



ESTUDO DA DESCARBURAÇÃO DO MRPL DA ARCELORMITTAL INOX BRASIL ATRAVÉS DO TEOR DE OXIGÊNIO DO GÁS DA EXAUSTÃO¹

Leonardo Silva Motta²

Luiz Fernando Andrade de Castro³

Pedro José Nolasco Sobrinho⁴

Resumo

O teor de oxigênio contido no gás da exaustão do MRPL foi acompanhado durante a produção dos aços SAE1012 e SAE1016 na ArcelorMittal Inox Brasil. Os objetivos foram relacionar qualitativamente a descarburização deste processo com o oxigênio da exaustão e identificar a influência da vazão de gás inerte praticada pelo modelo matemático sobre este oxigênio. Primeiramente foram correlacionados os teores de carbono e oxigênio de fim de sopro. Os dados reais foram comparados ao equilíbrio estabelecido termodinamicamente. Um polinômio de grau 6 foi ajustado aos dados reais com objetivo de se conhecer a tendência do oxigênio na exaustão. De posse deste polinômio foi calculada a derivada para determinar os pontos de mínimo e máximo desta tendência. Então, a injeção de argônio foi alterada pelo modelo matemático nas condições 0, 6Nm³/min e 12,5Nm³/min. O objetivo era estabelecer a correlação entre a agitação do banho e o teor mínimo de oxigênio da curva. Os resultados mostraram que quanto menor o carbono final de sopro deste processo maior será o oxigênio dissolvido no banho. Este oxigênio dissolvido será maior, ainda, se a agitação do banho nos estágios finais do processo for menor. As alterações impostas pelo modelo não correspondem às condições ótimas de processo. O carbono crítico do processo é alcançado próximo aos 70% do tempo de sopro. Entretanto, o aumento da injeção de gás inerte só é imposto pelo modelo a partir dos 80% da evolução do processo. Os resultados do trabalho são coerentes com as referências bibliográficas. Assim, mostra que é possível prever qualitativamente a descarburização do processo utilizando apenas a tendência do oxigênio contido no gás da exaustão.

Palavras-chave: Descarburização; MRPL; aço, gás

STUDY OF MRPL DECARBURIZATION AT ARCELORMITTAL INOX BRAZIL BY OXYGEN CONTENT FROM EXHAUST GAS

Abstract

In the first step the carbon content was correlated with end point oxygen content. The process data was comparing to the equilibrium thermodynamically established. It was adjusted to 6 point polynomial with data process in order to know the oxygen exhausted trend. After this, it was calculated the first derived to determine the minimum and maximum points. So the argon flow was modified for mathematical model in conditions 0, 6Nm³/min and 12,5Nm³/min. The aim was establishing correlation between the agitation and the gas oxygen content. The result shows that when the point carbon content is low the oxygen content is high. The increase agitation means the decrease oxygen content in bath. The mathematical model changed the inert gas flow in 80% of the process. But the critical carbon content is reached above 70% of the process. So the actual process is not corresponding to MRPL optimized process. There are consistency between bibliographic references and the data of the work. It is possible to preview qualitatively decarburizing rate by studying the gas exhausted oxygen content. The oxygen content in MRPL exhausted gas was observed in SAE1012 and SAE1016 produced in ArcelorMittal Inox Brasil. The aims were to make qualitative relation between point carbon content and exhausted gas oxygen content, and identify the influence of inert gas flow on the gas exhausted oxygen content.

Key-words: decarburization; MRPL; steel; gas.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² M.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Minas e Engenheiro Metalurgista pela UFMG. Gerente de Aplicação e Processo da White Martins Gases Industriais. Sócio da ABM.

³ Prof. Dr. Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da UFMG. Sócio da ABM.

⁴ Doutor e Pós-doutor em Engenharia Metalúrgica e Materiais pela EPUSP. M.Sc. em Engenharia de Materiais pela REDEMAT: UFOP-CETEC-UEMG. Engenheiro Metalurgista pela Escola de Minas da UFOP. Gerente de P&D do Grupo Vamtec. Sócio da ABM.



1 INTRODUÇÃO

Segundo o Instituto Aço Brasil (IABr), a indústria brasileira do aço foi uma das mais atingidas pelos efeitos da última grande crise econômica mundial. Sua capacidade instalada, estimada em 42 milhões de toneladas por ano, é muito superior à demanda interna tornando o setor altamente dependente do mercado externo. A valorização da moeda brasileira (R\$) frente ao dólar (US\$) e a forte agressividade de produtores internacionais como a China tornam este panorama mais desfavorável. Uma maneira de combater esta conjuntura é reduzir os custos. Assim, o aço brasileiro ganha competitividade e atrai mais investimentos. Atualmente grandes investimentos na siderurgia estão sendo planejados e realizados. O objetivo é expandir o parque siderúrgico nacional para 77 milhões de toneladas até o final de 2012.

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

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

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

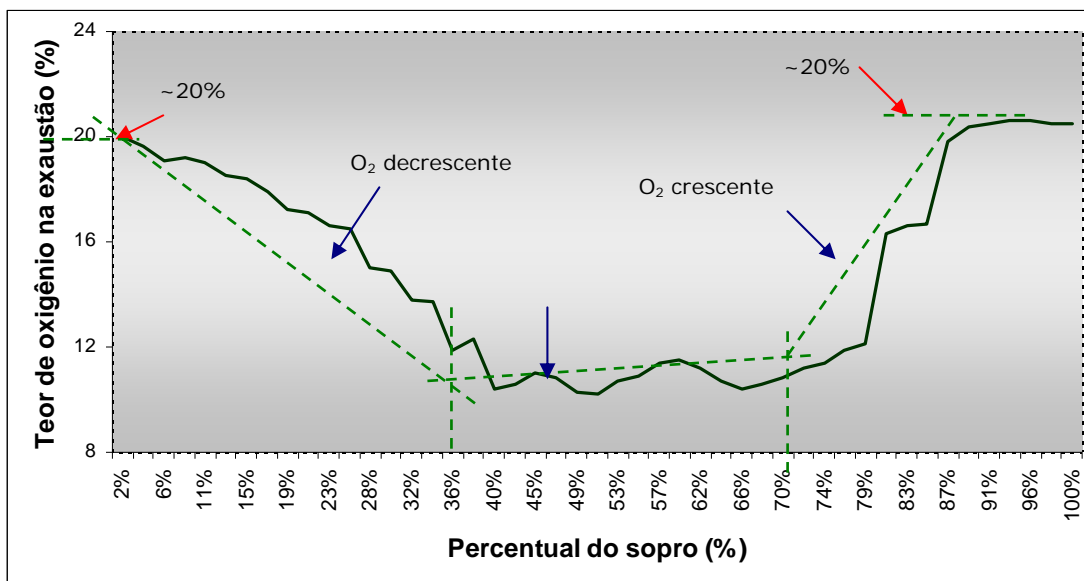


Figura 1 - Curva típica do oxigênio contido no gás da exaustão do aço SAE 1016 produzido no MRPL. (ArcelorMittal Inox Brasil, 2009).

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

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

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

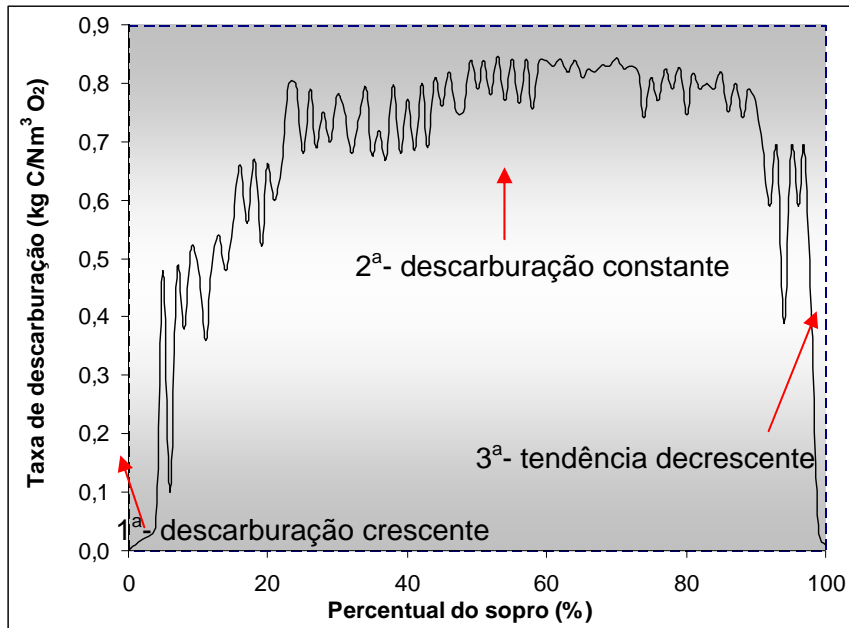


Figura 2 - Descarbonização típica de processos BOF segundo Neto⁽¹⁾.

O convertedor MRPL não possui medidores dos gases CO e CO₂. Assim, não é possível aplicar metodologia da carbometria para mensurar a descarbonização. A carbometria é um sistema que executa cálculos para prever o teor de carbono contido no banho durante o processo. Utiliza analisadores e cálculo de balanços de massa entre as matérias primas e os gases produto BOF⁽²⁾. Assim, sem todos os analisadores não é possível calcular a descarbonização. Entretanto, diversas referências apresentam que o comportamento do oxigênio da exaustão pode prever qualitativamente as fases da descarbonização do processo⁽³⁾. O medidor de oxigênio instalado na exaustão mensura o teor de oxigênio nos gases produto. O resultado é enviado ao sistema supervisor quando é plotado em um gráfico. A Figura 3 mostra, de maneira esquemática, a localização deste medidor.

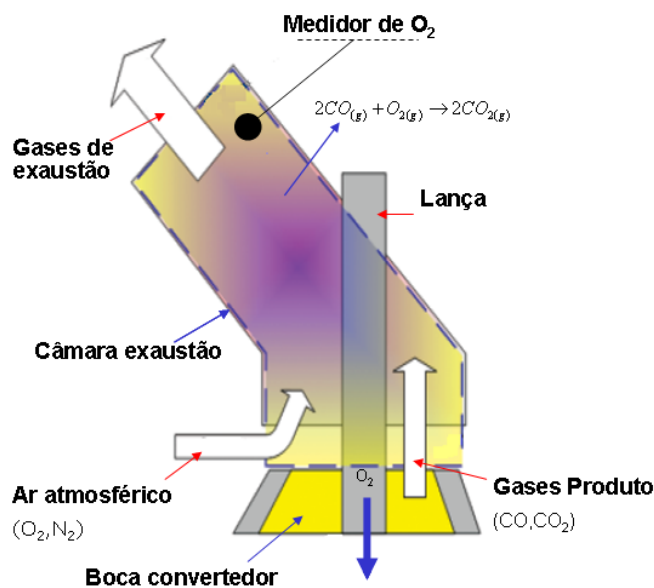
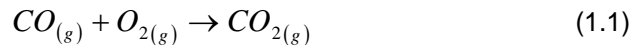


Figura 3 - Desenho esquemático da localização do medidor de oxigênio instalado no convertedor MRPL da ArcelorMittal Inox Brasil⁽⁴⁾

A reação de pós combustão (1.1) pode ocorrer dentro ou fora do convertedor. Caso aconteça fora será favorecida pela entrada de oxigênio do ar atmosférico pois a



“boca” do convertedor é aberta. Também ocorre dentro devido a presença dos gases CO, O₂ e CO₂. Estas reações são mostradas nas Figuras 3 e 4.



onde: CO, O₂ e CO₂ são os gases monóxido de carbono, oxigênio e dióxido de carbono respectivamente.

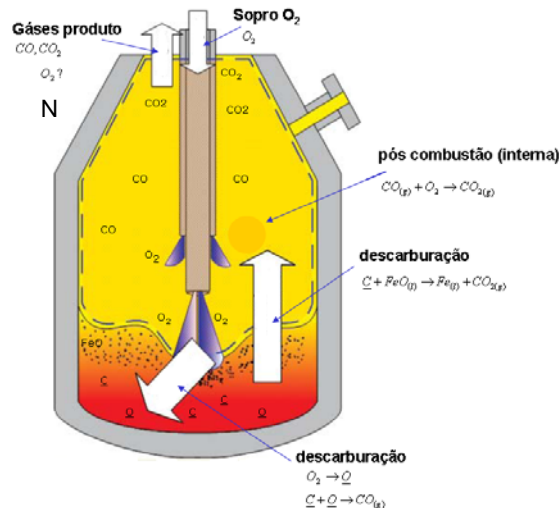


Figura 4 - Desenho esquemático das reações de oxidação no convertedor⁽⁴⁾.

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

- Oxigênio injetado pela lança e não consumido na pós-combustão de dentro do convertedor. Esta fonte é mínima porque o convertedor tende ao excesso de CO e O₂. Assim, a descarbonização tende a se deslocar do equilíbrio no sentido da formação dos produtos (CO₂) segundo princípio Le Chatelier⁽⁵⁾.
- Oxigênio proveniente do ar atmosférico não consumido na pós-combustão da câmara.

Diversos autores afirmam que o comportamento do oxigênio da exaustão é função da eficiência da descarbonização do processo⁽³⁾.

É possível prever o qualitativamente a descarbonização através do comportamento do oxigênio na exaustão. E, de posse destas informações, utilizar as ferramentas do equipamento para intervir no processo melhorando seu desempenho. Com isso, contribuir na sua estratégia de redução de custo. Influências externas podem afetar a condição de arraste do ar atmosférico para dentro da câmara. A consequência deste fenômeno é o impacto direto na medição dos gases de exaustão. Uma delas é a posição da câmara em relação a “boca” (ou topo) do convertedor. Caso varie ao longo da corrida a quantidade de ar absorvido sofrerá alteração. O aumento da altura tende a aumentar o arraste, pois a área disponível ao arraste do ar atmosférico cresce. Outra informação importante é a condição de limpeza da boca do convertedor. A presença de “cascão” (resíduos sólidos impregnados na parede) tende a dificultar a entrada de ar no local. Este cascão é inerente ao processo e pode afetar o resultado da análise do gás porque altera a área disponível ao arraste. Vazamentos da água de refrigeração da câmara são altamente indesejáveis. A presença de água no local também interfere na composição do gás. A alta temperatura local forma vapor d’água na região de arraste interferindo na análise.



Para minimizar estes fatores foram estabelecidos critérios de manutenção e limpeza da câmara e “boca” (topo) do convertedor. Caso seja observado cascão (visual) a corrida produzida não será considerada no trabalho. Os “cascões” são eliminados naturalmente quando há intervalo entre sopros superior a 20 minutos. Este é o tempo necessário para a contração térmica das paredes metálicas desprenderem o material impregnado a partir da refrigeração imposta. Além disso, é observado na prática que o cascão não aumenta significativamente durante um sopro. As inspeções visuais padrão serão rigorosamente cumpridas para evitar vazamentos de água. Caso seja observado o processo é interrompido imediatamente para solução do problema. Esta é uma norma de segurança e, portanto tem condição prioritária. A câmara de exaustão do convertedor MRPL da ArcelorMittal Inox é fixa. Portanto, sua altura em relação à boca não sofre alteração significativa durante a corrida. Os principais objetivos deste trabalho foram:

- relacionar qualitativamente a descarburização do processo do MRPL com o teor de oxigênio contido no gás da exaustão nos aços SAE1012 e SAE1016;
- avaliar se o modelo matemático do convertedor MRPL acerta o momento crítico do sopro para produzir os aços SAE1012 e 1016.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Foram fixados parâmetros de processo com objetivo de minimizar influência de variáveis fora do interesse do estudo. Para isso, utilizou-se o padrão de sopro do modelo matemático reduzindo a intervenção humana na operação. O modelo matemático do convertedor foi desenvolvido na década de 90. Ele define e controla os principais parâmetros de processo durante o sopro. Para cada tipo de aço fabricado há um padrão definido. Este padrão leva em consideração os balanços de massa e térmico das reações envolvidas bem como os requisitos do produto. A partir deles controlam-se a massa e o momento das adições de insumos. Controlam-se também parâmetros como as vazões e pressões dos gases (oxigênio, nitrogênio e gases inertes) e altura de lança. O principal objetivo do modelo matemático é alcançar os requisitos especificados do produto com menor custo possível. Os dados de entrada do modelo são a temperatura e composição química da carga metálica (gusa, sucata, minério de ferro), a composição química de fundentes (cal, magnesita, fluorita, dentre outros) e qual aço será produzido. Os dados de saída são as vazões de gases (oxigênio e gases inertes), altura de lança, cargas metálica e de fundentes, tempo de processo e os requisitos do produto final (composição química e temperatura). Não foi possível definir a composição química do gusa nos experimentos. A produção desta matéria-prima possui rotas distintas. Uma através de alto-forno a carvão vegetal e outra através de alto-forno a coque. O gusa carregado no MRPL depende da estratégia comercial adotada. A tabela 1 mostra composição química média dos gusas produzidos nos altos fornos da ArcelorMittal Inox Brasil. As diferenças fundamentais são os teores de carbono e enxofre mais altos quando se produz gusa utilizando o coque como redutor. E quando se utiliza carvão vegetal o silício e fósforo são mais altos. Conforme experiência prática tudo indica que não há interferência na composição química do gusa sobre o comportamento dos gases ao longo de uma corrida.



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

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

2.1 Determinação das Variáveis de Processo

Foram escolhidos dois aços para realização dos testes. O critério da escolha foi a composição química. Selecionou-se, então, os aços SAE1012 e o SAE1016. Eles têm carbono final de sopro menor que o carbono crítico apresentado pela literatura de 0,3%. Neles o processo atinge teores de carbono no final do sopro abaixo de 0,16%. Os dois aços possuem padrão de sopro idênticos. A tabela 2 mostra a composição química objetivada dos aços SAE1012 e SAE1016 no final do sopro. Não há diferença significativa na composição química final de sopro. As diferenças fundamentais serão mais evidentes após a metalurgia secundária.

Tabela 2 - Composição química objetivada dos aços SAE1012 e SAE1016

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

2.2 Cálculos Termodinâmicos

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

$$\ln \%C = \ln\left(\frac{P_{co}}{f_c f_o \cdot \%O}\right) - \frac{2203,60}{T} - 5,118^{(6)} \quad (4.1)$$

Onde:

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

P_{CO}= pressão parcial CO (atm)

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

T = temperatura (K)

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

2.3 Quantidade de Corridas Amostradas

Os experimentos do trabalho foram feitos com corridas do programa de produção da empresa. Para o gráfico da relação entre os teores de carbono e oxigênio dissolvidos foram utilizadas 104 corridas. Os gráficos do teor de oxigênio na exaustão foram feitos utilizando dados coletados do sistema supervisor. Cada gráfico é uma corrida. A taxa de amostragem é de 1 amostra do teor de oxigênio(%) a cada 30 segundos. Na média, são coletadas 54 amostras por corrida, pois o tempo médio de sopro por corrida é de 26 minutos. Para estes testes foram utilizadas 146 corridas.



A Tabela 4 apresenta o número de corridas estudadas em cada experimento do trabalho.

Tabela 4 - Relação do número de corridas utilizadas em cada experimento

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

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

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

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

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

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Relação entre Carbono e Oxigênio Dissolvidos nas Corridas Estudadas

A Figura 5 apresenta a relação entre os teores de carbono final de sopro e oxigênio dissolvidos nas corridas estudadas. A faixa de temperatura de final de sopro é entre 1.670°C e 1.710°C. Os dados amostrais foram comparados à curva de equilíbrio termodinâmico a partir dos cálculos nas condições padrão: oxigênio e carbono dissolvidos 1%, temperatura 1.700°C, pressão total de 1atm, gás CO puro 1atm. Neste experimento foram utilizadas 104 corridas do programa de produção.

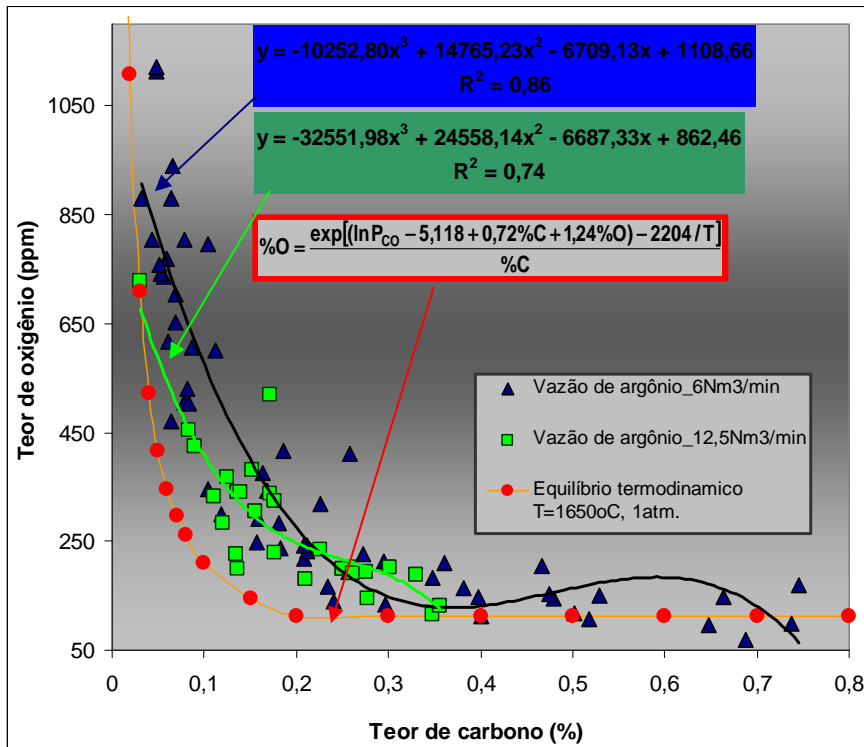


Figura 5 - Teor de carbono(%) em função do teor de oxigênio(%) alterando a vazão de gás inerte (modelo matemático) no aço SAE1012 produzido MRPL ArcelorMittal Inox Brasil período de janeiro a julho 2010.

As três curvas apresentadas na figura mostram as condições do processo comparadas ao equilíbrio termodinâmico calculado a partir da expressão 4.1. As alterações da vazão de argônio nos testes foram feitas pelo modelo matemático do MRPL conforme procedimento padrão vigente. Em ambas as condições, vazão de argônio 6Nm³/min e 12,5 Nm³/min, os coeficientes de correlação quadrática R² obtiveram resultados satisfatórios (0,86 e 0,74 respectivamente). Foi ajustado o polinômio de 3º grau aos dados experimentais. A diferença do R² das duas condições pode ser explicada pela alteração da faixa de carbono de fim de sopro amostrada. A condição de vazão de 12,5Nm³/min apresentou coeficiente R² menor porque a amostragem da variável explicativa (atividade do carbono) é mais estreita comparativamente. Este resultado era esperado. Quanto menor o carbono final de sopro no processo maior será o oxigênio dissolvido no banho. Este será maior ainda quando a vazão de gás inerte nos estagios finais do sopro for menor, pois o processo tende a ter menor agitação. Assim, o resultado se afasta das condições de equilíbrio termodinâmico. Este resultado é previsto na literatura. A relação entre os teores de carbono e oxigênio não está em equilíbrio termodinâmico porque, na prática, há limitações de ordem cinética. O fornecimento de oxigênio é maior que a capacidade do processo prover a descarburização a partir de determinado momento. Quando o teor de carbono assume um valor crítico sua disponibilidade à reação decresce continuamente. Então, a descarburização passa a depender das condições de agitação do banho para contribuir na eficiência cinética do processo. Processos com injeção de gases pelo fundo melhoram as condições cinéticas do sopro melhorando a eficiência de descarburização no período crítico do processo aproximando as condições reais do equilíbrio termodinâmico⁽⁷⁾. Campos⁽⁸⁾, descreve ainda, que o carbono crítico do processo reduz com o aumento da agitação do sistema em momento oportuno (carbono crítico). Com a redução do carbono crítico a



descarburização global é mais eficiente e o teor de oxigênio na exaustão tende a reduzir comparativamente.

3.2 Ajuste Polinomial dos Dados Reais

O oxigênio contido na exaustão foi estudado a partir e ajustes polinomiais de graus 4, 5 e 6. A escolha do polinômio foi feita utilizando critério do maior coeficiente de regressão R^2 .

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

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

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

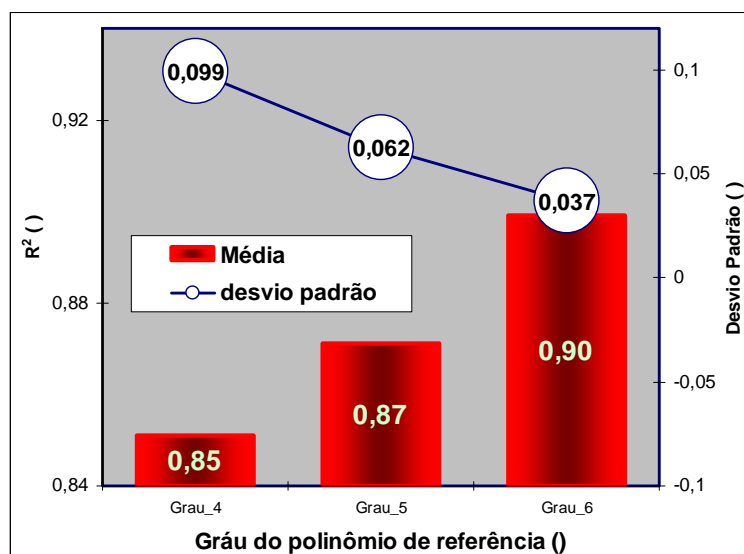


Figura 6 - R^2 (coeficiente quadrático de regressão) dos polinômios de graus 4, 5 e 6 das amostras de corridas do aço SAE 1012 produzidas em 2010.



O polinômio de grau 6 apresentou R^2 mais próximo de 1 em 91,7% dos casos. Em um caso (8,3%) a corrida apresentou R^2 igual a 0,869 nos polinômios de graus 5 e 6. Em relação ao desvio padrão, o valor 0,0368 no ajuste com polinômio de grau 6 foi o menor resultado encontrado. O polinômio de grau 6 apresentou maior R^2 e menor desvio padrão na população amostrada. Este resultado era previsto pois a medida em que se aumenta o grau do polinômio o coeficiente quadrático R^2 tende a aumentar e o desvio padrão (variância) diminui. Com aumento do número de raízes de um polinômio a curva teórica ajustada tende a se aproximar mais aos dados reais. Por isto o resultado era previsto. Embora o R^2 tenha sido satisfatório em todos os polinômios testados, foi escolhido o polinômio de grau 6 para os estudos do trabalho. Pelo desvio padrão e R^2 alcançado não houve necessidade de repetir os experimentos para validar resultados. A fonte de oxigênio do sistema é praticamente constante. É estabelecida pela lança principal, cuja vazão nominal é $160\text{Nm}^3/\text{h}$, e também pela entrada de ar pela chaminé. O MRPL tem sistema de exaustão aberto, assim, o oxigênio total disponível é dado pela soma do injetado pela lança mais o captado do ar atmosférico.

A Figura 7 apresenta as fontes de oxigênio do sistema.

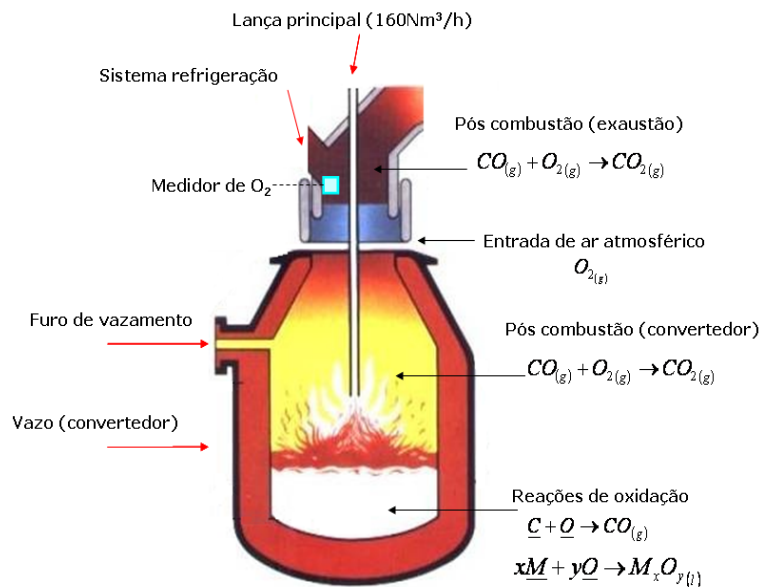
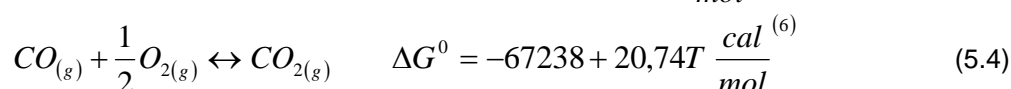
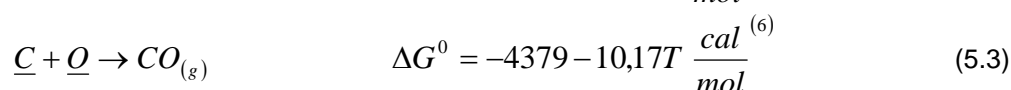
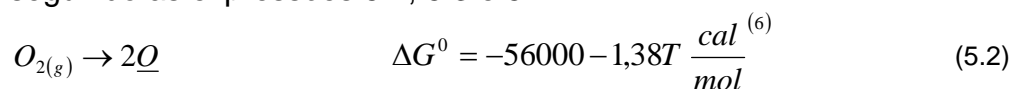


Figura 7 - Detalhe das reações de pós-combustão em convertedores ⁽⁹⁾

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



Onde

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

C e O são o carbono e oxigênio dissolvidos no aço respectivamente.

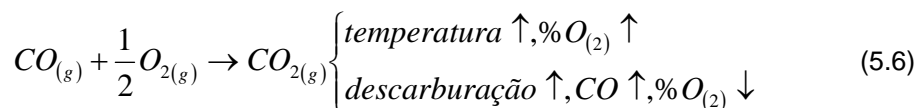


A pós-combustão (5.4) acontece em dois locais distintos. Dentro do convertedor, onde o oxigênio, injetado a velocidades supersônicas, reage com o CO disponível. Adiante, o CO contido nos gases da exaustão reage com o oxigênio que entra na câmara de exaustão na forma de ar atmosférico. Em ambos a reação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

A energia livre de Gibbs padrão ΔG^0 da pós-combustão possui termo independente negativo ($-67238 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$). Isto significa que a pós-combustão é uma reação exotérmica. Ou seja, a reação libera energia para o sistema contribuindo para aumento da temperatura.

Pode-se fazer análise qualitativa da pós-combustão segundo os preceitos de *Le Chatelier* ⁽⁵⁾. Sua lei prescreve que "Se os vínculos externos sob os quais se estabelece um equilíbrio químico são alterados, o equilíbrio é deslocado de modo a moderar esta mudança." Todo o processo de descarburização é feito com o convertedor aberto. Assim a pressão total do sistema é constante. Além disso, como mencionado anteriormente, o fornecimento de oxigênio é praticamente constante. No aspecto da temperatura a pós-combustão não é favorecida ao longo do processo. A temperatura do sistema aumenta com o tempo devido às reações exotérmicas de oxidação. Como a pós-combustão é exotérmica o aumento da temperatura desloca a reação no sentido dos reagentes segundo *Le Chatelier* ⁽⁵⁾. O equilíbrio desta reação se deslocará para moderar seu efeito exotérmico. Neste caso, a formação de CO₂ é desfavorecida e conseqüentemente o teor de oxigênio da exaustão é favorecido. No aspecto das concentrações vale ressaltar a existência apenas de espécies gasosas na pós combustão. Assim, o aumento da concentração dos regentes desloca a reação no sentido da formação dos produtos segundo *Le Chatelier*. Na pós combustão o CO é reagente, mas este gás é produto da descarburização. Ou seja, com aumento da descarburização há mais pós-combustão e menos oxigênio na exaustão.

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



O resultado dos testes comprova que a influência da descarburização é a mais determinante. Qualitativamente a descarburização se apresenta próxima ao inverso do oxigênio da exaustão. As referências bibliográficas mostram coerência a este resultado. Segundo Scipolo ⁽⁴⁾ quanto menor a eficiência de descarburização maior será o teor de O₂ nos gases produto. A descarburização é a reação mais importante num forno BOF ⁽¹⁰⁾. Também outros autores citam que o oxigênio da exaustão é função da descarburização no processo. O experimento mostra que o comportamento do oxigênio da exaustão possui três etapas distintas. Na primeira etapa a curva assume tendência decrescente. Isto decorre da formação crescente de CO devido a evolução da descarburização. Com o aumento da pressão parcial de CO o equilíbrio da reação (5.6) desloca-se no sentido da formação do produto da descarburização, o gás CO₂ reduzindo o oxigênio na exaustão. Na segunda etapa o oxigênio da exaustão tende a um mínimo. Este mínimo é bastante característico nos gráficos das amostras do experimento. Entretanto, vale ressaltar que nesta mesma etapa a descarburização é máxima porém constante. A temperatura dos gases produto



aumenta ao longo de todo o processo. Ela desloca o equilíbrio da reação (5.6) no sentido dos reagentes devido natureza exotérmica da reação. Ou seja, aumentando a temperatura há menor formação de CO_2 e conseqüentemente maior sobra de oxigênio. Nesta etapa, a influência da temperatura passa a ser relevante porque a descarbonação é constante. Por este motivo o oxigênio apresenta um mínimo. Na terceira etapa o oxigênio tende a um valor máximo próximo ao teor contido no ar atmosférico (em torno de 20%). É quando o processo tem a redução brusca da descarbonação porque ultrapassa o carbono crítico. Com a redução da descarbonação, a pressão parcial de CO cai, deslocando o equilíbrio novamente no sentido dos reagentes. Assim o gás da exaustão tem aumento gradativo do oxigênio até o final do processo quando a descarbonação tende a zero. Observa-se que a etapa crescente do oxigênio da exaustão possui inclinação maior comparado à etapa decrescente. O aumento do oxigênio no gás de exaustão (etapa III) é mais rápido que a sua redução (etapa I). A diferença na velocidade entre as etapas I e III também se explica pela influência da temperatura. Na última etapa do processo (etapa III) a temperatura e a descarbonação interferem juntos no sentido de aumentar o oxigênio na exaustão. É a única etapa em que a influência dos dois parâmetros tem o mesmo sentido. Por isto, a evolução é mais rápida comparada com a etapa I quando a descarbonação impacta individualmente. A Figura 8 mostra a influência dos fatores temperatura e descarbonação no comportamento do oxigênio na exaustão. A temperatura sempre influenciando no sentido de aumentar o oxigênio do gás de exaustão. E a descarbonação influenciando no sentido contrário. A descarbonação tem a influência preferencial. Porém na etapa II, quando a descarbonação é constante, a temperatura passa a ter influência forte.

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

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

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

3.3 Influência da Vazão de Gás Inerte sobre o Teor Mínimo de Oxigênio

A Tabela 6 e a Figura 9 apresentam tempo de sopro até o oxigênio mínimo na exaustão variando a vazão de gás inerte pelo modelo matemático.



Tabela 6 - Condições de teste para identificação do tempo de processo no qual o teor de oxigênio na exaustão é mínimo. Foram utilizadas 72 corridas em cada experimento.

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

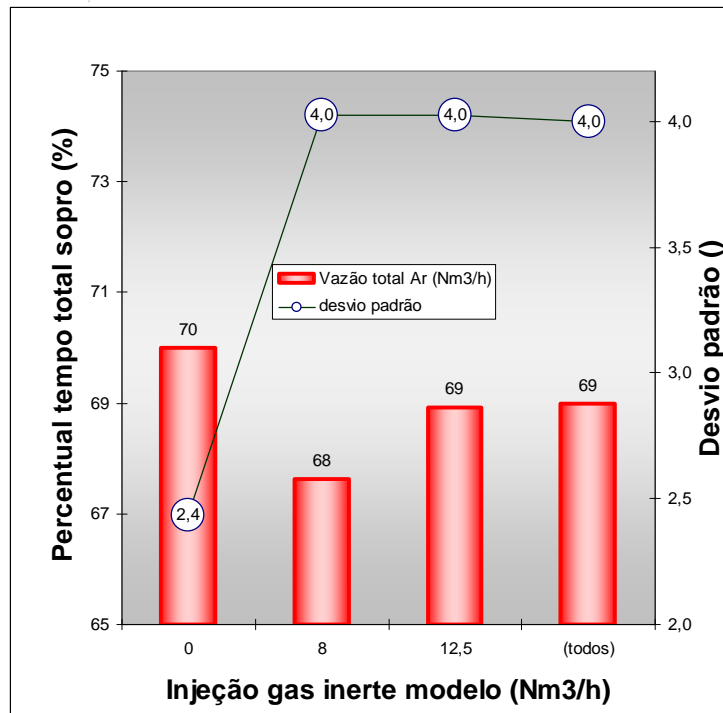


Figura 9 - Medição do tempo de processo até o teor mínimo de oxigênio na exaustão variando vazão de argônio pelo modelo.

O gás da exaustão atinge o teor mínimo de oxigênio próximo aos 70% do processo. Isto é evidenciado nos três ensaios cuja vazão de gás inerte foi alterada pelo modelo matemático para 0, 8 e 12,5Nm³/min, ao fim do processo. Os resultados mostram também que os desvios padrão dos ensaios com 8 e 12,5Nm³/min obtiveram o mesmo valor. Já o ensaio sem injeção de gás inerte obteve desvio padrão menor comparativamente. A diferença desta condição é o menor tamanho da amostra (12 amostras) comparando às demais condições (39 e 35 amostras respectivamente). Este fenômeno era esperado. As amostras das três condições foram agrupadas para avaliar o resultado global. O objetivo é desconsiderar o parâmetro vazão de gás inerte imposta. O resultado apresentou-se análogo aos experimentos individuais. O tempo médio de processo foi de 69% com desvio padrão de 4. O desvio padrão do resultado global é igual às condições 12,5Nm³/min e 8 Nm³/min. Com isso o teste mostrou que em aproximadamente 70% do sopro o teor de oxigênio na exaustão tende para o mínimo independentemente da vazão de gás inerte imposta pelo modelo. Isto reforça o resultado do experimento anterior onde não há evidência de correlação entre o valor deste teor e a vazão de gás inerte imposta.

Conforme descrito na metodologia do trabalho, o modelo de controle dinâmico deste equipamento altera parâmetros de processo durante o sopro. O objetivo é maximizar a produtividade e minimizar os custos. A maior parte destes parâmetros não foram



apresentados neste trabalho por motivo de acordo entre o autor e a empresa patrocinadora. A alteração de gás inerte na etapa final do processo é feita aos 5 minutos finais ou aos 80% do tempo de sopro programado.

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

Ao se comparar a tendência do oxigênio na exaustão com o inverso da taxa de descarburização esperada observa-se que os experimentos são coerentes com as referências bibliográficas. A figura 10 mostra a aproximação dos dados estudados no trabalho com referência bibliográfica ⁽¹⁾. Foi construído um gráfico comparativo entre a descarburização obtida do inverso da tendência do O₂ e a descarburização de referência.

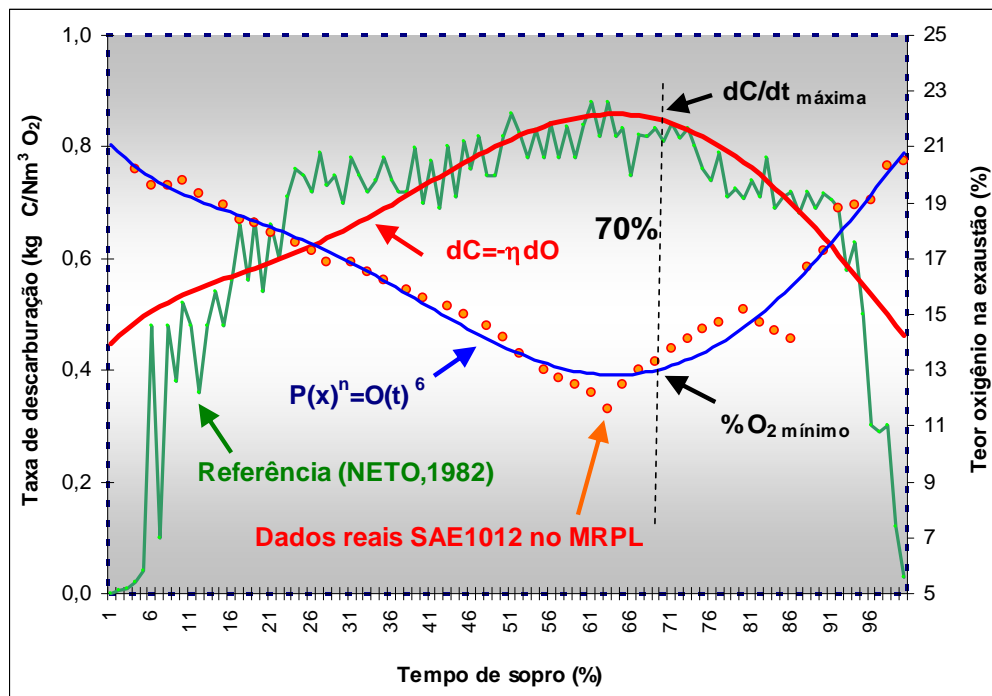


Figura 10 - Previsão qualitativa da descarburização do processo aço SAE1012 produzido MRPL a partir da tendência do oxigênio nos gases de exaustão.

É observada correspondência entre o oxigênio da exaustão e a descarburização do processo pois as curvas plotadas são coerentes no aspecto qualitativo. O gráfico mostra a coerência entre o mínimo do O₂ na exaustão e o máximo na descarburização. Mostra ainda que a descarburização estimada se aproxima da descarburização real da referência. Aos 70% do tempo total de sopro, resultado do trabalho, a tendência de queda na descarburização é evidente nas duas curvas (teórica e prática) embora a maior queda da descarburização seja evidenciada, netes dados, a partir dos 90% do processo⁽¹⁾. Até o teor crítico de carbono a descarburização de um processo BOF é diretamente proporcional à vazão de oxigênio⁽¹⁰⁾ e é controlada pelo fornecimento de oxigênio⁽¹¹⁾. Neste momento a descarburização é crescente e o teor de oxigênio na exaustão é decrescente. Depois deste momento, a descarburização passa a ser controlada pela disponibilidade do



carbono ao oxigênio sendo proporcional à agitação do sistema⁽⁷⁾. Então a descarburização passa a ser decrescente com o teor de oxigênio na exaustão passando a ser crescente. Até os 22 minutos o sopro percorreu o equivalente a 80% do tempo total. Antes disso o sopro atinge o seu momento crítico aos 18 minutos, ou cerca de 70% do sopro. Entre os 70% e os 80% de processo não há agitação complementar pelos gases inertes. Esta fundamental alteração impacta fortemente o resultado prático do processo. A fabricação do aço SAE1012 ou SAE1016 no MRPL não sofre agitação complementar neste intervalo crucial (entre 70 e 80% do sopro). O modelo matemático do equipamento, não acerta o momento crítico do sopro. Há, portanto, grande potencial de ganho caso se altere o instante da injeção de argônio no sopro em 3 minutos antecipadamente, ou seja, antecipar em 10% do tempo total do sopro. O experimento confirma a possibilidade de se prever qualitativamente a descarburização do processo pela tendência do teor de oxigênio do gás de exaustão.

4 CONCLUSÕES

- Os experimentos descritos neste trabalho mostram que quanto menor o carbono final de sopro do processo MRPL maior será o oxigênio dissolvido no banho. Este oxigênio dissolvido será maior, ainda, quando a injeção de gás inerte nos estagios finais do sopro for menor. A agitação complementar, promovida pela injeção de gás inerte pelo fundo, contribui para obtenção de teores mais baixos de oxigênio dissolvido no aço.
- O oxigênio na exaustão possui três etapas distintas. Uma etapa onde a tendência é decrescente, uma etapa de mínimo e uma última quanto a tendência é crescente. Este comportamento é próximo ao inverso do esperado da curva de descarburização deste processo. Isto significa que a reação de descarburização tem influência preponderante sobre o teor de oxigênio contido no gás da exaustão.
- Quando o tempo de processo do aços SAE1012 e SAE1016 no MRPL aproxima-se de 70% do total, o teor de oxigênio na exaustão tende para o mínimo. Isto significa que neste momento o processo atinge o teor crítico de carbono. Não há influência do gás inerte sobre o mínimo valor do oxigênio da exaustão porque a interferência do modelo matemático ocorre com atraso em 2 minutos no tempo total (aprox.10%).
- Não há influência entre o teor crítico de carbono dos aços estudados e a vazão de gás inerte imposta pelo modelo matemático, na produção dos aços estudados. Isto porque o sopro atinge o teor mínimo de oxigênio antes da intervenção do modelo, que ocorre aos 80% do sopro.
- O trabalho mostra que é possível prever qualitativamente a descarburização do processo utilizando apenas o analisador de oxigênio do gás de exaustão.
- O trabalho traz novas possibilidades para aumentar o desempenho de convertedores BOF através do estudo do oxigênio contido na exaustão. Entretanto, não se pretende minimizar a importância no investimento em analisadores CO e CO₂ sem os quais não é possível o estudo quantitativo da descarburização. Este investimento é estimado no valor de 2 milhões de reais, incluindo o software.

Agradecimentos

Os autores agradecem às empresas ArcelorMittal Inox Brasil e White Martins Gases Industriais pelo apoio na realização desta pesquisa. Aos Professores Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro, Dr. Roberto Parreiras Tavares (UFMG) e Dr. Pedro Nolasco(Vamtec) pelas orientações e sugestões ao trabalho.



REFERÊNCIAS

- 1- COUTINHO, L.N., Modelo para controle de ressopros em conversores LD e avaliação estatística de sua performance; Belo Horizonte: UFMG, 1981 116P. (M. Sc. Metalurgia Extrativa).
- 2- FELIX, D.S.F. Sistema Carbometria No Convertedor AOD-L da Arcelormittal Inox Brasil, 39º Seminário Internacinal de Aciaria, Curitiba, 2008. 12P.
- 3- IWAMURA, K.; SAKAI, K.; KIKUCHI J.; KITADA H. Modeling of Critical Carbon Content in Decarburization in BOF and Its Application to Dynamic Control Model. 17th World Congress, The International Federation of Automatic Control, Korea, 2p, July 2008.
- 4- SCIPOLO, V. at all. Application of EFSOP Holistic Optimization Technology to oxygen steelmaking, *Steel and Metallurgy*, 2008. p38-44.
- 5- PARDO, J.Q.; PORTOLES, J.J.J.; HERNÁNDEZ, M.C.; LÓPEZ, V.S. La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico: limitaciones del principio de le chatelier. *Enseñanza de las ciencias*, Valencia, p281-p288.
- 6- CARVALHO, J.L.R; ASSIS, P.S., CAMILO, R.D., FIGUEIRA, R.M., CAMPOS, V. F. Dados termodinâmicos para metalurgistas; Belo Horizonte, 1977. 279P.
- 7- ATHÁIDE, J.D.G . Otimização da Injeção de Gás Inerte no Convertedor MRPL; Belo Horizonte: UFMG, 1998 95P. (M. Sc., Metalurgia Extrativa).
- 8- CAMPOS, V.F. Tecnologia da fabricação de aço líquido. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Vol 1, 3ª edição, 259P. 1985.
- 9- PRACTICAL MAINTENANCE. Oxygen process. 15/01/2011. Disponível em <<http://www.practicalmaintenance.net/?p=1279>>. Acessado em : 15/01/2011.
- 10- CHOU, K.C; PAL, U.B.; REDDY, R. G. A General Model for BOP Decarburization; *ISIJ International*, Japan, No. 8, Vol.33, p862-868, May 1993.
- 11- MUNDIM, M.J. Tecnologia de fabricação de aço líquido; UFMG, 3ª Edição, Volume 2, 1985, 240P.