MnO} e $J_O^{Cr_2O_3}$).

Com base nestes dados pode-se calcular o fluxo dos elementos de liga baseado nas equações de conservação de massa:

$$J_{Cr} = \frac{2}{3}(J_{CO}^{Cr_2O_3} - J_O^{Cr_2O_3}) \dots(84)$$

Onde:

J_{Cr} : é o fluxo de cromo para o interior do banho líquido ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$);

$J_{CO}^{Cr_2O_3}$: é o fluxo de CO para o interior da bolha, resultante da redução do óxido de cromo. ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$) e

$J_O^{Cr_2O_3}$: é o fluxo de oxigênio do interior do banho líquido para a interface metal líquido-gás, formando óxido de cromo. ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$).

$$J_{Si} = \frac{1}{2}(J_{CO}^{SiO_2} - J_O^{SiO_2}) \dots\dots(85)$$

Onde:

J_{Si} : fluxo de silício para o interior do banho líquido ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$);

$J_{CO}^{SiO_2}$: fluxo de CO para o interior da bolha, resultante da redução do óxido de silício ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$) e

$J_O^{SiO_2}$: o fluxo de oxigênio do interior do banho líquido para a interface metal líquido-gás, formando óxido de silício. ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$).

$$J_{Mn} = J_{CO}^{MnO} - J_O^{MnO} \dots\dots(86)$$

Onde:

J_{Mn} : é o fluxo de cromo para o interior do banho líquido ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$);

J_{CO}^{MnO} : fluxo de CO para o interior da bolha, resultante da redução do óxido de manganês ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$) e

J_O^{MnO} : o fluxo de oxigênio do interior do banho líquido para a interface metal líquido-gás, formando óxido de manganês. ($\text{mol}(\text{cm}^2.\text{s})^{-1}$).

Cada um destes fluxos são multiplicados pela área de interface de reação Av^h contida dentro da fatia do reator em questão. Deve-se lembrar que a área de interface por unidade de volume Av é considerada constante em todo o volume do conversor, mas o volume de metal líquido não é o mesmo em todas as “fatias” do conversor, devido a sua geometria que não exatamente cilíndrica. A figura 7 ilustra as “fatias” em que o conversor foi dividido.

Sendo assim tem-se:

$$Av^h = Av.V^h \dots\dots(87)$$

Onde:

Av^h : área de interface de reação na “fatia” de altura h do conversor (cm^2)

Av : área de interface de reação por unidade de volume ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$)

V^h : volume da “fatia” de altura h do conversor (cm^3)

Foi assumido que a área de reação para cada óxido é também proporcional a concentração molar dos elementos (Cr, Si e Mn) no banho líquido, desta forma têm-se as seguintes quantidades reagidas:

$$Q_{Cr}^{red} = J_{Cr} \cdot \Delta t \cdot Av^h \cdot F_{Cr} \dots\dots(88)$$

$$Q_{Si}^{red} = J_{Si} \cdot \Delta t \cdot Av^h \cdot F_{Si} \dots\dots(89)$$

$$Q_{Mn}^{red} = J_{Mn} \cdot \Delta t \cdot Av^h \cdot F_{Mn} \dots\dots(90)$$

Onde:

Q^{red} : quantidade do elemento que foi reduzida dentro da “fatia” no intervalo

Δt (mol);

Δt : intervalo de tempo decorrido durante o fluxo (s) e

F_i : fração molar do elemento i no banho líquido na altura das ventaneiras;

À medida em que vai ocorrendo a redução dos óxidos, o oxigênio disponível na forma de óxido para reação com o carbono (O_{disp}^i) vai diminuindo. Portanto tem-se:

$$O_{disp}^{Cr_2O_3} = O_{disp}^{Cr_2O_3} - \frac{3}{2} Q_{Cr}^{red} \dots\dots(91)$$

$$O_{disp}^{SiO_2} = O_{disp}^{SiO_2} - 2 Q_{Si}^{red} \dots\dots(92)$$

$$O_{disp}^{MnO} = O_{disp}^{MnO} - Q_{Mn}^{red} \dots\dots(93)$$

Quanto ao CO e O primeiramente soma-se as contribuições da redução de cada óxido:

$$J_{CO} = J_{CO}^{Cr_2O_3} + J_{CO}^{SiO_2} + J_{CO}^{MnO} \dots\dots(94)$$

$$J_O = J_O^{Cr_2O_3} + J_O^{SiO_2} + J_O^{MnO} \dots\dots(95)$$

Neste ponto, observando-se o fluxograma da figura 11 percebe-se que caso a resposta quanto ao oxigênio disponível fosse negativa, teriam sido calculados os fluxos de CO e O pelo equilíbrio $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$.

Pode-se agora calcular o fluxo de C e a quantidade de carbono que é retirada do banho e que é oxidada a CO.

$$J_C = J_{CO} \dots (86) \quad Q_C^{oxid} = J_C \cdot \Delta t \cdot Av^h \dots (96)$$

Onde:

Q_C^{oxid} : quantidade de carbono oxidado na “fatia” (mol)

Assim, como feito para os elementos que foram reduzidos, deve-se somar as quantidades de carbono que foram retiradas do metal líquido, as quantidades de CO que entraram na bolha e as quantidades de oxigênio que entraram ou saíram do metal líquido dependendo de seu sinal:

$$Q_{CO} = J_{CO} \cdot \Delta t \cdot Av^h \dots (97)$$

$$Q_O = J_O \cdot \Delta t \cdot Av^h \dots (98)$$

$$G_{CO, h+\Delta h} = G_{CO, h} + Q_{CO} \dots (99)$$

$$G_{O, h+\Delta h} = G_{O, h} + Q_O \dots (100)$$

$$G_C^{oxid, h+\Delta h} = G_C^{oxid, h} + Q_C^{oxid} \dots (101)$$

Onde:

$G_{i, h}$: a quantidade acumulada de CO, O e C até a altura anterior (mol).

$G_{i, h+\Delta h}$: a quantidade acumulada de CO, O e C até a altura em questão (mol).

À medida em que a bolha sobe um Δh , a fração molar de CO dentro dela vai aumentando e, para o cálculo dos fluxos no Δh seguinte, é necessário saber a pressão de CO no interior da bolha. Sendo assim, o valor que utilizamos é aquele calculado para o Δh anterior (“fatia anterior”).

Para calcular a pressão de CO no interior da bolha deve-se considerar os fluxos de argônio e CO que passam por uma seção transversal do conversor. Considera-se um estado

estacionário de bolhas, portanto, o fluxo de argônio que entra no conversor deve ser igual ao fluxo que sai e também deve ser igual ao fluxo que atravessa qualquer seção transversal do conversor.

O fluxo de gás CO que atravessa as seções do conversor não é constante, pois na “fatia” anterior há produção de gás CO. Isto está ilustrado na figura 12, na qual, as setas azuis são o fluxo de argônio. As setas vermelhas mostram o fluxo de CO aumentando na medida em que há produção de CO na “fatia” Δh .

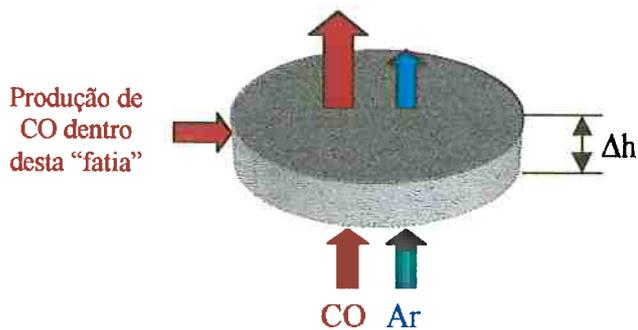


Figura 12 - Fluxos de Ar e CO atravessando as seções do Conversor

Pode-se calcular a pressão parcial de CO através da relação entre fluxo de CO e fluxo total:

$$P_{CO}^h = \frac{J_{CO}^h}{J_{CO}^h + J_{Ar}} \cdot P_t \dots (102)$$

Onde:

P_{CO}^h : pressão parcial de CO dentro da bolha na altura h (atm);

J_{CO}^h : fluxo total de CO na altura h ($\text{mol}(\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$);

J_{Ar} : fluxo de argônio que entra no reator ($\text{mol}(\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$) e

P_t : pressão total (atm).

Pode-se calcular a pressão total por:

$$P_t = P_{atm} + \frac{\rho_M}{76 \cdot 13,6} \cdot g \cdot (H - h) \dots (103)$$

Onde:

P_{atm} : pressão atmosférica (atm)

ρ_m : densidade do líquido (g/cm^3)

g : aceleração da gravidade (m/s^2)

H : altura total do banho (cm)

Obs. O valor $76 \cdot 13,6$ foi usado para conversão de unidades

Este procedimento é repetido até que a altura h seja igual a altura total do banho. Então têm-se os valores das quantidades reagidas de todas os elementos (C, Cr, Si, Mn e O) ao longo de toda a altura do conversor e calculam-se os novos teores destes elementos no metal líquido após um intervalo de tempo Δt .

$$C_{C \text{ } ^1 \text{ } post} = C_{C \text{ } ^1 \text{ } ant} - \frac{G_C^{oxid}}{V_m} \dots\dots(104)$$

$$C_{O \text{ } ^1 \text{ } post} = C_{O \text{ } ^1 \text{ } ant} + \frac{G_O}{V_m} \dots\dots(105)$$

$$C_{Cr \text{ } ^1 \text{ } post} = C_{Cr \text{ } ^1 \text{ } ant} + \frac{(G_{Cr}^{red} - G_{Cr}^{oxid})}{V_m} \dots\dots(106)$$

$$C_{Si \text{ } ^1 \text{ } post} = C_{Si \text{ } ^1 \text{ } ant} + \frac{(G_{Si}^{red} - G_{Si}^{oxid})}{V_m} \dots\dots(107)$$

$$C_{Mn \text{ } ^1 \text{ } post} = C_{Mn \text{ } ^1 \text{ } ant} + \frac{(G_{Mn}^{red} - G_{Mn}^{oxid})}{V_m} \dots\dots(108)$$

Onde:

$C_{i \text{ } ^1 \text{ } ant}$: concentração molar do elemento i no metal líquido no instante anterior (mol/cm^3);

$C_{i \text{ } ^1 \text{ } post}$: concentração molar do elemento i no metal líquido no instante posterior (mol/cm^3);

G_i^{red} : quantidade reduzida do elemento i em um Δt (mol) e

G_i^{oxid} : quantidade oxidada nas ventaneiras do elemento i em um Δt (mol);

V_m : volume do banho metálico (cm^3)

O balanço térmico também é feito neste instante, a partir das quantidades acumuladas e do procedimento descrito na parte de equações de conservação de energia.

Com as novas composições químicas e nova temperatura, acrescenta-se à variável tempo um Δt e recomeça-se novamente os cálculos ao longo da altura do conversor.

Este procedimento ocorre até que o tempo seja igual ao tempo de sopro.

A implementação dos cálculos dos fluxos é apresentada no apêndice 2

O programa foi implementado na linguagem Delphi 3 – Borland e foi utilizado um microcomputador com processador Pentium 120MHz. A simulação de uma hora de sopro necessita de aproximadamente 20 minutos de processamento.

4.2) Aquisição de dados

Os dados industriais foram adquiridos em um conversor do tipo ASM (Argon Secondary Metallurgy) que é utilizado na fundição da empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A, com capacidade para descarburar até 25 toneladas de aço. Abaixo, a figura 13 mostra esquematicamente as dimensões do conversor. A principal características que difere este conversor ASM dos conversores AOD é a presença de duas ventaneiras posicionadas verticalmente com uma ligeira inclinação, ao passo em que no AOD as ventaneiras são horizontais direcionada para o centro do conversor.

A ventaneira é constituída de dois tubos concêntricos, sendo que pelo tubo central passam o oxigênio e o gás inerte e pelo espaço entre os dois tubos passa apenas gás inerte com a finalidade de resfriar a ventaneira. Industrialmente o gás que flui pelo tubo interno é chamado de gás de processo, enquanto que o gás que flui entre os dois tubos é chamado de gás de proteção. A figura 14 mostra as dimensões da saída da ventaneira.

O departamento de fundição da Voith Máquinas e Equipamentos S.A. possui 5 fornos de indução, cujas capacidades são: 5, 5, 2, 13 e 13 toneladas, onde a sucata de aço é fundida e a composição química é ajustada.

Após a fusão, que geralmente ocorre em dois destes fornos simultaneamente, o metal líquido é vazado em uma panela de transferência e então vertido ao conversor, que é basculável e que foi previamente aquecido através de maçarico. As figuras 15 e 16 mostram o conversor utilizado.

Logo em seguida o conversor é colocado na posição vertical e simultaneamente ocorre a adição de CaO, adição de alumínio e o início do sopro.

O departamento de fundição desta empresa faz a sua descarburação em três etapas utilizando sempre vazão total (oxigênio mais gás inerte) igual a 15 Nm³/min. Na primeira etapa o gás inerte utilizado é nitrogênio e a relação entre vazão de oxigênio e vazão de

nitrogênio é de 3 para 1, portanto a vazão de oxigênio será de 11,25 Nm³/min e nitrogênio será de 3,75 Nm³/min. Na Segunda etapa a relação passa ser de 1 para 1 e o gás inerte passa a ser o argônio e suas vazões serão de 7,5 Nm³/min. No terceiro estágio a relação se inverte passando a 1 para 3, com gás inerte sendo argônio.

Ao final do sopro, existe uma etapa de redução da escória, adicionando ferro-silício e

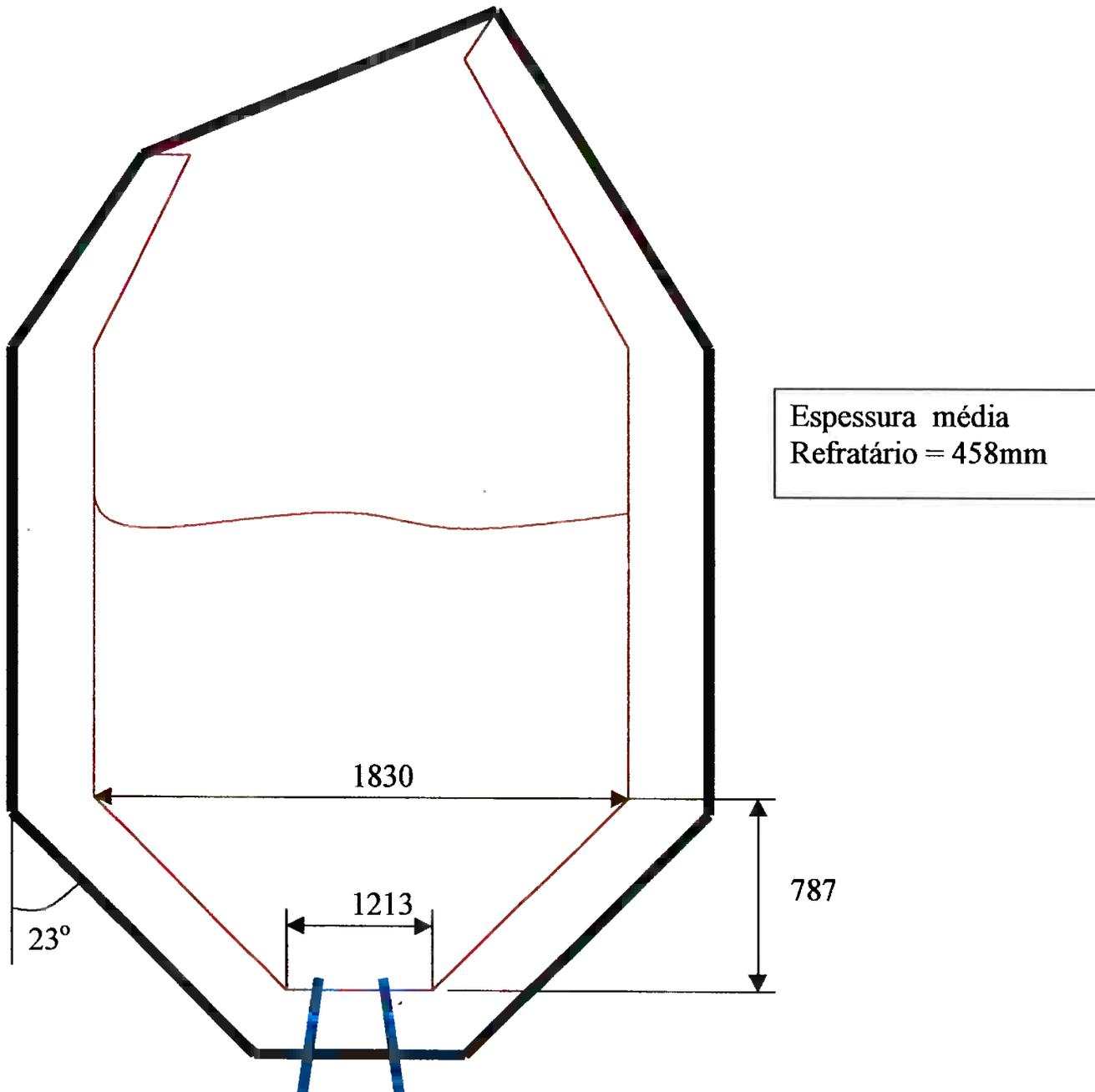


Figura 13 – Dimensões principais do conversor ASM
(em milímetros)

alumínio. Deve-se lembrar que o presente trabalho tem o objetivo de simular até o final do sopro antes da etapa de redução, mas uma posterior continuação deste trabalho poderia ser a adição da simulação da etapa de redução.

Amostras do metal líquido foram retiradas através do basculamento do conversor, portanto as retiradas de amostra e de temperatura foram feitas na região da “boca” do conversor através de uma pequena “concha” e em seguida vazada em uma coquilha.

A temperatura do metal líquido foi obtida através da imersão de termopares tipo S descartáveis. A temperatura da carcaça foi obtida através de um termopar tipo J.

Apesar das amostras terem sido coletadas na região da “boca” do conversor, pode-se considerar estas amostras representativas, devido a grande agitação sofrida pelo metal líquido durante o sopro.

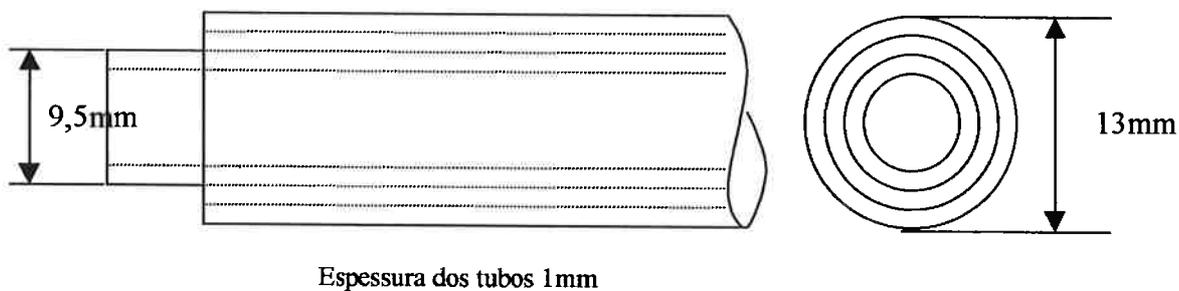


Figura 14 – dimensões na saída da ventaneira

A análise das amostras metálicas foi feita na própria empresa através de um espectrômetro de emissão ótica da marca Philips.

Foram acompanhadas 7 corridas ao longo de todo o ano, sendo que quatro foram acompanhadas coletando-se os dados necessários, devido à problemas ocorridos durante algumas corridas apenas 2 corridas (1208 e 1209) foram utilizadas para o trabalho.



Fig. 15 - Aço líquido sendo vertido ao conversor ASM da empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A .

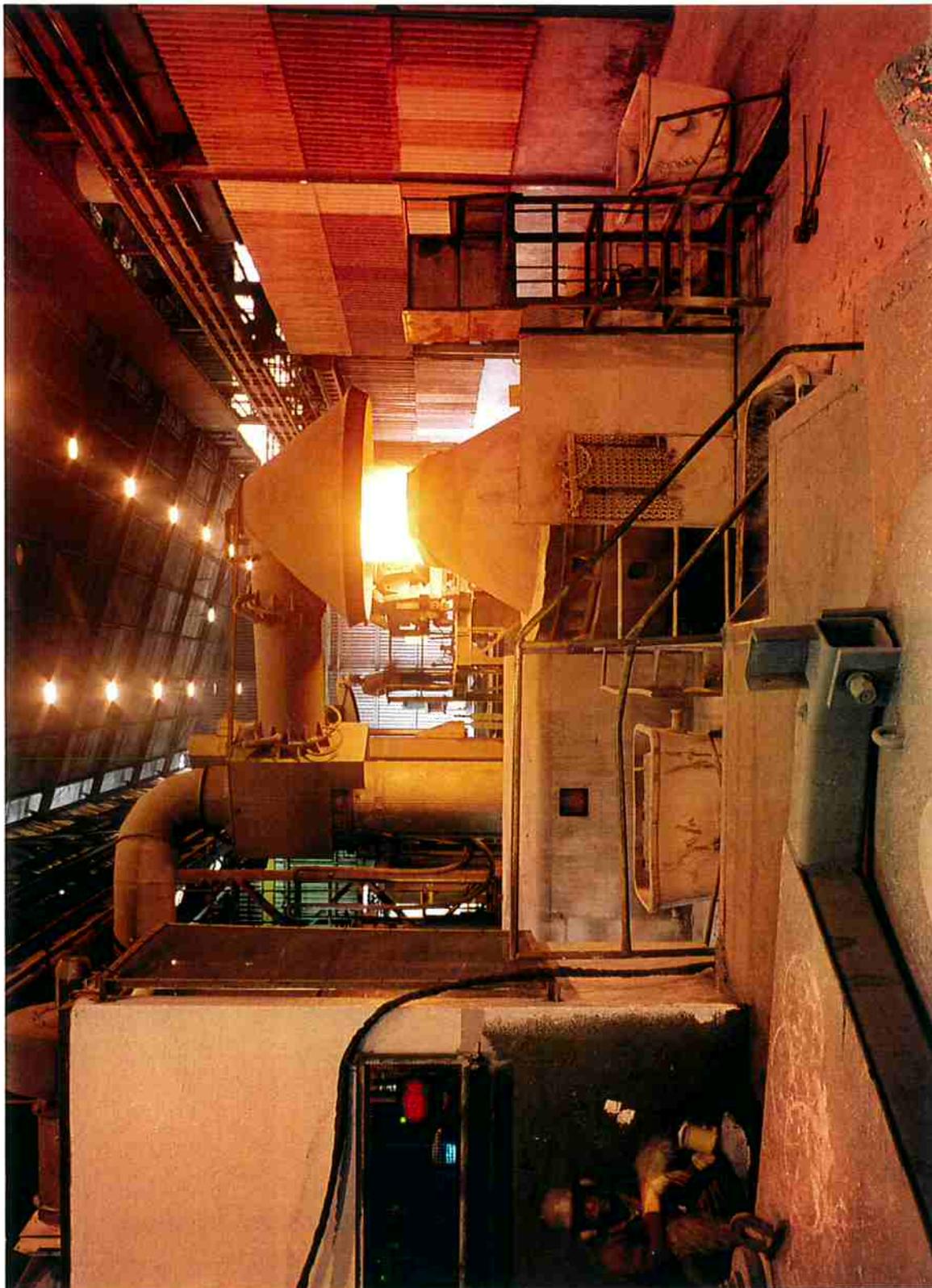


Fig. 16 - Descarburização do aço inoxidável no conversor ASM da empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A..

5) Resultados e Discussão

O programa para implementação deste modelo foi feito em duas etapas: modelo isotérmico e sem presença de silício e manganês e modelo não-isotérmico, com a presença de elementos de liga silício e manganês no banho.

5.1) Implementação do modelo isotérmico e sem presença de silício e manganês.

5.1.1 – Verificação do Programa.

A implementação do modelo, como foi vista na revisão bibliográfica, foi baseada no trabalho de Deb Roy e Robertson⁽⁵⁻⁶⁾. A fim de verificar qualquer erro de implementação do programa foi feita uma comparação entre dados obtidos no modelo implementado pelo presente trabalho, e a simulação apresentada no trabalho de Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾. Os dados utilizados para tal simulação estão na tabela 2.

Dados utilizados por Deb Roy e Robertson ⁽⁵⁾ .			
Área de reação por volume de banho	0.09 cm ² /cm ³	Fração de oxigênio reagida com (Cr, Si e Mn)	0,9
Massa de aço	76.000 kg	k_l^C	0,053 cm.s ⁻¹
Vazão total	50,91 Nm ³ /min	k_g^{CO}	13,144 cm.s ⁻¹
Carbono inicial	0,15%	k_l^{Cr}	0,043407 cm.s ⁻¹
Cromo inicial	11,00 %	k_l^O	0,053 cm.s ⁻¹
Vazão O ₂ / vazão Ar	1:1	Densidade do aço	7 g/ cm ³
Altura do banho	200 cm	Temperatura	1973K

Tabela 2 – Dados usados por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾ para simulação.

k_j^i : coeficiente de transporte de massa do elemento i na fase j.

A figura 17 mostra os resultados dos teores de carbono e de perda de cromo (cromo oxidado que fica na escória) juntamente com os resultados das simulações apresentados por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾ utilizando os dados da tabela 2.

A figura 18 mostra os resultados de pressões de CO no interior da bolha e pressões de CO dentro da bolha junto à interface metal líquido-gás em função da altura do conversor. Os dados apresentados por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾ também estão presentes na figura 18.

Através da análises dos resultados mostrados nas figuras mencionadas acima, verifica-se que o programa está correto do ponto de vista de programação.

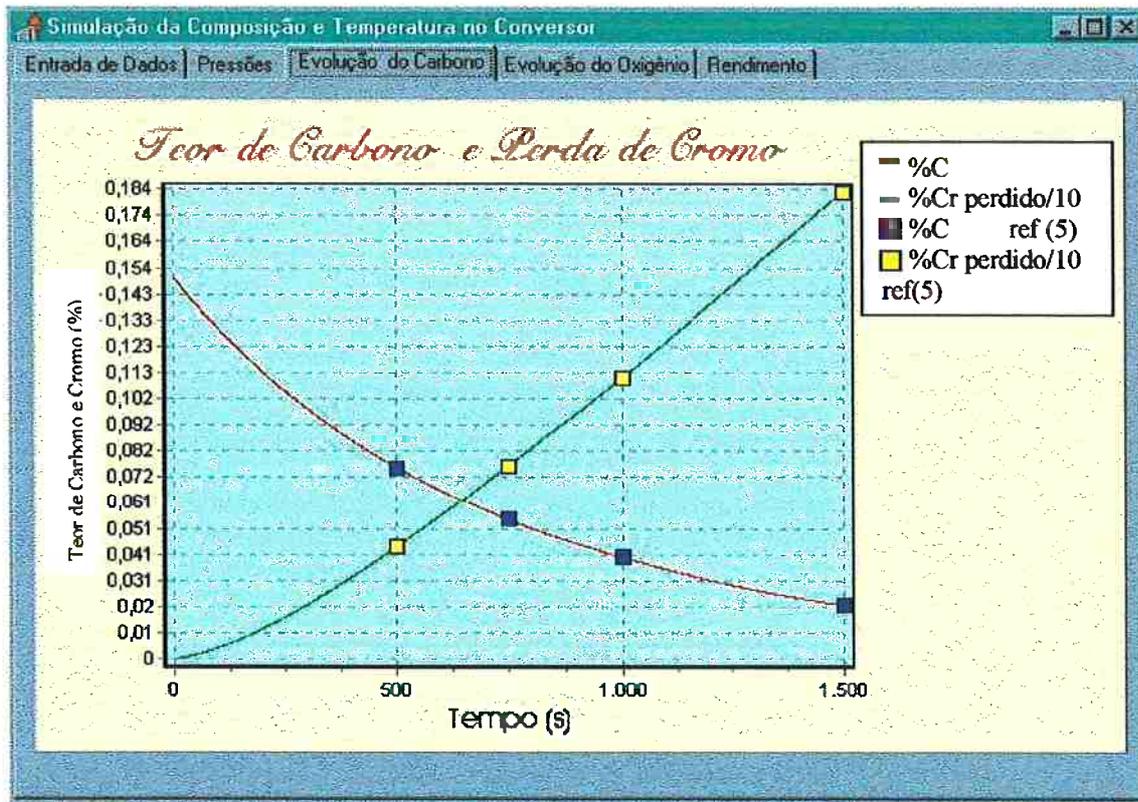


Figura 17 – Resultados de teores de carbono e cromo obtidos pelo modelo implementado no presente trabalho juntamente com os resultados apresentados por Deb Roy e Robertson ⁽⁵⁾.

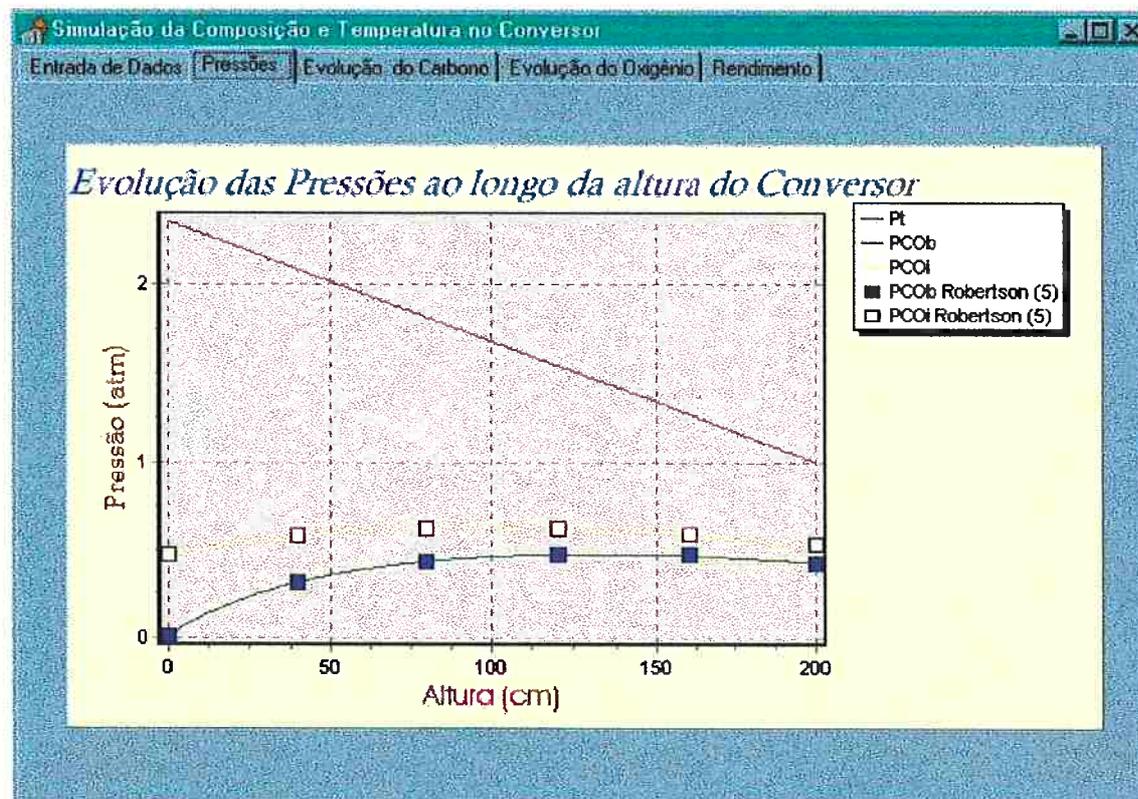


Figura 18 – Resultados de pressões de CO no interior da bolha (PCOb) e pressões de CO junto à interface (PCOi) obtidas pelo modelo implementado juntamente com os resultados de Deb Roy e Robertson ⁽⁵⁾.

5.1.2 – Análise do modelo para diferentes parâmetros de Sopros.

A figura 19 mostra o resultado de teores de carbono e perda de cromo a partir da simulação com os mesmos dados da tabela 2, mas variando-se a vazão total para 101,82 Nm³/min e mantendo-se o mesmo volume total de oxigênio injetado. O tempo de sopros diminui de 1500 segundos para 750 segundos para que o volume total de oxigênio injetado seja o mesmo.

A figura 20 mostra o resultado de teores de carbono e perda de cromo a partir de uma simulação nas mesmas condições da figura 17, mas com a vazão total de 25,455 Nm³/min.

Nota-se que para vazão total de 25,455 Nm³/min, o teor de carbono final é de 0,01% e a perda de cromo de 1,8%, enquanto que para vazão total de 101,82 Nm³/min o teor final de carbono é cerca de 0,04% e perda de cromo de 1,9%.

Portanto para volumes de oxigênio constantes, vazões maiores prejudicam a descarburização e facilitam a oxidação de cromo.

Com volumes injetados menores em uma unidade de tempo, as quantidades oxidadas na região das ventaneiras são menores, mas por outro lado, o volume de argônio soprado

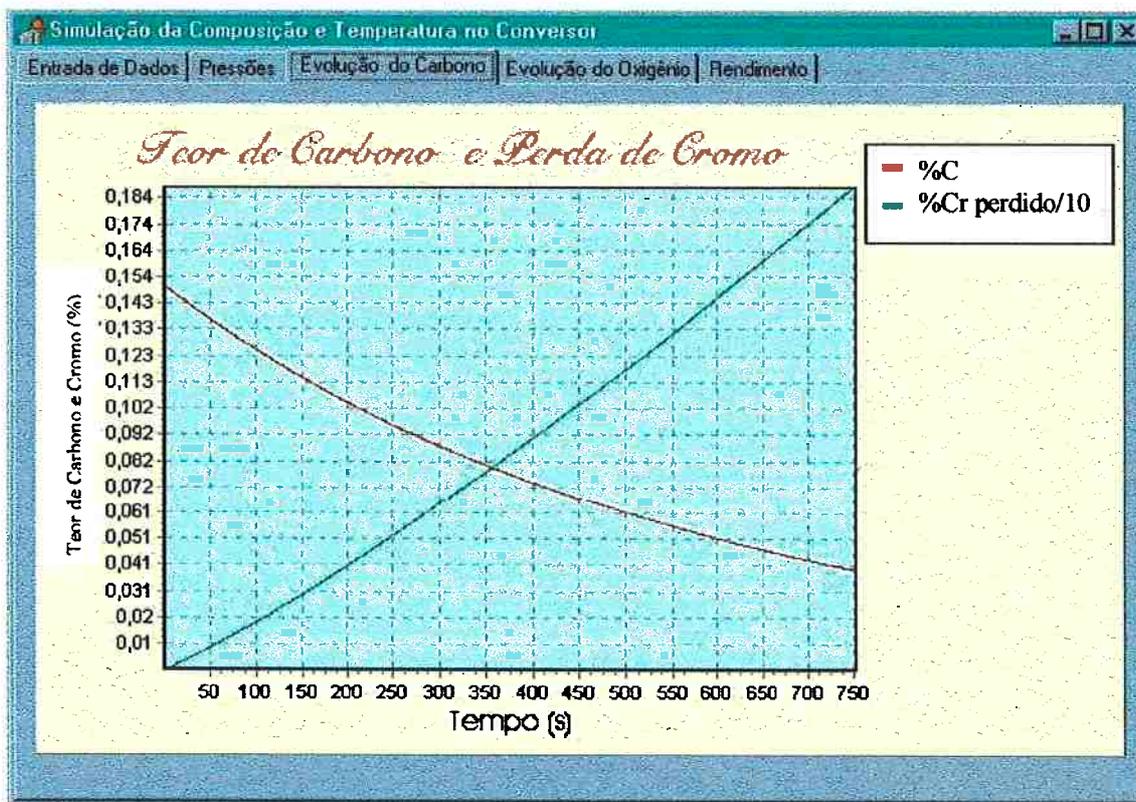


Figura 19 – Teores de carbono e perda de cromo obtidos pela simulação com dados da tabela 2, com vazão total de gases de 101,82 Nm³/min e volume de O₂ injetado igual ao da figura 17

também é menor, desta forma, pode-se pensar que a menor oxidação seria “compensada” com um menor fluxo de argônio e o resultado final seria o mesmo. Entretanto, o fluxo de carbono para a interface metal líquido-gás não é proporcional à quantidade de argônio na bolha, este depende do equilíbrio na interface, do fluxo de CO para o interior da mesma bolha e o teor de carbono no metal líquido.

Verifica-se que para o mesmo consumo de O_2 e Ar, pode-se melhorar a descarburização e diminuir a perda de cromo utilizando-se vazões menores, mas com o prejuízo do tempo total de sopro, que é muito maior, o que em situações reais pode não ser viável tanto pelo tempo propriamente dito como pela diminuição da temperatura que o banho metálico sofreria.

Para estas simulações foi admitido que a área de interface para reação é constante para todas as vazões, mas considerando-se que a frequência de destacamento de bolhas na ventaneira é constante para qualquer vazão e que a área de uma bolha esférica é proporcional ao seu volume elevado a dois terços, conclui-se que a área de interface de reação aumenta. Portanto uma análise mais minuciosa deste fator deve ser feita para poder concluir que a diminuição da vazão total realmente favorece a descarburização.

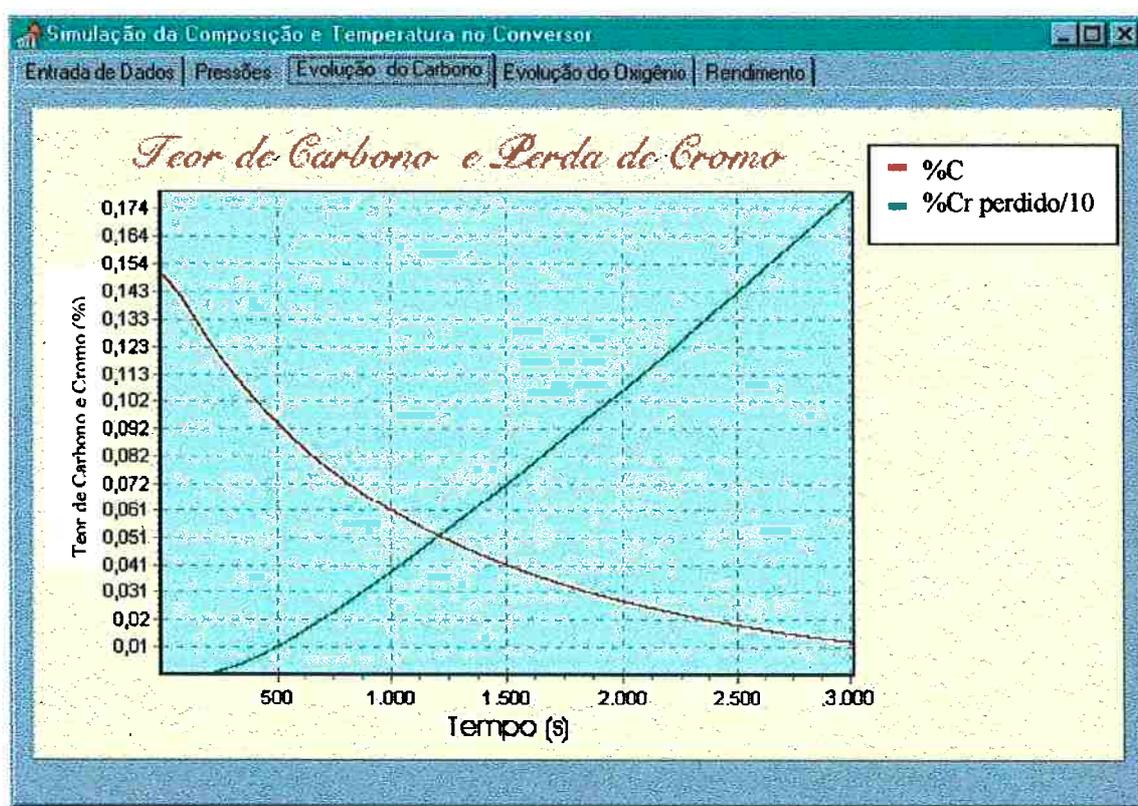


Figura 20 – teores de carbono e perda de cromo para simulação com vazão total reduzida para $25,445\text{Nm}^3/\text{s}$ e demais parâmetros dados pela tabela 2.

A figura 21 traz os resultados de teor de carbono e perda de cromo para uma simulação utilizando os dados da tabela 2, mas com a temperatura de 1873 K.

Observa-se que o teor final de carbono é cerca de 0,045% e a perda de cromo é cerca de 2%.

Como visto na revisão bibliográfica o aumento de temperatura desloca o equilíbrio da reação representada pela equação {3} no sentido de reduzir o óxido de cromo pelo carbono, formando gás CO. Desta forma a descarburização será menor e a oxidação de cromo será maior quanto menor a temperatura.

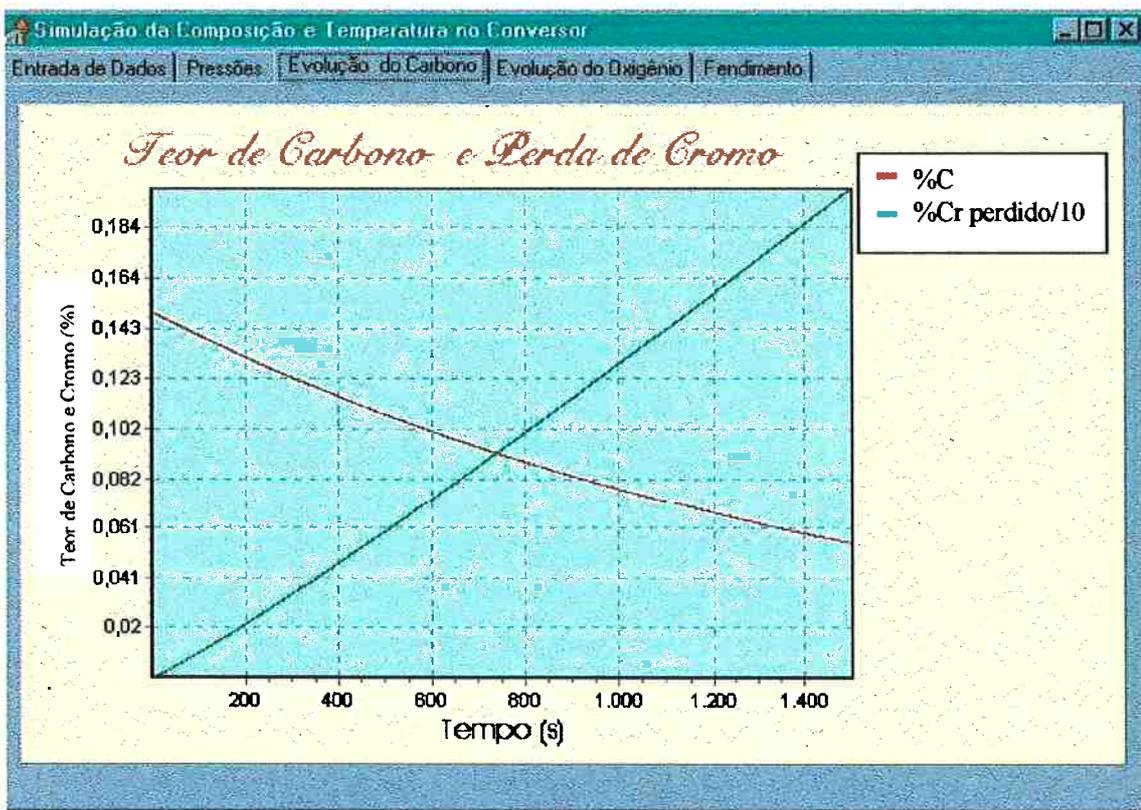


Figura 21 – Resultados de teores de carbono e perda de cromo para a simulação nas condições da tabela 2 e com temperatura de 1873 K

Foi feita uma simulação mantendo-se a vazão total em $50,91 \text{ Nm}^3/\text{min}$ e alterando-se a relação entre a vazão de oxigênio e vazão de argônio de 1:1 para 1:4. O volume total de oxigênio permaneceu constante, o que implicou em um tempo de sopro de 3750 segundos.

Os resultados de teores de carbono e perda de cromo para tal simulação estão mostrados na figura 22.

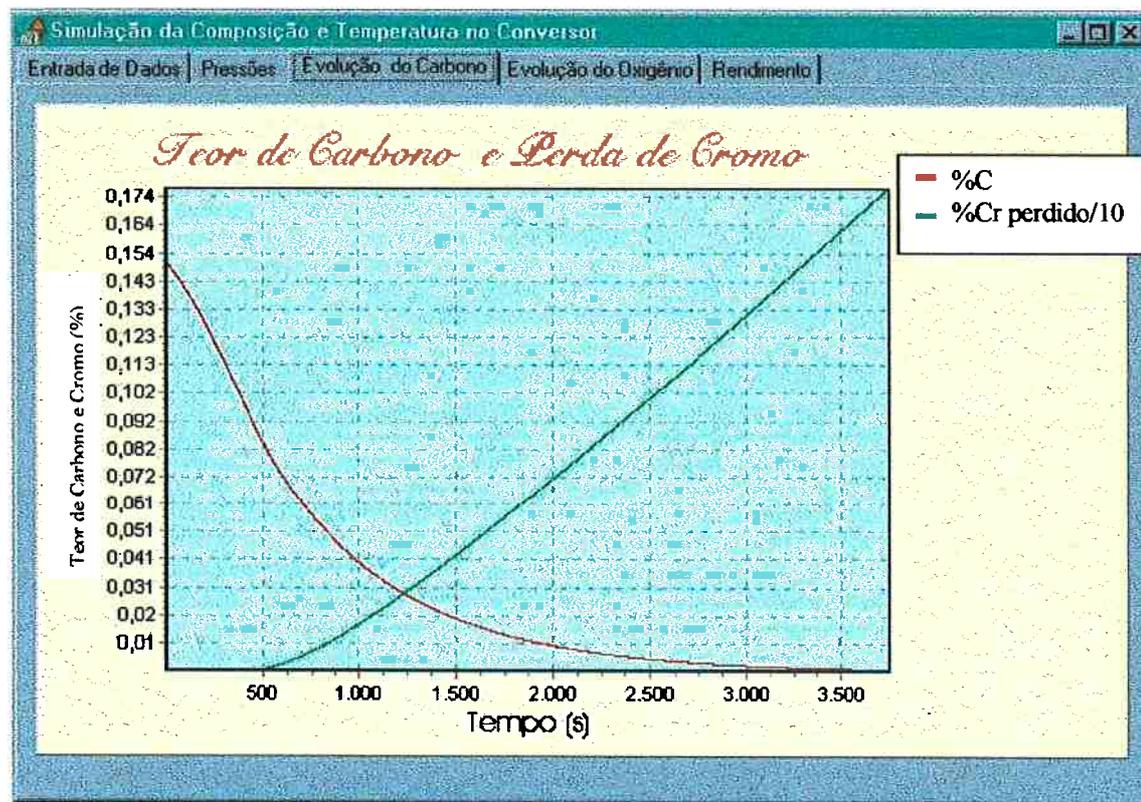


Figura 22 – Resultados de teores de carbono e perda de cromo para simulação das condições da tabela 2, porém, com relação entre vazões de O_2 e Ar de 1:4.

A simulação apresentou o teor de carbono final praticamente igual a zero, e perda de cromo de cerca de 1,8%. Entretanto se o objetivo fosse atingir o teor de 0,02% de carbono, verifica-se que a perda de cromo seria de apenas 0,4%, enquanto que com a relação 1:1 (figura 17) este valor era de 1,84%.

Neste caso a curva de teores de carbono mostra claramente um trecho linear, enquanto que a curva de perda de cromo também permanece linear, mas com valor nulo até cerca de 500 segundo.

Nestas condições, a quantidade de oxigênio que forma os óxidos é pequena em uma unidade de tempo, portanto a formação de óxidos também será pequena, e por outro lado, o

volume de argônio dentro das bolhas é muito grande, o que diminui muito a pressão parcial de CO dentro delas, favorecendo a reação de redução do óxido de cromo.

Então, à medida em que as bolhas com a película de óxido vão subindo, rapidamente o óxido de cromo é reduzido, de tal forma que todo óxido de cromo formado na região das ventaneiras é reduzido antes de alcançar a superfície. Portanto a taxa de descarburização será dada pela taxa de injeção de O₂, pois praticamente todo oxigênio que entra no reator é consumido pelo carbono.

Calculando-se a taxa de descarburização que resulta em 8,613 mol/s e a taxa de injeção de O₂ que resulta em $2 \cdot 4,47 = 8,94$ mol/s. Verifica-se que há uma ligeira diferença que provavelmente é devido ao oxigênio dissolvido no banho, pois para estas simulações, considerou-se que o teor de oxigênio inicial era nulo.

Diante do que foi exposto, pode-se imaginar que existem três situações: as bolhas sobem com o óxido de cromo e não são totalmente reduzidas durante o percurso até a superfície e este óxido é perdido para a escória (perda de oxigênio e cromo); as bolhas sobem com o óxido de cromo e este é totalmente reduzido antes que alcance a superfície (excesso de argônio, o qual poderia diluir uma quantidade maior de gás CO), e uma situação ótima em que o óxido de cromo é totalmente reduzido até exatamente a superfície, pois representaria o consumo exato de argônio e oxigênio (não há perdas).

A situação ótima é representada no gráfico do teor de carbono, pelo ponto onde a curva deixa de ser linear. No caso desta simulação este ponto apresenta cerca de 0,082%C este teor é chamado de carbono crítico⁽¹⁵⁾ para as condições da simulação.

Nota-se também que o momento em que o teor de carbono atinge 0,082%C é cerca de 500 segundo, e que na curva de perda de cromo, é exatamente o momento em que a perda de cromo deixa de ser nula.

Pode-se imaginar, então, que para cada configuração de parâmetros de sopro exista um teor de carbono crítico. Neste caso pode-se idealizar um conversor que tivesse regulagens de vazões contínuas e que portanto pudesse operar em condições tais que o teor de carbono em todo instante fosse o carbono crítico. Com isto não haveria nenhuma perda de cromo para a escória, e o oxigênio e argônio usados seriam exatamente as quantidades necessárias.

Nota-se também quando o teor de carbono decresce abaixo de um determinado valor, a perda de cromo é muito intensa. Portanto para teores muito baixos de carbono, a relação de vazão de oxigênio e vazão de argônio igual a 1:4 não é suficiente para evitar a oxidação do

cromo, ou seja, deve-se utilizar vazões de argônio cada vez maiores a medida em que o teor de carbono diminui.

É por este motivo, que industrialmente utilizam-se vazões de argônio cada vez maiores, ou seja, relações O₂/Ar cada vez menores, à medida em que o teor de carbono diminui.

5.2) Implementação do modelo com variação de temperatura e presença de silício e manganês.

O ajuste do modelo proposto para simular as condições do conversor envolve o conhecimento do valor de alguns fatores como: área de interface de reação por unidade de volume (A_v); fração de oxigênio que reage com cromo, silício e manganês na altura das ventaneiras (f) e a emissividade da superfície do banho (ε), já que a superfície pode ser constituída apenas de escória, ou uma mistura de escória e metal líquido, pois há muita agitação no conversor.

Estes valores variam em função das condições específicas de cada conversor, principalmente da geometria. Sendo assim, estes fatores foram obtidos a partir de dados experimentais.

Com a finalidade de determinar estes fatores, os dados de uma das corridas acompanhadas foram utilizados. Os dados desta corrida estão na tabela 3.

Os três fatores (A_v, f e ε) foram determinados para que se tenha o menor erro entre os dados experimentais e os dados previstos pelo modelo.

Foram escolhidos para serem minimizados: erro do teor de carbono, erro do teor de cromo e erro da temperatura, pois, estas são as variáveis mais importantes da descarburização.

Em princípio pensou-se em fazer a minimização utilizando-se a função objetiva dada pela equação (109):

$$F_{obj} = ErroTotal = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{C_{Cr,i}^e - C_{Cr,i}^o}{C_{Cr,i}^o} \right)^2 + \left(\frac{C_{C,i}^e - C_{C,i}^o}{C_{C,i}^o} \right)^2 + \left(\frac{T_i^e - T_i^o}{T_i^o} \right)^2 \right] \dots (109)$$

Onde:

$C_{Cr,i}^e$: teor de cromo da amostra i do banho líquido (% peso);

$C_{Cr,i}^o$: teor de cromo obtido pelo modelo para o mesmo instante em que a amostra i de metal para análise foi coletada (% peso);

$C_{C,i}^e$: teor de carbono da amostra i do banho líquido (% peso)

C_c^o : teor de carbono obtido pelo modelo para o mesmo instante em que a amostra i do banho líquido foi coletada (% peso);

T_i^e : temperatura experimental i (K);

T_i^o : temperatura obtida pelo modelo para o mesmo instante que a temperatura i (K) e

n : número de amostras.

Entretanto, como a temperatura e teores de carbono e cromo têm valores numéricos de ordem de grandeza diferentes, logo verificou-se que este não era um bom critério de erro para ser minimizado, pois a curva do carbono é ajustada em detrimento das curvas de teor de cromo e de temperatura devido ao seu baixo valor numérico.

Adotou-se, então, um critério baseado na faixa de especificação final do aço inoxidável utilizado nestas corridas (ASTM A487- CA 6NM) . Sendo o limite superior de teor de carbono para este aço igual a 0,06%, a faixa de composição de cromo de 11,5% a 14% e considerando uma faixa de temperatura final de vazamento de 30° C, considerou-se que, no critério de erro, o “peso” dado a cada fator deveria ser equivalente utilizando-se as faixas de erro permitida descrita acima. A expressão para o erro total tornou-se:

$$ErroTotal = \sum_{i=1}^n [0,024 \cdot |C_{Cr,i}^e - C_{Cr,i}^o| + |C_{C,i}^e - C_{C,i}^o| + 0,002 \cdot |T_i^e - T_i^o|] \dots (110)$$

Portanto um erro de 0,024% de teor de carbono corresponde a um erro de 1 % de teor de cromo e a um erro de 12 °C de temperatura.

Adotaram-se, para minimizar o erro total, dois métodos numéricos: o “Bound phase method”⁽¹⁴⁾, o qual encontra o intervalo onde se encontra o valor mínimo para uma dada função objetiva, e o “Golden section search method”⁽¹⁴⁾, o qual encontra o valor mínimo desta função.

Através do procedimento descrito para se encontrar o mínimo da função objetiva o programa foi executado 32 vezes, mostrando uma rápida convergência, e obtendo-se: $f=0,5042$; $Av=0,07191$; e $\varepsilon=0,8507$ no ponto de mínimo.

A figura 23 mostra os resultados de teores de carbono, cromo, silício e manganês da simulação para a corrida 1208 juntamente com os resultados experimentais.

Tabela 3 – Dados da corrida 1208

Corrida 1208		Data 6/11/98		Massa (t) 20				Aço		ASTM A487 – CA 6NM	
Vol. O ₂ soprado Nm ³	Vazão O ₂ Nm ³ /min	Relação O ₂ /Ar	Amostra	%C	%Cr	%Mn	%Si	%Al	Temp. do banho metálico °C	Temp. da carcaça do Conversor °C	
início	início	início	A	0,72	12,15	0,52	0,61	0,007	1482	115	
200	11,2	3:1	B	0,49	12,15	0,52	0,00	0,008	1578	125	
114	11,2	3:1	C	0,27	11,84	0,52	0,00	0,007	1620	145	
119	7,5	1:1	D	0,08	11,00	0,52	0,00	0,009	1651	153	
24	3,8	1:3	E	0,038	10,70	0,52	0,00	0,008	1635	163	
Adições											
Volume de O ₂ soprado até o momento da adição				Adição				Quantidade			
0				Alumínio				63 kg			
0				CaO				1230 kg			

Tabela 4 – Desvios-padrão calculado da curva de calibração do espectrômetro de emissão ótica da empresa Voith Máquinas e Equipamentos S.A.

%C	%Cr	%Mn	%Si	%Al	%O
0,009	0,21	0,024	0,020	0,002	-

Tabela 5 – Dados da corrida 1209

Corrida 1209		Data 6/11/98		Massa (t) 24				Aço: ASTM A487 – CA 6NM		
Vol. O ₂ soprado Nm ³	Vazão O ₂ Nm ³ /min	Relação O ₂ /Ar	Amostra	%C	%Cr	%Mn	%Si	%Al	Temp. do banho metálico °C	Temp. da carcaça do Conversor °C
início	início	início	A	0,60	11,95	0,53	0,63	0,009	1494	180
200	11,2	3:1	B	0,55	11,95	0,53	0,00	0,012	1571	157
147	11,2	3:1	C	0,30	11,90	0,53	0,00	0,030	1618	181
149	7,5	1:1	D	0,081	11,30	0,53	0,00	0,030	1667	183
29	3,8	1:3	E	0,037	11,20	0,53	0,00	0,030	1649	185
Adições										
Volume de O ₂ soprado até o momento da adição				Adição		Quantidade				
0				Alumínio		72 kg				
0				CaO		1500 kg				
200				Fe-52%Cr-7%C		155 kg				

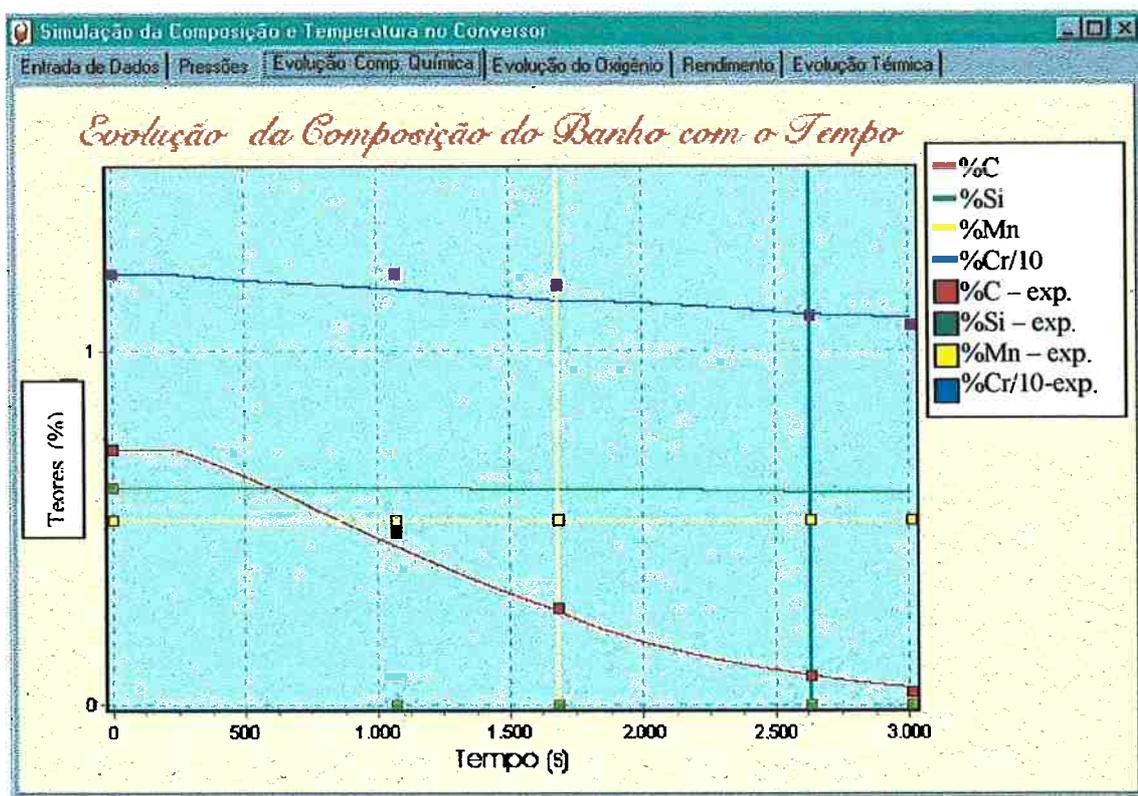


Figura 23 – teores de C, Cr, Si, Mn obtidos pelo programa juntamente com os dados industriais da corrida 1208.

Para a corrida 1208, o instante do final do primeiro estágio é 1680 segundos, o instante final do segundo estágio é 2634 segundos e o final do terceiro estágio é 3013 segundos. Tanto o final do primeiro estágio quanto o final do segundo estágio estão representados na figura 23 por linhas verticais.

A figura 23 mostra um intervalo de tempo de aproximadamente 250 segundos, no qual não há qualquer variação na composição do banho. Isto ocorre devido à oxidação do alumínio, pois foi considerado que todo alumínio é oxidado preferencialmente, de tal forma que durante a sua oxidação não há variações de composição.

O teor de silício chama a atenção nesta figura, pois os teores medidos mostram uma rápida oxidação deste elemento, entretanto, o modelo não conseguiu reproduzir esta queda brusca. A explicação para tal fato pode residir em dois fatores: a fração de silício que é oxidada na região das ventaneiras e a atividade da sílica que está presente na película de óxidos ao redor da bolha de gás.

O primeiro fator, como foi mencionado na revisão, foi considerado como sendo determinado pela fração molar de cada elemento no banho líquido na altura das ventaneiras. Nenhum dos trabalhos consultados, estuda a forma pela qual o silício é oxidado nesta região. Deb Roy e Robertson ⁽⁶⁾, em seu trabalho, mencionam também esta dificuldade.

O valor para atividade do óxido de silício também não é mencionado em nenhum dos trabalhos pesquisados e foi considerado unitário como uma primeira aproximação.

Desta forma, a oxidação do silício não acompanha os dados experimentais, pois o valor calculado da quantidade de silício oxidada na região das ventaneiras é possivelmente menor que o real e a atividade do óxido de silício, sendo unitária, facilita a redução deste óxido pelo carbono diminuindo a perda de silício para a escória.

Em uma possível continuação deste trabalho, um dos fatores que devem ser estudados é o mecanismo de oxidação e de redução do silício.

O teor de carbono e cromo obtidos pela simulação foram maiores que os valores experimentais no primeiro estágio. Isto ocorreu pois o silício não se oxidou inicialmente e portanto o oxigênio que foi injetado no conversor foi usado diretamente para oxidação de carbono e cromo, o que deixou os teores iniciais destes elementos abaixo dos valores experimentais.

O teor de manganês acompanhou corretamente os dados industriais.

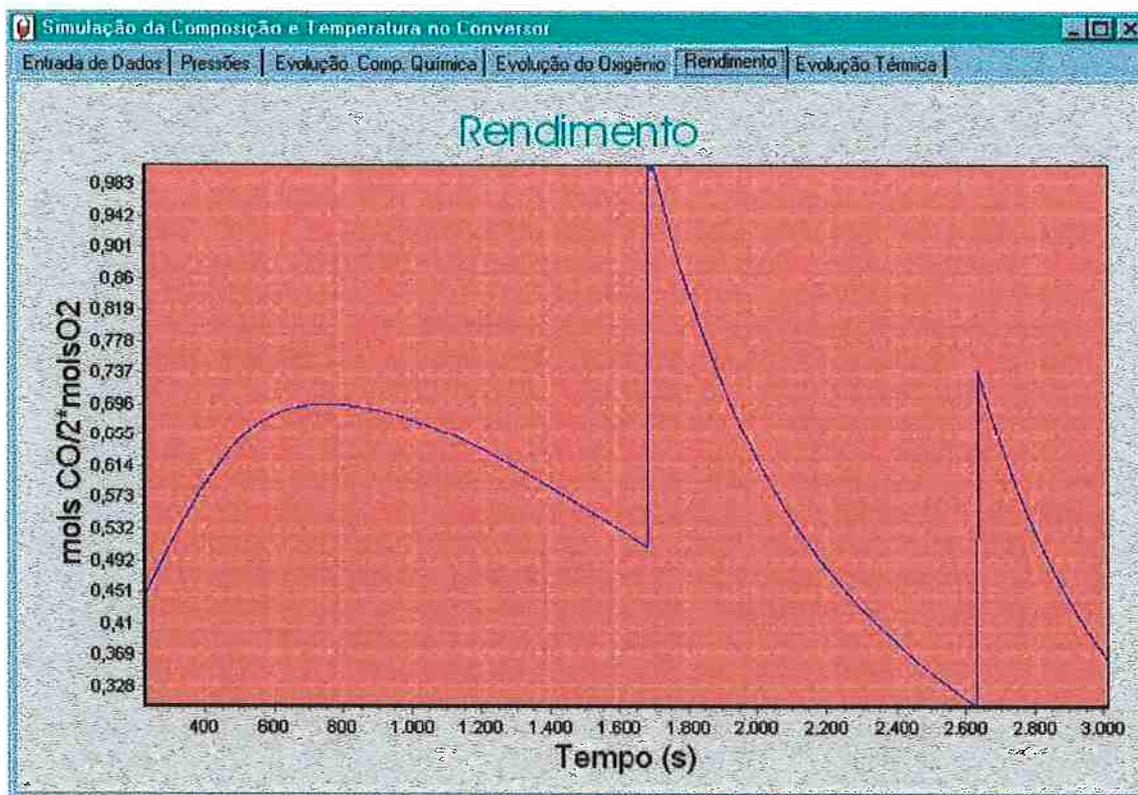


Figura 24 – Evolução do rendimento ao longo do sopra – corrida 1208

Um conceito muito utilizado industrialmente na descarburização é o de rendimento de oxigênio, este é definido como a relação entre a quantidade molar de oxigênio que reage com carbono e a quantidade molar de oxigênio que é injetado no conversor.

Se o oxigênio que entra no conversor é consumido totalmente pelo carbono o rendimento é unitário. Caso o oxigênio não seja consumido por carbono, mas apenas por outros elementos de liga, o rendimento será nulo.

Percebe-se na figura 24 que inicialmente o rendimento é baixo, mas cresce até aproximadamente 800 segundos onde passa por um máximo e cai até 1680 segundos que é o momento no qual a relação de vazão de oxigênio e vazão de gás inerte passa de 3:1 para 1:1. Alcançando um pico, cai novamente até 2634 segundos, momento em que a relação passa de 1:1 para 1:3 e cai novamente.

Do que foi dito anteriormente na discussão sobre o modelo isotérmico, haveria de se pensar que inicialmente o rendimento deveria ser alto devido ao alto potencial de carbono, em seguida cair até a próxima mudança de relação entre as vazões de oxigênio e gás inerte. O gráfico do rendimento neste caso teria três picos, sendo um para cada mudança de relação de vazões.

Para explicar o comportamento do gráfico de rendimento mostrado na figura 24, deve-se observar o gráfico da evolução térmica que está na figura 25. Nela nota-se uma queda acentuada da temperatura nos instantes iniciais, com rápida recuperação até cerca de 250 segundos. A queda se deve a adição de CaO que estava à temperatura ambiente. O aumento rápido de temperatura se deve à oxidação do alumínio que é muito exotérmica.

Como já foi dito anteriormente, a descarburização é desfavorecida pelo abaixamento de temperatura. Portanto, o que ocorre é uma descarburização reduzida no início devido às baixas temperaturas. À medida em que a temperatura aumenta, o rendimento vai aumentando, mas neste intervalo o teor de carbono vai diminuindo. Portanto, em um certo momento (800 segundos), mesmo com o aumento da temperatura o rendimento cai devido aos baixos teores de carbono. Então o rendimento só apresentará picos nas mudanças de relações entre as vazões de oxigênio e gás inerte, que é quando aquela configuração (teor de carbono, temperatura e relação O_2/Ar) “enxerga” um potencial de carbono muito alto.

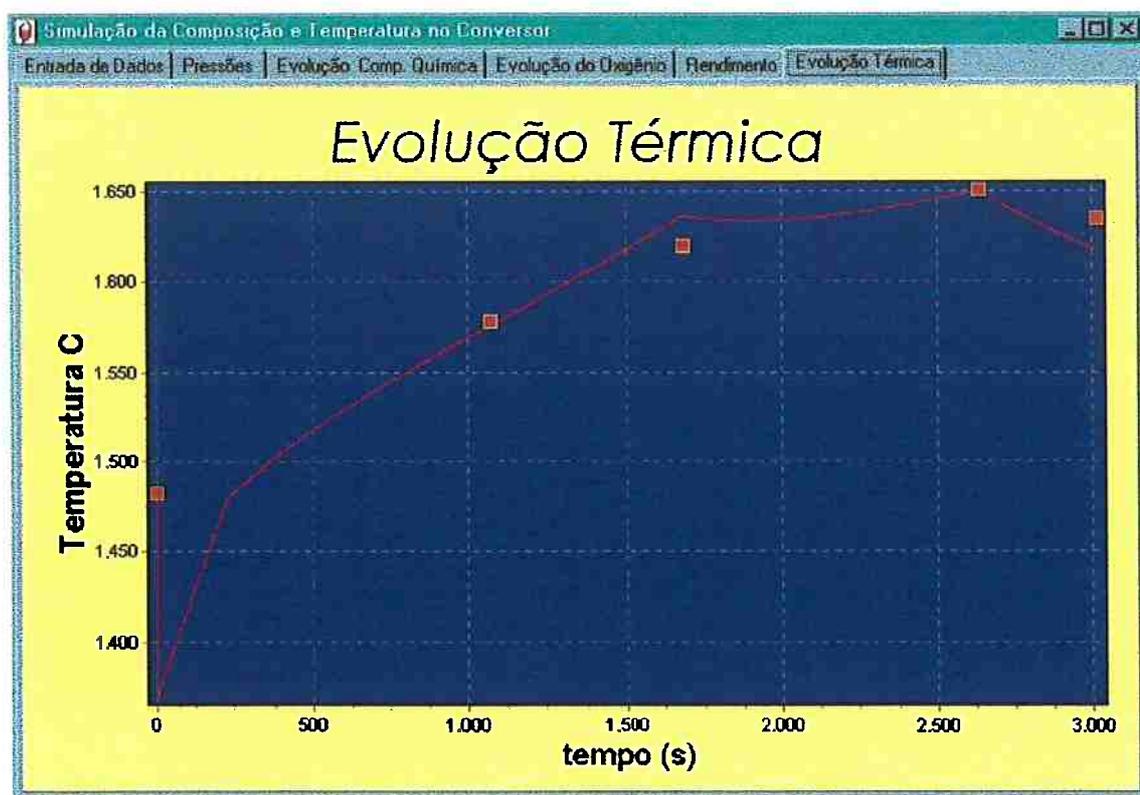


Figura 25 – Simulação da evolução térmica para a corrida 1208 (curva vermelha) juntamente com os resultados experimentais (pontos).

Os fatores A_v , f e ϵ foram ajustados para que os dados simulados se aproximassem dos dados coletados no conversor. Portanto, o comportamento do modelo foi verificado para outras corridas utilizando-se os mesmos fatores. Então, uma outra corrida, cujos dados estão na tabela 5 foi simulada.

As figura 26, 27, 28 e 29 trazem os resultados obtidos pela simulação desta corrida.

Na figura 26 nota-se um aumento instantâneo nos teores de cromo e carbono. Isto se deve ao acréscimo de 155kg de liga ferro-cromo-carbono, no instante 1071 segundos.

Observa-se que os maiores erros da evolução do teor de carbono, cromo e de temperatura são: 0,04%C, 0,5%Cr e 50°C respectivamente.

Na figura 29 também se observa um aumento repentino no rendimento, isto também se deve à mesma adição, que aumentou o teor de carbono e que por conseguinte aumentou o rendimento de oxigênio.

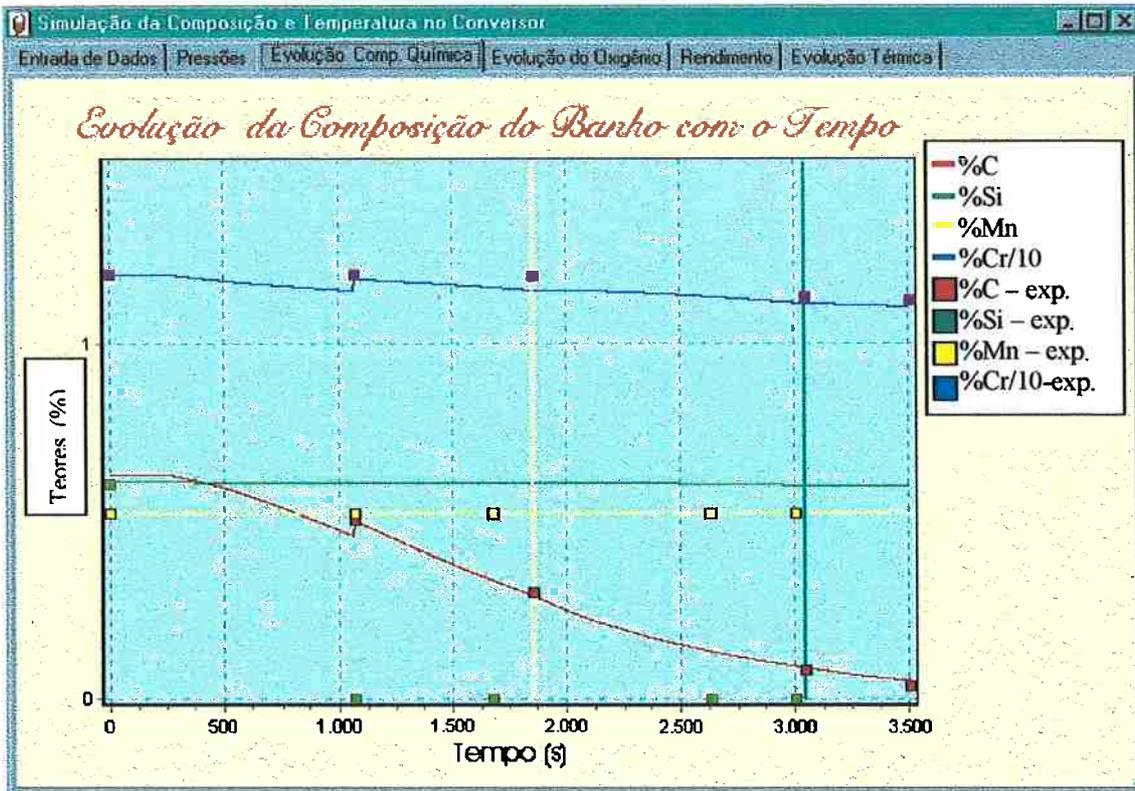


Figura 26 – Simulação da evolução da composição do banho juntamente com os dados da corrida 1209.

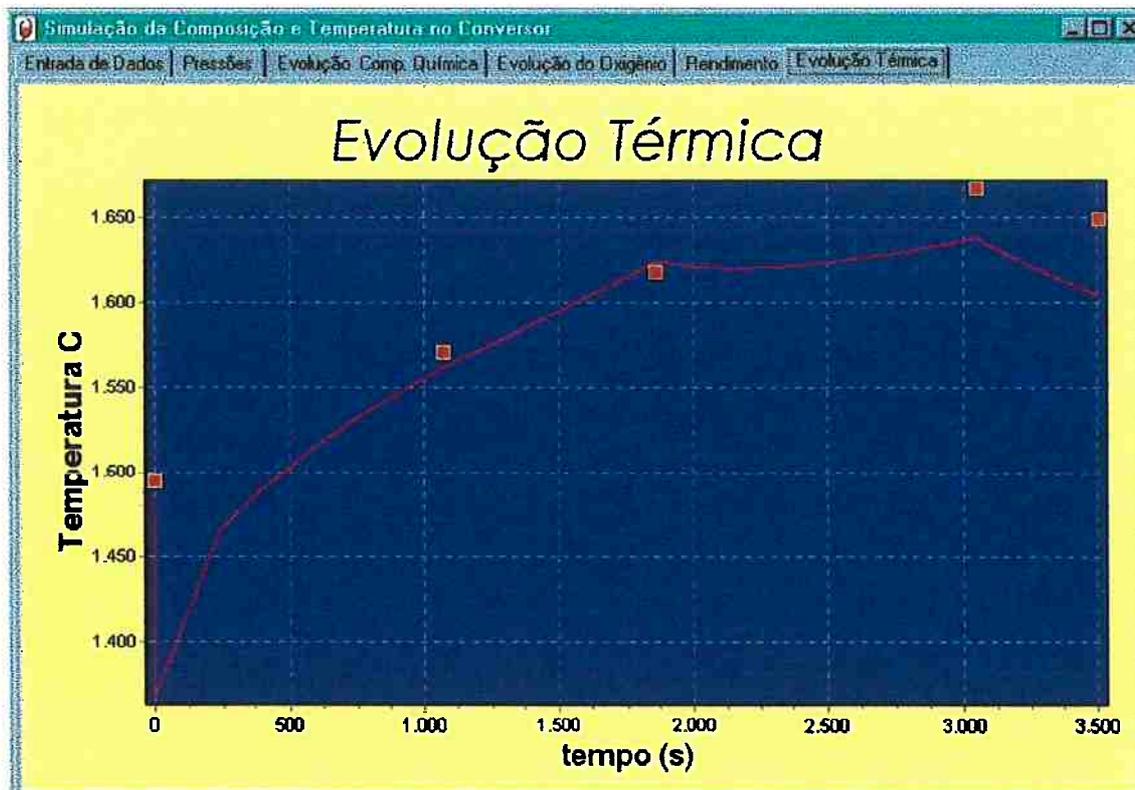


Figura 27 – Simulação da evolução térmica do banho (linha vermelha) juntamente com as temperaturas medidas durante a corrida 1209 (pontos vermelhos).

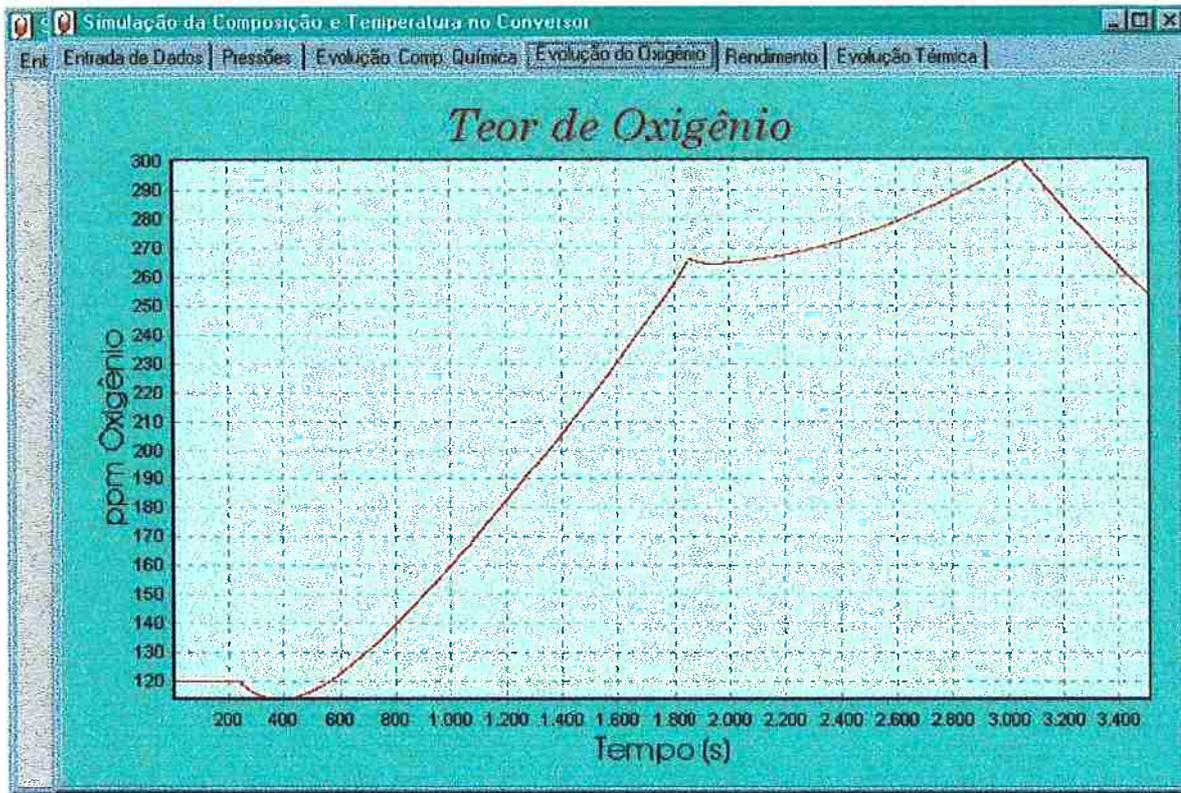


Figura 28 – Simulação da evolução do teor de oxigênio dissolvido no banho corrida 1209.

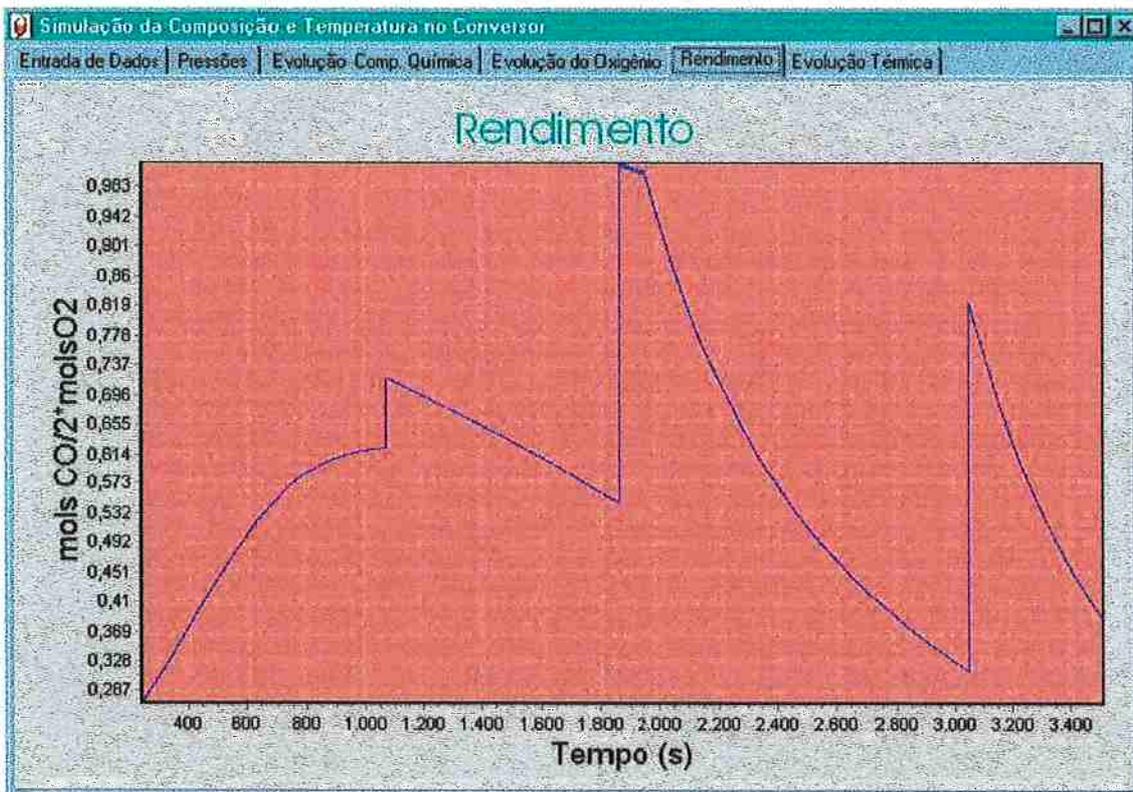


Figura 29 – Simulação do rendimento de oxigênio para a corrida 1209.

Para se comparar o fator ajustado: área de interface de reação por unidade de volume (A_v) obtido neste trabalho com o mesmo valor obtido por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁻⁶⁾ e Fruehan⁽³⁾ necessitou-se calcular o produto $A_v.k_1^C$ pois no modelo de Fruehan⁽³⁾ a área de interface de reação e o coeficiente de transferência de massa estão agrupados em um único valor que foi chamado de α .

Para o presente trabalho o produto $A_v.k_1^C$ é $0,0038 \text{ s}^{-1}$, Fruehan⁽³⁾ obteve $A_v.k_1^C = 0,0015 \text{ s}^{-1}$ enquanto que Robertson e Deb Roy⁽⁶⁾ $A_v.k_1^C = 0,0047 \text{ s}^{-1}$. Nota-se que os valores são da mesma ordem de grandeza.

A emissividade da superfície do banho metálico obtida por Robertson e Deb Roy foi 0,4 enquanto que a emissividade obtida no presente trabalho foi de 0,8504. Segundo Geiger⁽¹³⁾ a emissividade das escórias contendo sílica, alumina e óxido de ferro variam entre 0,76 e 0,82.

O valor da fração de oxigênio que reage com silício, cromo e manganês na altura das ventaneiras (f), utilizado por Deb Roy e Robertson⁽⁵⁾ e Fruehan⁽³⁾, foi 0,9 enquanto para o presente trabalho o valor de f é 0,504.

Em uma tentativa de explicar a discrepância observada no valor de f , foi feita a seguinte verificação de uma das corridas acompanhadas: realizou-se um balanço de massa de oxigênio levando-se em conta os teores de FeO, SiO₂, MnO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ da escória* e o volume de gás CO formado até o fim do sopro. Comparando-se o volume de oxigênio contido nestes óxidos com o volume de oxigênio que foi registrado pelos medidores de vazão, verificou-se uma defasagem de 20% em relação ao volume registrado. Esta diferença explica apenas parte da discrepância observada.

Os coeficientes empíricos obtidos (A_v , ϵ e f) assumiram valores cuja ordem de grandeza está coerente com os dados da literatura. Como estes coeficientes podem envolver vários tipos de erro, já que foram obtidos de forma a aproximar os dados medidos e calculados, seus valores podem indicar se as hipóteses formuladas estão distantes da realidade. Estes valores sendo coerentes mostram que as hipóteses principais envolvidas parecem representar razoavelmente bem os mecanismos que ocorrem no conversor.

* As quantidades destes óxidos foram obtidas a partir de análise química de Si, Fe, Mn, Cr e Al da escória, conduzida na empresa Aços Villares S.A.

6) Conclusões

- 1) O modelo matemático para a descarburização de aços inoxidáveis implementado mostra a existência do teor de carbono crítico⁽¹⁵⁾ que é uma concentração que também é observada experimentalmente.
- 2) O ajuste dos coeficientes ε , A_v e f segundo um critério de minimização do erro entre os dados industriais e calculados permite obter a evolução do teor de carbono, cromo e de temperatura com erros de no máximo: 0,04%C, 0,5%Cr e 50°C respectivamente.
- 3) O modelo matemático implementado prevê uma variação desprezível no teor de silício do banho metálico, o que não representa os dados industriais coletados.
- 4) O modelo matemático mostra que o rendimento de oxigênio no banho é geralmente próximo de 1 no início de cada estágio do sopro, diminuindo até valores como 0,3 no final destes estágios.

7) Referências Bibliográficas

01. LINDENBERG, H.;SCHUBERT,K.;ZÖRCHER,H. Developments in Stainless Steel Melting Process Metallurgy. **Metallurgical Plant and Tecnology** 1988. p. 42-55.
02. WIJK,O.;SJÖBERG,P. Reaction Model for decarburization of Molten High-Chromium steels in Converters. **Scaninject VI**. 1992. V.II,p.05-26.
03. FRUEHAN,R.J. Reaction Model for the AOD Process. **Ironmaking and Steelmaking**. 1976. n.3, p.153-158.
04. FRUEHAN,R.J. Nitrogenation and Decarburization of Stainless Steel. **Metallurgical Transactions**. 1975. v6B, p.573-577.
05. ROY,T.D.;ROBERTSON,D.G.C. Mathematical Model for Stainless Steelmaking: Part 1 Argon-Oxygen and Argon-Oxygen-Steam Mixtures. **Ironmaking and Steelmaking**. 1978. n.5, p.198-206.
06. ROY,T.D.;ROBERTSON,D.G.C.;LEACH, J.C.C. Mathematical Model for Stainless steelmaking: Part 2 Application to AOD Heats. **Ironmaking and Steelmaking**. 1978. n.5, p.207-210.
07. CHOULET,R.J.;MASTERSON,I.F. Secondary Steelmaking in Stainless Steel Refining. **Iron and Steelmaker**. 1993. V.20, n.5, May, p.45.
08. ASAI,S.;SZEKELY.J. Decarburization of Stainless Steel : Part 1. A Mathematical Model for Laboratory Scale Results. **Metallurgical Transactions**. 1974. v5, p.651-657.
09. ASAI,S.;SZEKELY.J. Decarburization of Stainless Steel : Part 2. A Mathematical Model and a Process Optimization for Industrial Scale Systems. **Metallurgical Transactions**. 1974. v5, p.1573-1580.
10. KUBASCHEWSKI,O.;EVANS,E.L.;ALCOCK,C.B. Metallurgical Thermochemistry. 4 ed. New York, Pergamon, 1967, p. 304-408.
11. BIRD,R.B.;STEWART,W.E.;LIGHTFOOT,E.N. Transport Phenomena. New York, John Wiley & Sons, 1960, p. 666-669.
12. ABRAMOWITZ,M. Handbook of Mathematical Functions. New York, Dover Publication, 1964.p 249.
13. GEIGER,G.H; POIRIER,D.R. Tranport Phenomena in Metallurgy . California, Addison Wesley Publishing Company, 1973, p. 542-546 e 376.
14. DEB,K. Optimizations for engineering Design : Algorithms and Examples, New Delhi, Bhuvnesh Seth at Rajkamal Electric Press, 1995.

15. REICHEL,J. ; SZEKELY,J. Mathematical Models and Experimental Verification. in : Electric Furnace Conference, 52., Nashville, 1994. **Proceedings**. Warrendale, ISS, 1994. p. 461-471.
16. HUMES, A.F.P.C.; MELO, I.S.H.;YOSHIDA,L.K. ; MARTINS W.T. , Noções de Cálculo Numérico. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1984, p. 22.

Apêndice 1

1- Coeficientes de atividade henriana segundo Chipman *apud* Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾

$$\log f_o = e_o^{Cr} C_{Cr}^i x 5200 / \rho_i \dots\dots(1)$$

$$\log f_c = e_c^{Cr} C_{Cr}^i x 5200 / \rho_i + e_c^C C_c^i x 1200 / \rho_i \dots\dots(2)$$

$$\log f_{Cr} = e_{Cr}^C C_c^i x 1200 / \rho_i \dots\dots(3)$$

Onde:

f_i : coeficiente de atividade henriana;

C_i^i : concentração do elemento i na interface metal líquido-gás (mol. cm⁻³);

ρ_i : densidade do metal líquido (g.cm⁻³);

e_i^j : coeficiente de interação de i em j.

2- Coeficientes de interação segundo Chipman *apud* Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾

$$e_o^{Cr} = -158/T + 0.038 \dots\dots(4)$$

$$e_c^{Cr} = -0.023 \dots\dots(5)$$

$$e_c^C = \frac{358}{T} \dots\dots(6)$$

$$e_{Cr}^C = \frac{M_{Cr} e_c^{Cr}}{M_c} + \frac{(M_c + M_{Cr})}{230 M_c} \dots\dots(7)$$

Onde:

T: temperatura (K) e

Mi: massa molecular do elemento i (g).

3- Coeficientes de interação e_i^j Turkdogan e Bodsworth *apud* Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾

i	j					
	C	Cr	Si	Mn	O	Ni
C	0.190	-0.020	0.088	-0.002	-0.240	0.012
Cr	-0.103	-0.0003	0.0	0.0	-0.133	0.0
Si	0.130	0.0	0.110	0.0	-0.230	0.005
Mn	-0.009	0.0	0.0	0.0	-0.083	0.0
O	-0.450	-0.040	-0.131	-0.021	-0.200	0.006

Tabela 1 – Coeficientes e_i^j de interação

4- Entalpias de mudanças de fase segundo Kubaschewski⁽¹⁰⁾

SiO ₂	Temp (°C)	575		1883	
	Transform.	$\alpha\text{SiO}_2\text{--}\beta\text{SiO}_2$		$\beta\text{SiO}_2\text{(s)}\text{- SiO}_2\text{(l)}$	
	Energia (kcal)	0,15		3,6	
FeO	Temp (°C)	1378			
	Transform.	$\text{FeO}_{(s)}\text{— FeO}_{(l)}$			
	Energia (kcal)	7,4			
Al ₂ O ₃	Temp (°C)	2030			
	Transform.	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}\text{-- Al}_2\text{O}_3\text{(l)}$			
	Energia (kcal)	26			
MnO	Temp (K)	1785			
	Transform.	$\text{MnO}_{(s)}\text{—MnO}_{(l)}$			
	Energia (kcal)	13			
Fe	Temp (K)	760	910	1400	1536
	Transform.	$\text{Fe}\alpha\text{-Fe}\beta$	$\text{Fe}\beta\text{-Fe}\gamma$	$\text{Fe}\gamma\text{-Fe}\delta$	$\text{Fe}\delta\text{-Fe}_{(l)}$
	Energia (kcal)	1,2	0,22	0,21	3,3
Mn	Temp (K)	720	1100	1136	1244
	Transform.	$\text{Mn}\alpha\text{-Mn}\beta$	$\text{Mn}\beta\text{-Mn}\gamma$	$\text{Mn}\gamma\text{-Mn}\delta$	$\text{Mn}\delta\text{-Mn}_{(l)}$
	Energia (kcal)	0,48	0,55	0,43	3,2
Si	Temp (K)	$\text{Si(s)}\text{— Si(l)}$			
	Transform.	1410			
	Energia (kcal)	12,1			
Al	Temp (K)	Al			
	Transform.	659			
	Energia (kcal)	2,5			
Cr	Temp (K)	$\text{Cr (s)}\text{— Cr (l)}$			
	Transform.	1900			
	Energia (kcal)	5			

Tabela 2 – Entalpias de transformação de fases com sua respectivas temperaturas

5- Tabela de calores específicos para diversas fases segundo Kubaschewsk⁽¹⁰⁾

fase	Calor específico : $A+B.T+C.T^2$ (cal. °C ⁻¹ .mol ⁻¹)		
	A	B.10 ³	C.10 ⁻⁵
αSiO ₂	11,22	8,2	-2,7
βSiO ₂	14,41	1,94	0
FeO (l)	16,30	0	0
FeO (s)	12,38	1,62	-0,38
Al ₂ O ₃ (s)	25,48	4,25	-6,82
MnO(s)	11,11	1,94	-0,88
Feα	4,18	5,92	0
Feβ	9	0	0
Feγ	1,84	4,66	0
Fe (l)	10,0	0	0
Feδ	10,5	0	0
Mnα	5,16	3,8	0
Mnβ	8,33	0,66	0
Mnγ	10,7	0	0
Mnδ	11,3	0	0
Mn(l)	11,0	0	0
Si (s)	7,72	0,59	-0,99
Si (l)	6,12	0	0
Cr(s)	5,84	2,36	-0,88
Cr(l)	9,4	0	0
Al (l)	7,00	0	0
Al (s)	4,94	2,96	0
CO(g)	6,79	0,98	-0,11
Ar (g)	5,02	0	0

Tabela 3 - Calores específicos para diversas fases segundo Kubaschewsk⁽¹⁰⁾

6 – Entalpia de formação dos óxidos a temperatura de 298K segundo Kubaschewsk⁽¹⁰⁾

Óxido	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	Óxido	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)
Cr ₂ O ₃	270	MnO	92
CO	26,4	SiO ₂ α	217
Al ₂ O ₃	400	FeO	63,2

Tabela 4 – Entalpias de formação de vários óxidos segundo Kubaschewsk⁽¹⁰⁾

7 – Tabela de relações entre k_j^i e k_l^c Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾.

Relação	valor
k_{1}^{Cr} / k_{1}^c	0,819
k_{1}^{O} / k_{1}^c	1
k_{1}^{Si} / k_{1}^c	0,741
k_{1}^{Mn} / k_{1}^c	1,195
k_{g}^{CO} / k_{1}^c	248

Tabela 5 – Relações entre os coeficientes de transferência de massa⁽⁶⁾.

l – fase metal líquido e g – fase gasosa

Apêndice 2 – Cálculo dos fluxos de gás CO

Para o cálculo dos fluxos de CO podem existir duas situações: haver óxido disponível na interface metal líquido-gás para a oxidação do carbono; e não existir óxido disponível para a oxidação do carbono, pois, ao longo da subida das bolhas este foi totalmente reduzido. Estas duas situações estão tratadas separadamente a seguir:

1- Cálculo de fluxo de CO a partir da redução dos óxidos presentes na interface metal líquido-gás.

Como foi dito anteriormente, as contribuições de fluxo de CO de cada óxido ($J_{CO}^{SiO_2}$, J_{CO}^{MnO} e $J_{CO}^{Cr_2O_3}$) foram calculadas separadamente. Mas o princípio é o mesmo para todos os óxidos, portanto será apresentado o raciocínio apenas para a redução do óxido de cromo.

Para o cálculo dos fluxos de CO foi necessário utilizar um método iterativo, pois as diversas equações para se obter o fluxo de CO formam um sistema não linear. O fluxograma deste procedimento está na figura 1 .

Inicialmente toma-se o valor da concentração de carbono na interface gás-metal líquido como sendo igual à concentração de carbono no interior do líquido, o mesmo se aplica para o valor da concentração de cromo na interface que é admitida como sendo igual a concentração no interior do líquido.

A correção do coeficiente de transporte de massa em altas taxas de transferência para o CO (θ_{CO}) é adotada inicialmente como unitária.

Definindo-se o valor K pela relação entre as concentrações molares:

$$\frac{[C_{Cr}^i]^{2/3} \cdot P_{CO}^i}{C_C^i} = K \dots (1A)$$

É possível calcular o valor de K segundo Nakamura *apud* Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾ através da equação:

$$K = \frac{1200}{\rho_l} \cdot \left[\frac{5200}{\rho_l} \right]^{-2/3} \cdot f_C \cdot f_{Cr}^{-2/3} \cdot 10^{\left(\frac{-13663}{T} + 8,61 \right)} \dots (2A)$$

Onde:

T: temperatura (K);

ρ_l : densidade do aço líquido (g/cm^3) e

f_i : coeficiente de atividade henriana.

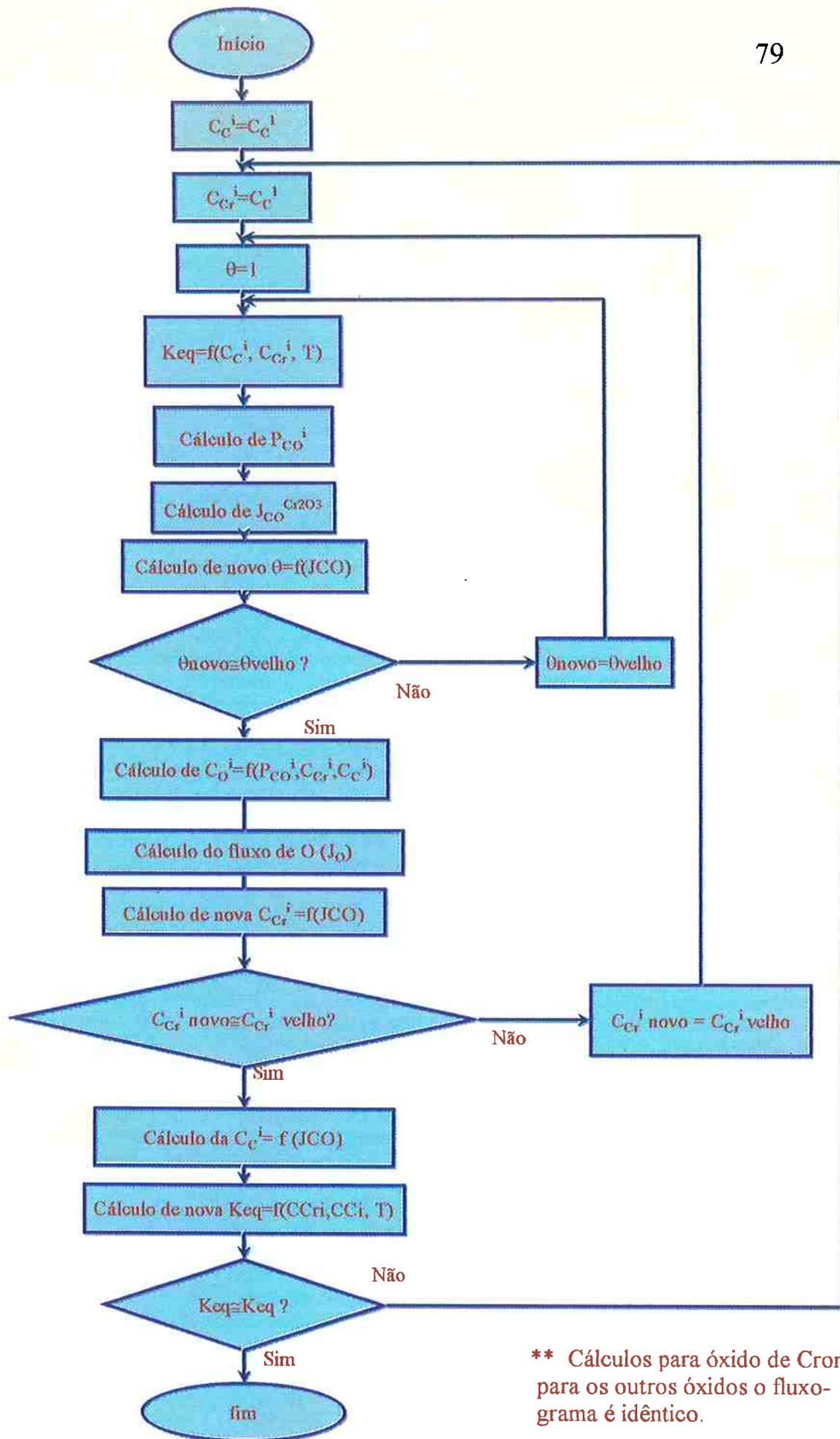


figura 1 - fluxograma para cálculo do fluxo de CO que entr nas bolhas

Sendo o coeficiente de atividade henriana (f_i) definido por:

$$\log(f_i) = \sum_{j=1}^n e_i^j \cdot \%j \dots(3A)$$

Onde:

e_i^j : coeficiente de interação de j em i;

n : número de elementos e

$\%j$: é a concentração do elemento j (% peso).

Os valores de concentração de cromo e carbono utilizados no cálculo dos coeficientes de atividade são os da interface. As expressões dos coeficientes de atividade e coeficientes de interação estão descritas no apêndice 1.

O cálculo da pressão de CO na interface, é feito associando-se os fluxos de CO e C, as suas respectivas equações e o equilíbrio termodinâmico na interface:

$$J_{CO} = \frac{\theta_{CO} \cdot k_g^{CO} \cdot (P_{CO}^i - P_{CO}^l)}{R \cdot T \cdot P_t} + \frac{P_{CO}^i}{P_t} J_{CO} \dots(4A)$$

$$J_{CO} = J_C \dots(3)$$

$$J_C = k_l^C \cdot (C_C^l - C_C^i) \dots(5A)$$

$$\frac{[C_C^i]^{2/3} \cdot P_{CO}^i}{C_C^i} = K \dots(6A)$$

Onde:

θ_{CO} : coeficiente de correção de transporte de massa ;

k_g^{CO} : coeficiente de transporte de massa (cm/s);

R : constante dos gases (= 82,0594 atm.cm³/(mol.K));

T : temperatura (K);

P_{CO}^l : Pressão parcial de CO no interior da bolha (atm);

P_{CO}^i : Pressão parcial de CO bolha junto à interface metal líquido-gás (atm);

P_t : Pressão total (atm);

k_l^C : coeficiente de transporte de massa de carbono no metal líquido (cm/s) e

C_C^i : concentração do elemento i na interface metal líquido-gás (mol/ cm³).

Substituindo-se na equação (5A) o valor de C_c^i isolado na equação (6A) e substituindo-se também as equações (3A) e (5A) na equação (4A) tem-se :

$$-E(P_{CO}^i)^2 + (A + EC + D)P_{CO}^i - (AB + DC) = 0 \dots(7A)$$

Sendo:

$$A = \frac{\theta_{CO} \cdot k_g^{CO}}{R.T} \quad B = P_{CO}^i \quad C = P_t \quad D = k_l^C \cdot C_c^i \quad E = k_l^C \left(\frac{[C_{Cr}^i]^{2/3}}{K} \right)$$

A solução desta equação quadrática resulta em duas raízes reais, sendo uma das quais negativa e que portanto foi desprezada.

Com base em P_{CO}^i , pode-se calcular o fluxo de CO (J_{CO}) utilizando-se a equação (4A) e em seguida calcula-se um novo coeficiente de correção de transporte de massa⁽¹¹⁾ θ_{CO} através das expressões:

$$\theta_{CO} = (1 - \operatorname{erf} \frac{\Phi}{\sqrt{\pi}})^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi^2}{\pi}\right) \dots(8A)$$

$$\Phi = \frac{\sum J_g}{k_g^{CO}} = \frac{J_{CO}}{k_g^{CO}} \dots(9A)$$

A função erro de Gauss foi calculada pela seguinte série⁽¹²⁾:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot z^{2n+1}}{n! \cdot (2n+1)} \dots(10A)$$

Compara-se o novo valor de θ_{CO} com o valor tomado anteriormente. Caso a diferença seja maior que um limite pré determinado, o novo valor de θ_{CO} é tomado como correto e o procedimento é repetido até que a diferença seja pequena. O critério usado para encerrar as iterações foi:

$$\left| \frac{\theta_{novo} - \theta_{anterior}}{\theta_{anterior}} \right| < 0,0005 \dots(11A)$$

A concentração de oxigênio na interface é calculada utilizando-se a constante K_2 segundo Nakamura *apud* Deb Roy e Robertson⁽⁶⁾ e definida pela equação (12A) além das concentrações de cromo e de carbono na interface e da pressão de CO na interface.

$$\frac{P_{CO}^i}{C_O^i C_C^i} = K_2 = \left[\frac{1200}{\rho_l} \right] \left[\frac{1600}{\rho_l} \right] \cdot f_o \cdot f_c \cdot \exp.2.303(1056/T + 2.131) \dots (12A)$$

$$\frac{1}{C_O^i} = \left[\frac{1200}{\rho_l} \right] \left[\frac{1600}{\rho_l} \right] \cdot f_o \cdot f_c \cdot \exp.2.303(1056/T + 2.131) \cdot \frac{C_C^i}{P_{CO}^i} \dots (13A)$$

Onde:

C_O^i : é a concentração de oxigênio na interface (mol/cm³).

O fluxo de oxigênio pode ser calculado por:

$$J_O = k_l^O * (C_O^l - C_O^i) \dots (14A)$$

Onde:

J_O : fluxo de oxigênio (mol/(cm².s));

k_l^O : coeficiente de transferência de massa de oxigênio no metal líquido (cm/s) e

C_O^l : concentração de oxigênio no interior do metal líquido (mol/ cm³).

Com fluxo de CO ao interior da bolha e fluxo de oxigênio no metal líquido em direção à interface, pode-se obter o valor do fluxo de cromo e, com ele, um novo valor para a concentração de cromo na interface:

$$J_{Cr} = \frac{2}{3} (J_{CO}^{Cr_2O_3} - J_O^{Cr_2O_3}) \dots (15A)$$

$$C_{Cr}^i = -\frac{J_{Cr}}{k_l^{Cr}} + C_{Cr}^l \dots (16A)$$

Onde:

J_{Cr} : fluxo de cromo (mol/(cm².s));

k_l^{Cr} : coeficiente de transferência de massa de cromo no metal líquido (cm/s)

C_{Cr}^l : concentração de cromo no interior do metal líquido (mol/ cm³).

C_{Cr}^i : concentração de cromo no metal líquido junto à interface (mol/ cm³).

Compara-se o novo teor de cromo junto à interface com o valor assumido anteriormente. Caso a diferença seja maior que um dado valor, o novo teor de cromo na interface é tomado como correto e o procedimento é repetido até que a diferença obedeça o critério abaixo:

$$\left| \frac{C_{Cr}^i \text{ novo} - C_{Cr}^i \text{ anterior}}{C_{Cr}^i \text{ anterior}} \right| < 0.0005 \dots (17A)$$

Através da equação de fluxo (19A) e da equação de conservação de massa (18A) calcula-se o um novo valor do carbono na interface e em seguida um novo valor K através da equação (2A).

$$J_{CO} = J_C \dots (18A) \quad C_C^i = -\frac{J_C}{K_i} + C_C^i \dots (19A)$$

Faz-se a comparação da nova constante K com aquela calculada anteriormente utilizando o critério dado pela equação (20A). Caso o critério seja satisfeito, passa-se adiante, caso contrário, toma-se o último valor como sendo correto e repete-se o procedimento.

$$\left| \frac{K_{\text{novo}} - K_{\text{anterior}}}{K_{\text{anterior}}} \right| < 0.0005 \dots (20A)$$

2- Cálculo de fluxo de CO na ausência de óxidos na superfície da bolha

A bolha gasosa contendo CO sobe até a superfície mantendo o equilíbrio $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$ na interface gás líquido.

Utilizando-se as equações (3A), (4A), (5A) e (12A) e fazendo-se substituições análogas àquelas feitas para obter a expressão (7A), tem-se:

$$A.J_{CO}^3 + B.J_{CO}^2 + C.J_{CO} + D = 0 \dots (21A)$$

Onde:

$$A = -\frac{keq}{k_c.k_o}$$

$$B = keq \cdot \left(\frac{C_o^i}{k_c} + \frac{C_c^i}{k_o} \right) - \frac{\theta_{CO}.k_g^{CO}.P_i.keq}{R.T.k_c.k_o}$$

$$C = -C_c^B.C_o^B.keq + P_i + keq \left(\frac{C_o^B}{k_c} + \frac{C_c^B}{k_o} \right) \cdot \frac{\theta.k_g^{CO}}{R.T}.P_i$$

$$D = -\frac{\theta.k_g^{CO}}{R.T}.P_i.C_c^B.C_o^B.keq + \frac{\theta.k_g^{CO}}{R.T}.P_{CO}^B.P_i$$

Para resolver a equação (21A) utiliza-se o método numérico de Newton-Rapson⁽¹⁶⁾ juntamente com estudo de sinais através da derivada da função.

A partir do J_{CO} pode-se calcular as concentrações na interface.

$$J_{CO} = J_C = J_O \dots (22A)$$

$$C_c^i = \frac{-J_{CO}}{k_c^c} + C_c^l \dots (23A)$$

$$C_o^i = \frac{-J_{CO}}{k_o^o} + C_o^l \dots (24A)$$

Repete-se o procedimento até que o critério dado pela inequação (25A) seja satisfeito.

$$\left| \frac{C_c^i \text{velha} - C_c^i \text{nova}}{C_c^i \text{nova}} \right| < 0.005 \dots (25A)$$