

ESTUDO COMPARATIVO SOBRE DA INFLUENCIA DA BASICIDADE, % DE FEO E CALCINAÇÃO NA DISSOLUÇÃO DA CAL *

Heitor Cristo Clem de Oliveira¹
Ludimila Melo Vieira²
Rodrigo de Oliveira Pezzin³
Anna Paula Littig Berger⁴
Silas Gambarine Soares⁵
José Roberto de Oliveira⁶

Resumo

O foco deste estudo é avaliar a capacidade de dissolução das partículas de cal a uma temperatura próxima da fase inicial de sopro do processo BOF. Os testes foram realizados em um forno elétrico utilizando amostras de Cal com diâmetros de 9 mm, de forma a se comparar a influência da variação da basicidade binária (1,5; 2,5 e 3,5), da porcentagem de calcinação (60%, 80% e 100% calcinadas) e aumento de 5% em massa de FeO nas misturas. Os resultados mostram que com o 80% de calcinação a dissolução foi maior. Podendo ser atribuído a algumas diferenças na porosidade da cal ou um efeito de formação de espuma observado durante os testes devido à evolução do CO₂ da calcinação restante. O aumento na basicidade da escória resultou na redução da taxa de dissolução que pode ser atribuída a uma precipitação de fase sólida mais densa na interface das partículas aumentando a viscosidade da escória e reduzindo a porosidade da partícula.

Palavras-chave: Dissolução da Cal, Calcinação da Cal, Basicidade.

COMPARATIVE STUDY ON THE INFLUENCE OF BASICITY,% FEO AND CALCINATION ON LIME DISSOLUTION

Abstract

The focus of this study is to evaluate the dissolution capacity of the lime particles at a temperature close to the initial blowing phase of the BOF process. The tests were carried out in an electric furnace using samples of Cal with diameters of 9 mm, in order to compare the influence of the binary basicity variation (1,5, 2,5 and 3,5), the calcination percentage (60 %, 80% and 100% calcined) and 5% by mass increase of FeO in the blends. The results show that at 80% calcination the dissolution was higher. It may be attributed to some differences in lime porosity or a foaming effect observed during the tests due to CO₂ evolution from the remaining calcination. The increase in the slag basicity resulted in the reduction of the dissolution rate which can be attributed to a more dense solid phase precipitation at the interface of the particles by increasing the slag viscosity and reducing the porosity of the particle.

Keywords: Lime Dissolution, Lime Calcination, Basicity.

- ¹ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.
- ² Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.
- ³ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.
- ⁴ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.
- ⁵ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.
- ⁶ Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, Vitória, ES.

1 INTRODUÇÃO

Objetiva-se que a cal seja incorporada (dissolvida) o mais rapidamente possível de maneira a manter um nível de basicidade adequada ao processo. Como no processo LD, o tempo total de refino é relativamente curto, surge então por parte dos aciaristas a necessidade de manter atenção voltada para as variáveis que influenciam na dissolução da cal¹.

De acordo Deng², a dissolução da cal tem papel importante no processo de produção de aço. Segundo o autor, a taxa de dissolução da cal na escória do convertedor é crucial, uma vez que o processo é curto e governado pela força de convecção. A formação da escória está diretamente ligada a dissolução da cal. Campos¹ diz que a transferência de CaO para a fase líquida se dá após o período passivo. Esse período se inicia logo que um pedaço de cal frio é coberto pela escória líquida que irá formar em torno dele uma camada solidificada. A fusão dessa carapaça de escória solidificada requer um período de tempo que gira em torno de um minuto. A granulometria e a temperatura inicial da cal podem fazer esse tempo variar.

Hamano *et. al*³ e Dogan *et. al*⁴, também estudaram o mecanismo de dissolução da cal. Os autores relatam que esta é influenciada pela composição química da escória e limitada pela saturação do orto-silicato de cálcio na escória. No convertedor LD, a escória pode ser saturada pelo CaO, 2CaO.SiO₂ e 3CaO.SiO₂, dependendo da basicidade.

Dogan *et. al*⁴ afirmam que no primeiro momento a CaO é dissolvida pela SiO₂ presente na escória formando uma camada de 2CaO.SiO₂ entre as partículas de CaO e a escória formada. Essa camada funciona como uma espécie de barreira impedindo o contato direto das partículas de CaO com a escória. Dessa forma a dissolução da CaO é reduzida. Além disso, eles relatam que podem ocorrer trincas nessa camada formada e FeO presente na escória penetra fazendo com que sua atividade aumente. A espessura da camada 2CaO.SiO₂ é controlada pelo teor de FeO presente na escória. Se a concentração de FeO na escória for menor que 20%, é formada uma camada mais densa. Acima desse nível, a formação da camada é descontínua e a dissolução da CaO ocorre facilmente.

Hamano *et. al*³ estudaram a dissolução da cal em Temperaturas na faixa de 1300 a 1400°C, para as escórias do sistema CaO-FeO-SiO₂, sendo analisada a velocidade de dissolução, na Equação 1, que é taxa de dissolução calculada pelo modelo sugerido por Matsushima *et al*⁵.

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

Onde:

- ρ_s e ρ_{CaO} corresponde a densidade da escória e do CaO (kg/m³);
- $\Delta(\text{mol}\%CaO)$ é a diferença da concentração de CaO entre o valor inicial e a saturação

$$\rho_s = \frac{M_{SiO_2} \cdot x_{SiO_2} + M_{CaO} \cdot x_{CaO} + M_{MgO} \cdot x_{MgO} + M_{MnO} \cdot x_{MnO} + M_{FeO} \cdot x_{FeO}}{V_s} \quad (2)$$

$$V_S = V_{SiO_2} \cdot x_{SiO_2} + V_{CaO} \cdot x_{CaO} + V_{MgO} \cdot x_{MgO} + V_{MnO} \cdot x_{MnO} + V_{FeO} \cdot x_{FeO}$$

(3)

Os testes de Hamano *et. al*³ mostraram que aumento na % de FeO na escória age de modo a aumentar a velocidade de dissolução da cal. Esse fato ocorre, pois, a maior porcentagem de FeO age de modo a aumentar a densidade da escória. Além disso, mesmo havendo uma elevação da atividade da CaO (o que reduziria a % de CaO de Saturação), a ordem de grandeza da densidade é maior que a da atividade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos testes experimentais, foi utilizado como fonte de CaO o calcário calcítico, sendo sua calcinação realizada no IFES. Assim, a integridade da partícula de Cal produzida e uma mesma calcinação foi mantida. Uma vez calcinada, a Cal foi mantida no forno de resistência elétrica (a temperatura de 150°C) de forma a evitar a sua hidratação, sendo retirada apenas para pesagem e realização dos testes experimentais. A composição química pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do calcário calcítico.

Material	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P	Umidade máxima
Calcário Calcítico	96,86	1,32	0,18	0,047	0,046	3,0

Os outros materiais utilizados neste estudo (FeO, SiO₂ e MgO) foram comprados, sendo estes de alta pureza (PA). Para uma melhor simulação do processo de formação de escória no convertedor LD, foi utilizado um banho metálico com um aço com baixos teores de Si, S e P com adição de 45 gramas de grafite (por quilo de aço), saturando o mesmo em carbono e abaixando seu ponto de fusão, conforme é visto na Tabela 2. Assim foi possível realizar os experimentos na temperatura de 1400°C.

Tabela 2 - Composição química (% em massa) do ferro-carbono utilizado nos experimentos.

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Al	%Nb	%Ca
4,5	0,073	0,71	0,013	0,0031	0,0271	0,039	0,0029

2.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Para experimentos de dissolução da cal foi utilizada uma granulometria média de partícula de cal de 9mm, variando:

- % de FeO nas misturas (adição de 5% a mais em cada basicidade);
- Quantidade de calcinação (60%, 80% e 100% calcinada).

Foi preparado 3 composições de escórias (massa de 100 gramas) de modo que tivessem no final do processo as seguintes características (caso houvesse 100% de dissolução da Cal):

- ✓ Base: SiO₂-FeO-MgO-CaO (Basicidade = 1,5);
- ✓ Base: SiO₂-FeO-MgO-CaO (Basicidade = 2,5);
- ✓ Base: SiO₂-FeO-MgO-CaO (Basicidade = 3,5);
- ✓ Estar sempre líquida, sendo esta a melhor situação para a dissolução da cal;
- ✓ Todas as misturas apresentarem a mesma massa de entrada de CaO (35g);

Foi considerado que quando a cal começa a se dissolver, a escória é formada apenas de FeO-SiO₂-MgO e através de cálculos foi constatado que em todas as escórias formuladas a escória inicial está sempre líquida.

A nomenclatura dos testes foi feita para facilitar o entendimento, de modo que seguiu o seguinte modelo: **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

➤ Mistura Base

Tabela 3 - Composição química (% em massa) das misturas bases.

		%CaO	%SiO ₂	%FeO	%MgO	FeO/SiO ₂	Basicidade
Misturas Bases	100CC 1,6	35	23,34	37,66	4	1,61	1,5
	100CC 3,3	35	14	47	4	3,36	2,5
	100CC 5,1	35	10	51	4	5,10	3,5

* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

➤ Mistura Base + 5% de FeO

Para avaliar a influência da variação da concentração de FeO na dissolução da Cal, foi adicionado 5% a mais de FeO em cada uma das misturas bases, de modo que a nova composição química pode ser vista na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 - Composição química (% em massa) das misturas bases com adição de 5% de FeO.

		%CaO	%SiO ₂	%FeO	%MgO	FeO/SiO ₂	Basicidade
Mistura base +5% de FeO	100CC 1,8	33,33	22,23	40,63	3,81	1,83	1,5
	100CC 3,7	33,33	13,33	49,52	3,81	3,71	2,5
	100CC 5,6	33,33	9,52	53,33	3,81	5,60	3,5

* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

➤ % de Calcinação

Para avaliar influência da variação da % de Calcinação, foi realizado 3 tipos de testes, variando o tempo de calcinação, de modo a se obter partículas de cal com 60% (e núcleo de 40% de Calcário), 80% (e núcleo de 20% de Calcário) e 100% de Cal.

- ✓ Mistura Base **100CC 1,6** → 100% calcinada
- ✓ **60CC 1,6** → 60% calcinada
- ✓ **80CC 1,6** → 80% calcinada

Tabela 5 - Composição química (% em massa) das misturas de variação de % de calcinação.

		%CaO	%SiO ₂	%FeO	%MgO	FeO/SiO ₂	Basicidade
% De Calcinação	100CC 1,6	35,00	23,34	37,66	4,00	1,61	1,5
	60CC 1,6	35,00	23,34	37,66	4,00	1,61	1,5
	80CC 1,6	35,00	23,34	37,66	4,00	1,61	1,5

* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

2.2 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Foi utilizado o Software FactSage 7.1, sendo realizadas simulações de equilíbrio das misturas propostas a temperatura de 1400°C, de maneira a se caracterizar as misturas iniciais, obtendo assim dados termodinâmicos como as atividades do CaO, fração de líquido e sólidos, as fases presentes na fase líquida e sólida e a viscosidade. A Tabela 6 mostra os bancos de dados utilizados nas simulações.

Tabela 6 - Banco de dados utilizados nas simulações com o FactSage 7.1.

Teste	Banco de dados	Sub-banco de dados
Dissolução da Cal	FactPS	Pure Solids
	FToxid	SlagA

2.3 TESTES EXPERIMENTAIS

2.3.1 Preparação da Cal

Inicialmente, foi separado partículas de calcário de mesma dimensão e massa (9mm e 2,5g), para assim realizar a curva de calcinação. Então, foi realizada a calcinação do calcário, sendo este inserido em um forno a 950°C e retirando 3 partículas a cada 2 minutos durante 120 minutos. Assim, através da média simples da variação de massa dessas partículas, foi gerada a curva de calcinação. Dessa forma, foi possível determinar o tempo exato para se obter as calcinações desejadas, de 60%, 80% e 100%. Para manter a integridade da partícula de Cal evitando sua hidratação, a Cal foi mantida no forno de resistência elétrica (a temperatura de 150°C), sendo retirada apenas para pesagem e realização dos testes experimentais.

2.3.2 Realização dos testes

Para a realização dos testes, foi pesado e fundido no forno de indução, aproximadamente 955g de aço e adicionado 45 gramas de grafite (P.A.) com a finalidade de se obter uma liga de Ferro-Carbono com ponto de fusão abaixo de 1300°C. Após a total incorporação do carbono ao banho metálico, o mesmo foi transferido para o forno de resistência e mantido em atmosfera inerte para realização dos testes. A temperatura do banho metálico foi aferida com o auxílio de um termopar posicionado no interior do metal líquido. Após atingir e estabilizar a temperatura em 1400°C, uma mistura composta de SiO₂, FeO e MgO foi adicionada no cadinho, que pode ser vista na Figura 1 (A). Então, aguardou-se 2 minutos para que houvesse a formação da escória e homogeneização da temperatura, sendo posteriormente adicionada a cal, que pode ser vista na Figura 1 (B).

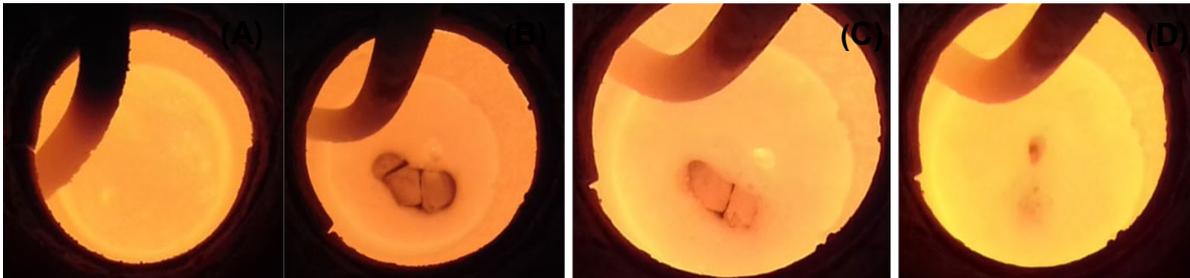


Figura 1 – Imagem da escória (A) a base de FeO-SiO₂-MgO, (B) após a adição das partículas de cal no tempo de 0 segundos, (C) 25 segundos e (D) 50 segundos.

A Figura 2 mostra o desenho esquemático do forno para realização dos testes experimentais.

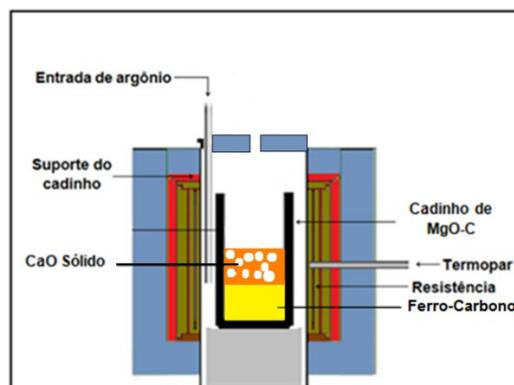


Figura 2 - Desenho esquemático do forno para realização dos testes experimentais.

Após a adição da Cal, amostras de escória foram retiradas no intervalo de tempo de 5 minutos com o auxílio de uma colher de aço inox, e posteriormente resfriada em nitrogênio líquido para serem analisadas. A Tabela 7 mostra as etapas que foram desenvolvidas durante o procedimento experimental.

Tabela 7 - Etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental.

Tempo (min)	Procedimentos experimentais
-	Aferição da temperatura
0	Adição da mistura (FeO-SiO ₂ -MgO)
2	Adição da cal
7	Retirada de Escória

Após o término de retirada das amostras de escória e concluído o experimento, o cadinho foi retirado e um novo colocado em seu lugar. Este procedimento foi realizado com todos os testes experimentais.

2.3.3 Preparação das escórias finais para análise

A preparação das escórias finais foi realizada de modo a se separar a cal não reagida, para que esta não mascare o resultado de dissolução. Para isso, as escórias foram hidratadas, separadas por peneiramento e magneticamente. Assim, a cal hidratada foi pesada e posteriormente levada ao forno para a conversão para CaO (sua massa também pesada) para as análises iniciais de cal não dissolvida e dissolvida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como não houve 100% de dissolução da cal em todas as basicidades esperadas, a discussão será apresentada em cima da Relação FeO/SiO₂, uma vez que esta relação é constante para cada caso (não depende da % de CaO dissolvida para cada basicidade esperada). Sendo assim temos:

Basicidade esperada	→	Relação FeO/SiO ₂
1,5	→	1,61
2,5	→	3,36
3,5	→	5,10

3.1 RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS

Após a realização dos testes, as escórias finais foram então trituradas e hidratadas de modo a se separar a massa de cal que não reagiu com a mesma. A massa de Cal adicionada nos testes foi constante e igual de 35g por mistura. Assim, a Tabela 8 mostra as massas de cal hidratada que não reagiu, massa de cal não reagida e massa de cal reagida no processo.

Tabela 8 – Massa de cal hidratada, não reagida, reagida e % de Cal consumida no processo de dissolução.

		Massa de cal hidratada não reagida (g)	Massa de cal não reagida (g)	Massa de cal reagida (g)	% de Cal consumida	FeO/SiO ₂
Mistura Base	100CC 1,6	12,88	9,75	25,25	72,15	1,61
	100CC 3,3	20,16	15,26	19,74	56,41	3,36
	100CC 5,1	22,38	16,94	18,06	51,61	5,1
+ 5% de FeO	100CC 1,8	9,24	6,99	28,01	80,02	1,83
	100CC 3,7	9,08	6,87	24,12	68,91	3,71
	100CC 5,6	17,2	13,02	21,98	62,81	5,6

% de Calcinação	100CC 1,6	12,88	9,75	25,25	72,15	1,61
	60CC 1,6	13,8	10,44	24,56	70,16	1,61
	80CC 1,6	4,9	3,71	31,29	89,40	1,61

Vale ressaltar que as misturas foram projetadas para apresentarem a mesma massa de Cal, considerando a decomposição do calcário (para as parcialmente calcinadas), de modo que nos testes para avaliar a influência da % de Calcinação, foi adicionada uma maior massa de entrada nas misturas de 60 e 80% calcinadas.

3.1.1 Mistura base e adição de 5% de FeO

A Tabela 9 mostra os valores de cal consumida e a basicidade binária do líquido considerando a cal reagida no processo.

Tabela 9 - % de Cal consumida e Basicidade do líquido no processo de dissolução.

		% de Cal consumida (de 35g)	Basicidade do projetada	Basicidade do Líquido (alcançada)	%SiO ₂	%FeO	FeO/SiO ₂
Mistura Base	100CC 1,6	72,15	1,5	1,08	23,34	37,66	1,61
	100CC 3,3	56,41	2,5	1,41	14	47	3,36
	100CC 5,1	51,61	3,5	1,81	10	51	5,1
+ 5% de FeO	100CC 1,8	80,02	1,5	1,2	22,23	40,63	1,83
	100CC 3,7	68,91	2,5	1,72	13,33	49,52	3,71
	100CC 5,6	62,81	3,5	2,2	9,52	53,33	5,6

* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

A Figura 3 mostra a relação de massa de cal consumida com tempo para as misturas bases e com adição de 5% de FeO.

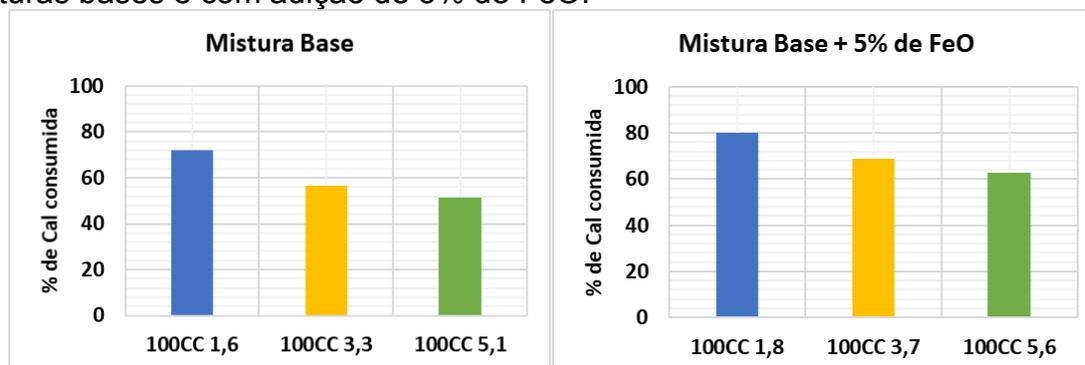


Figura 3 - Relação % de Cal consumida com o tempo de 5 minutos (* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂).

Ao analisar os resultados apenas das misturas bases e apenas das misturas bases +5% de FeO, na Figura 3, é possível notar que o aumento nas relações de FeO/SiO₂ (ocasionado pela redução na concentração de sílica e aumento de FeO) piora a dissolução da Cal. Isso ocorre, pois com a redução da concentração de SiO₂, ocorre o aumento da atividade da cal e uma redução no volume de escória, como pode ser visto na Tabela 10. Os valores das viscosidades e atividades das cales podem ser obtidos através das simulações no FactSage, que pode ser visto da Tabela 10:

Tabela 10 – Valores de viscosidade, volume e densidade das escórias, atividade e %cal de saturação.

		Viscosidade teórica (poise)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	a _{CaO} teórica	- dr/dt (mm/s)	k	%Cal Saturação
Mistura Base	100CC 1,6	0,61	18,6	3,41	0,073	0,0108	0,018	54,37
	100CC 3,3	0,406	17,96	3,6	0,309	0,0085	0,0159	45,52
	100CC 5,1	0,139	17,74	3,67	0,492	0,0077	0,0158	41,22

5% de FeO	100CC 1,8	0,55	18,43	3,47	0,084	0,012	0,0201	53,04
	100CC 3,7	0,379	17,84	3,64	0,32	0,0103	0,0197	44,4
	100CC 5,6	0,339	17,63	3,71	0,496	0,0094	0,0192	40,75

* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

O aumento de 5% de FeO nas misturas bases provocaram uma maior velocidade de dissolução da cal, quando comparado as misturas **100CC1,6** com **100CC1,8** (aumento de 10,9% na velocidade); **100CC3,3** com **100CC3,7** (aumento de 22,16% na velocidade) e **100CC5,1** com **100CC5,6** (aumento de 21,7% na velocidade), mesmo ocorrendo uma redução na % de Cal de saturação (2,44%; 2,46% e 1,14% respectivamente). Porém, houve um aumento da densidade da escória em ambos os casos (1,67%; 1,29% e 1,16% respectivamente), o que, pela equação de velocidade, melhora a velocidade de dissolução.

As escórias foram projetadas para estarem 100% líquida no equilíbrio. Porém, ao se adicionar a cal a temperatura ambiente, ocorre a precipitação e formação de camadas sólidas entorno da partícula de cal (uma vez que a escória a base de SiO₂-FeO-MgO está na temperatura de trabalho). Kobaiashi *et al*^{6,7} afirmam que o aumento na % de FeO eleva a condutividade térmica na escória, o que ajuda a dissolver mais rápido a camada de 2CaO.SiO₂ formada envolta da partícula de cal (uma vez q essa camada apresenta uma baixa condutividade térmica, aproximadamente 0,65W/m·K, que é menor que a da cal, que é 1,5 W/m·K). Sendo assim, ocorre uma transferência de calor mais rápida na escória, o que ajuda a dissolver e eliminar a camada sólida de 2CaO.SiO₂, elevando a velocidade de dissolução da cal.

Schlitt *et al*⁸ relata que a taxa de dissolução da cal na escória é elevada quando se aumenta o Teor de FeO na escória. Também foi revelado que a dissolução do CaO se procedeu com a migração da escória fundida através de fissuras na camada de 2CaO.SiO₂. Noguchi⁹ afirma que com a maior % de Fe₂O₃, as camadas de 2CaO.SiO₂ e 3CaO.SiO₂ formadas ao redor do CaO são descontínuas, o que favorece a dissolução de CaO.

A dissolução é essencial para a desfosforação rápida e eficaz. A dissolução de cal em escória fundida continuaria por duas etapas de reação, ou seja, a formação de 2CaO.SiO₂ na superfície ou nas proximidades da cal e dissolução de 2CaO.SiO₂ em escória fundida, onde a taxa de controle passo é considerada como transferência de massa de 2CaO.SiO₂ na escória fase.^{2,4,10}

Diversos autores afirmam que a fase limitante da dissolução da Cal é o 2CaO.SiO₂. A velocidade de dissolução da cal não é constante, sendo menor para os instantes iniciais, uma vez que se tem:

- Menor temperatura da escória;
- menor temperatura de entrada da cal, o que eleva a precipitação de fases sólidas (2CaO.SiO₂) na superfície desta;

3.1.2 Influência da % de Calcinação

Para avaliar a influencia na porcentagem de calcinação na dissolução da cal, foram realizados testes com cales apresentando 60, 80 e 100% de calcinação, onde o melhor resultado foi alcançado com 80% CC, seguido por 100% e por último 60% CC, como pode ser visto na Tabela 11:

Tabela 11 - % de Cal consumida e Basicidade do líquido no processo de dissolução.

	% de Cal consumida	Basicidade do projetada	Basicidade do Líquido (alcançada)	FeO/SiO ₂
% de Calcinção	100CC 1,6	72,15	1,08	1,61
	60CC 1,6	70,16	1,05	1,61
	80CC 1,6	89,4	1,34	1,61

* **XXXCCYY**, onde **XXX** → corresponde a porcentagem de calcinação (CC) e **YY** → valor da relação FeO/SiO₂.

Para melhor entendimento dos resultados, foi feito as imagens BSE no MEV e as fotos da adição da Cal na escória formada para cada % de calcinação:

✓ 60% Calcinada

A Figura 4 mostra as imagens da superfície da cal 60% calcinada através da análise BSE no MEV, onde se observa uma grande quantidade de fissuras na partícula de Cal.

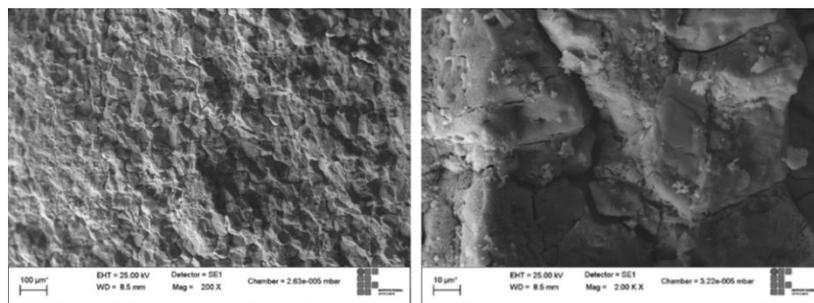


Figura 4 – Imagem do MEV da partícula de Cal 60% CC.

Já a figura 5, mostra a partícula de cal com núcleo de calcário, além da mesma em contato com a escória a base de SiO₂-FeO-MgO.



Figura 5 – Partícula de Cal 60% CC; logo após a adição na escória e após 1 minuto de teste.

Durante a realização do teste experimental, observou que a cal com 60% de calcinação demorou um maior tempo para ser totalmente recoberta pela escória, aproximadamente 1 minuto e 10 segundos (contra 50 segundos da 80%CC e 40 segundos da 100%CC). Esse fato aconteceu, pois, a adição das partículas de cal a uma menor temperatura (que a escória) e a decomposição dos carbonatos, reduziu a temperatura da escória em contato com as mesmas, aumentando assim sua viscosidade (durante os instantes iniciais) e diminuindo sua velocidade de dissolução. Além disso, pode se notar uma maior espumação e despreendimento de bolsões de gases.

✓ 80% Calcinada

A Figura 6 mostra as imagens da superfície da cal 80% calcinada através da análise BSE no MEV, onde se observa uma grande quantidade de fissuras na partícula de Cal.

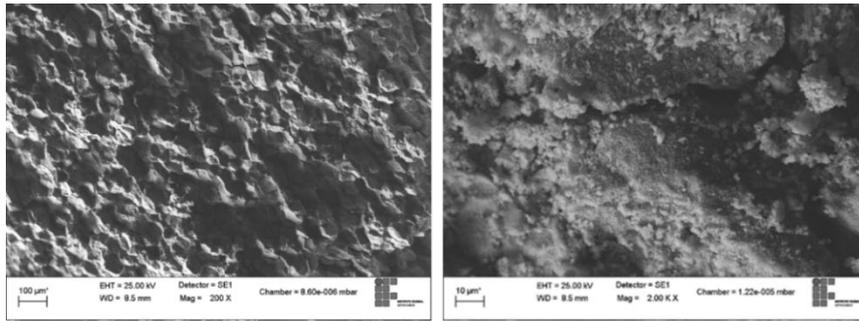


Figura 6 – Imagem do MEV da partícula de Cal 80% CC.

Já a figura 7, mostra a partícula de cal com núcleo de calcário, além da mesma em contato com a escória a base de $\text{SiO}_2\text{-FeO-MgO}$.

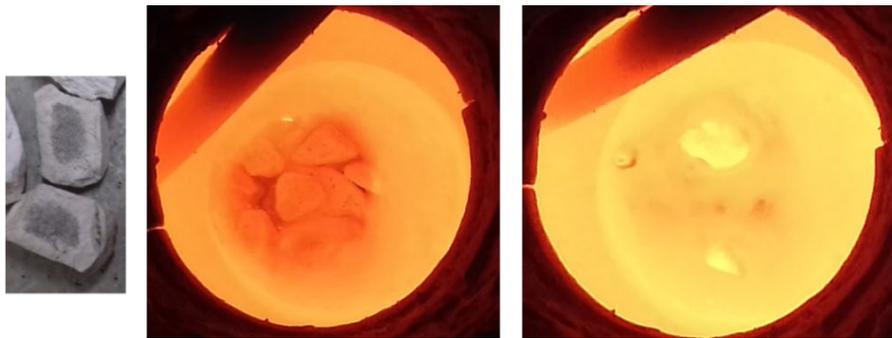


Figura 7 – Partícula de Cal 80% CC; logo após a adição na escória e após 50 segundos de teste.

Durante a realização do teste experimental, observou que a cal com 80% de calcinação demorou 50 segundos para ser totalmente coberta pela escória. Além disso, pode se observar uma grande espumação e desprendimento de bolsões de gases.

✓ 100% Calcinação

A Figura 8 mostra as imagens da superfície da cal 100% calcinada através da análise BSE no MEV, onde se observa uma menor granulometria e maior quantidade de poros aparente da Cal.

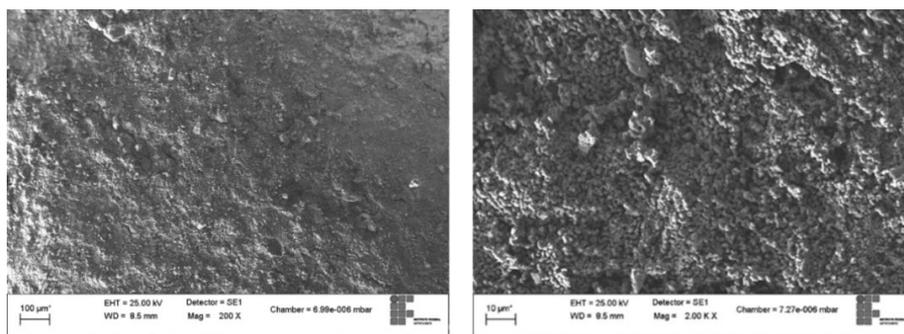


Figura 8 – Imagem do MEV da partícula de Cal 100% CC.

Já a figura 9, mostra a partícula de cal totalmente calcinada, além da mesma em contato com a escória a base de $\text{SiO}_2\text{-FeO-MgO}$.

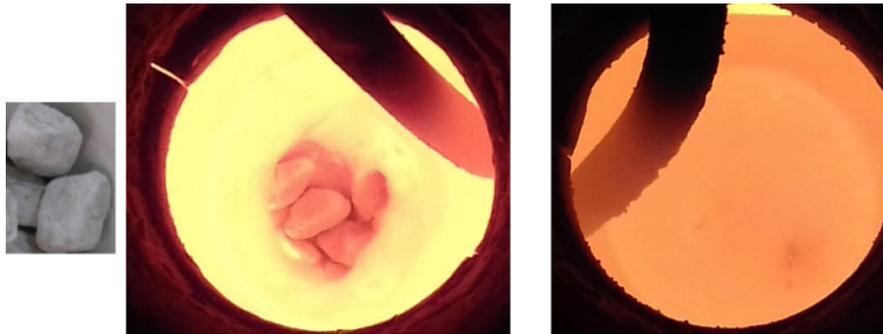


Figura 9 – Partícula de Cal 100% CC; logo após a adição na escória e após 40 segundos de teste.

Durante a realização do teste experimental, observou que a cal com 100% de calcinação demorou 40 segundos para ser totalmente coberta pela escória. Não, foi observado uma espumação aparente e nem desprendimento de bolsões de gases. Maruoka e Nogami¹¹ afirmam que a efervescência/bolhas de CO₂ ajudam na dissolução da Cal. Além disso, que a decomposição dos carbonatos das cales parcialmente calcinadas aumenta a porosidade, a efervescência da escória e pode romper/quebrar a camada de 2CaO·SiO₂ formada na superfície da cal, porém, reduz a temperatura da escória, pela reação ser exotérmica. Logo, o fornecimento de calor da escória fundida à cal é essencial e condutividade térmica é necessária para ocorrer esse comportamento. Deng et al² retrata que para partículas de calcário ou cales com baixa calcinação, pode ocorrer a sinterização da superfície da cal antes de toda decomposição dos carbonatos, reduzindo a porosidade, como pode ser visto na Figura 10.²

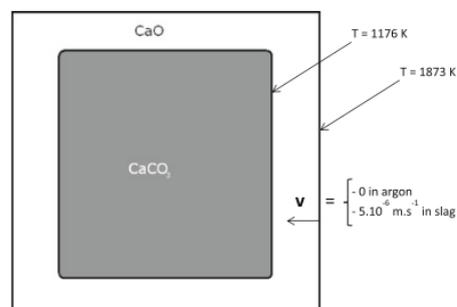


Figura 10- Camada de CaO sinterizada recobrando o núcleo de calcário.²

O valor da % de Cal dissolvida no teste com 60% de calcinação (**60CC1,6**) ser praticamente o mesmo para o teste com 100% (**100CC1,6**), 70,16% e 72,15% respectivamente, é um indício que este fenômeno começou a ocorrer para essa % de calcinação. Pode-se comparar a % de Cal consumida nas misturas com basicidade projetada de 1,5, que pode ser vista na Figura 11:

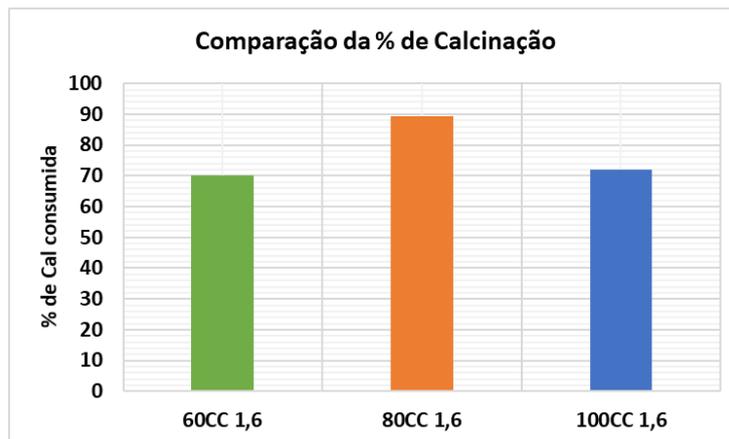


Figura 11 - Relação % de Cal consumida com o tempo.

Através dos testes pode se observar que a influência da % de calcinação exerce um maior papel na velocidade de dissolução da cal, uma vez que o melhor resultado foi para 80% de calcinação (**80CC1,6**) com 89,4 % de cal consumida, o que indica este ser o valor ideal para esse grupo de teste. Já quando comparado a % de Cal consumida das misturas **100CC1,6** (100% calcinado) e **60CC1,6** (60% calcinado), os valores foram praticamente iguais (72,15% e 70,16% respectivamente), o que é um indício de que também pode ser utilizada cal com até 60% de calcinação, sem prejudicar a dissolução da cal no processo (porém, deve ser considerado a queda de temperatura gerada pela decomposição dos carbonatos).

Para uma comparação entre as velocidades de dissolução da cal, para as misturas de basicidade projetada de 1,5 (**80CC1,6**= 0,0134mm/s ;**100CC1,6** = 0,0108mm/s e **100CC1,8**= 0,0120mm/s), a utilização de cal com 80% de calcinação (**80CC1,6**), gerou um aumento de 11,72% na velocidade de dissolução, enquanto o acréscimo de 5% de FeO (**100CC1,8**) provocou 10,91% de elevação de velocidade (quando comparadas com a mistura base **100CC1,6**). Isso é um indicativo que a utilização de uma cal com núcleo de calcário é mais eficiente para promover a rápida dissolução, uma vez que se altera apenas o k da equação de velocidade (com porosidade/área de contato, maior agitação causada efervescência de desprendimento de gases/bolhas de CO₂).

4 CONCLUSÃO

- O aumento da basicidade (projetada/teórica) age de forma a prejudicar a dissolução da cal (aumenta a atividade da cal e reduz o volume de escória);
- O aumento de 5% no teor de FeO para escórias de mesma basicidade projetada aumenta a velocidade de dissolução da Cal (aumenta a condutividade térmica o que ajuda a dissolver as fases de 2CaO.SiO₂ nos instantes iniciais);
- A dissolução ocorreu mais rápido para cales com 80% de calcinação;
- A utilização de cal 80% calcinada (**80CC1,6**), gerou uma maior elevação na velocidade de dissolução do que o acréscimo de 5% de FeO (**100CC1,8**) em escórias de mesma basicidade projetada (porém com 100% de calcinação);
- Existe um limite na % de calcinação (núcleo de calcário) que começa a prejudicar a velocidade de dissolução da cal, que nesse trabalho foi de aproximadamente 60%;

Agradecimentos

À CAPES e FAPES pelo amparo financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 CAMPOS, V. F. Tecnologia de fabricação do aço líquido. Belo Horizonte: UFMG, 1980. Volume 1. Vol. 1, p 77-114.
- 2 T. DENG, P. NORTIER, M. EK, DU SICHEN. Limestone Dissolution in Converter Slag at 1873 K (1600 C). METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, 98— VOLUME 44B, FEBRUARY 2013
- 3 HAMANO, T. HORIBE, M. ITO, K. The dissolution rate of solid lime into molten slag used for hot-metal dephosphorization. ISIJ International, vol. 44, nº 2, 2004, pp. 263-267.
- 4 DOGAN, N. BROOKS, G. RHAMDHANI, M.A. Kinetics of flux dissolution in oxygen steelmaking. ISIJ International, Vol. 49, nº 10, 2009, pp. 1474-1482.
- 5 M. Matsushima, S. Yadomaru, K. Mori and Y. Kawai: Tetsu-toHagané, 62 (1976), 182.
- 6 Y. KOBAYASHI, T. SADAMOTO. Rate of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Dissolution into Molten $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ Slag Saturated with Solid Iron ISIJ International, Vol. 57 (2017), No. 10, pp. 1703–1709
- 7 Y. KOBAYASHI, T. YIMING, S. TAKAHASHI, R. ENDO. Thermal Conductivity of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Bearing Solid Solution. ISIJ International, Vol. 57 (2017), No. 10, pp. 1698–1702
- 8 W. J. Schlitt and G. W. Healy: Am. Ceram. Soc. Bull., 50 (1971), 954.
- 9 F. Noguchi, Y. Ueda and T. Yanagase: J. Jpn. Inst. Met., 41 (1977),883.
- 10 R. Saito, H. Matsuura, K. Nakase, X. Yang and F. Tsukihashi: Tetsuto-Hagané, 95 (2009), 258.
- 11 N. Maruoka and H. Nogami: AIST Trans., 13 (2016), No. 5, 164