

1. Introdução [1] [2] [3]

Duas condicionantes principais definem os progressos e desenvolvimentos dos processos de refino do aço: Em primeiro lugar, é evidente que as ações realizadas nas etapas de refino têm efeito direto sobre a composição química. Além disto, direta ou indiretamente, estas ações afetam em maior ou menor escala um amplo conjunto de propriedades dos aços. As condições básicas para a definição do tipo e tamanho das inclusões não-metálicas, os limites possíveis para a segregação durante a solidificação, por exemplo, são características definidas durante o processo de refino. Com o melhor conhecimento desenvolvido sobre o efeito dos elementos de liga e residuais sobre as propriedades dos aços, as demandas sobre os processos de refino vêm aumentando, tanto sob o ponto de vista de capacidade de controle de cada vez mais elementos presentes no aço, como sob o aspecto da precisão deste controle.

Dependendo do tipo de escórias, e conseqüentemente de refratário, empregados, os processos de aciaria dividem-se em processos ácidos ou básicos. Enquanto o carbono, manganês e silício podem ser removidos facilmente com qualquer dos dois tipos de processos, o enxofre e o fósforo somente são removidos em condições especiais, atendidas apenas pelos processos básicos, onde cal (CaO é o óxido básico mais comum) é adicionada ao sistema para formar uma escória básica, capaz de reter os compostos de fósforo e enxofre formados durante o processo de refino. Obviamente, a grande maioria dos processos de aciaria modernos são processos básicos.

O princípio químico empregado no refino do gusa para obtenção do aço é a oxidação. Assim, todos os processos de aciaria envolvem meios de introduzir quantidades controladas de oxigênio no metal a refinar. O oxigênio se combina com os elementos indesejáveis (exceto o enxofre) e, inevitavelmente, com parte do ferro, formando óxidos que podem deixar o sistema como gases ou passar à escória. A remoção do enxofre em condições oxidantes é pouco eficiente, e depende da basicidade da escória e da temperatura atingida no processo. Quando a fusão de uma parcela expressiva de carga sólida deve ser considerada, os aspectos térmicos são decisivos, além dos aspectos químicos.

2. O forno elétrico

Numerosos tipos de fornos empregando a eletricidade como fonte de energia para a fusão e refino do metal têm sido desenvolvidos. Entretanto, em termos de utilização, o forno a arco e o forno de indução são os mais comuns. Como o emprego de escória no forno de indução é difícil (em função da dificuldade para seu aquecimento), estes fornos encontram maior emprego em

fundições e praticamente 100% da tonelagem produzida em aciarias elétricas provém de fornos a arco.

O forno elétrico a arco é, sem dúvida, o instrumento mais versátil de produção de aço, e vem se tornando também, nas últimas décadas, um dos mais eficientes. Algumas das importantes vantagens do forno elétrico a arco são:

- (1) Tem alta eficiência energética.
- (2) Permite produzir praticamente qualquer tipo de aço, em função do controle do aquecimento virtualmente independente de reações químicas.
- (3) É um aparelho extremamente versátil, no que tange a carga, podendo ser operado com 100% de carga sólida.
- (4) Permite operação intermitente e mudanças rápidas na produção, em escalas desde dezenas até centenas de toneladas.

O número crescente de fornos a arco instalados, a tendência a instalações cada vez maiores (fornos de 200-250t) e a participação crescente destes fornos na produção mundial de aço são claras evidências da importância crescente deste processo.

Embora no Brasil os fornos elétricos a arco sejam, predominantemente, de corrente alternada, cerca de 45% da capacidade instalada de fornos elétricos a arco, em siderurgia, é de corrente contínua. [4]

A evolução tecnológica dos fornos elétricos a arco tem sido extremamente rápida, como mostra a

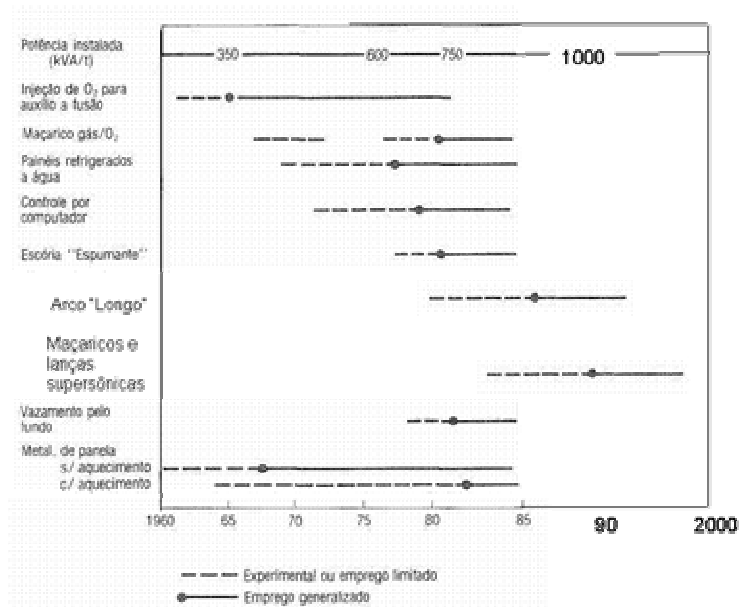


Figura 1 Principais desenvolvimentos em aciaria elétrica nas últimas décadas.

2.1. Equipamento

As Figura 2 e Figura 3 mostram, esquematicamente, um forno a arco de corrente alternada. Os três eletrodos de grafite são ligados às três fases do secundário de um transformador de tensão variável cuja faixa de operação é, normalmente, de 100 a 600 V, embora já existam fornos operando com tensão de arco de 1000 V. Estabelecem-se arcos elétricos entre os eletrodos, através da sucata e a radiação do arco funde a carga.

Nos fornos de corrente contínua é empregado um eletrodo central de grafite e uma conexão elétrica no fundo do forno. A corrente alternada é retificada através tiristores que tem importante papel no controle do forno.

A Tabela 1 apresenta vantagens e desvantagens do forno elétrico a arco de corrente contínua comparado com o forno de corrente alternada.

Vantagens	Desvantagens
- Menor geração de ruídos e harmônicos (flicker) na rede elétrica - Menor consumo de eletrodos - Menor consumo de energia elétrica - Consumo de refratários ligeiramente inferior	- Necessidade de eletrodo no fundo do forno - Necessidade de operar com "pé líquido" - Custo mais elevado dos eletrodos - Necessidade de maior altura de escória espumante
Tabela 1 Vantagens e desvantagens do forno elétrico a arco corrente de contínua em comparação com o forno elétrico a arco de corrente alternada [5].	

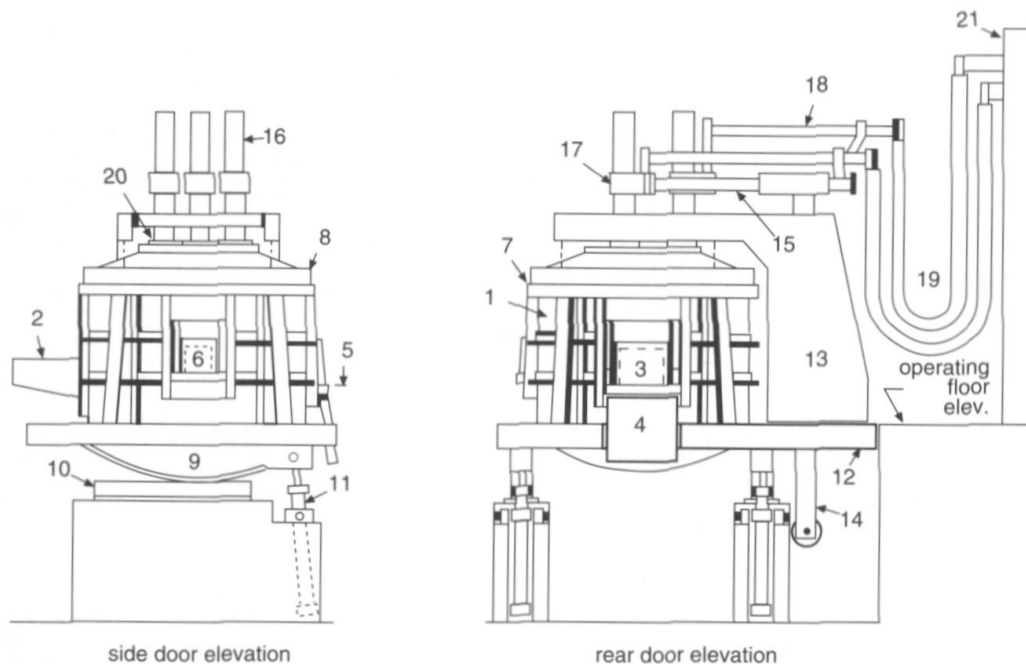


Figura 2 Arranjo típico de FEA Corrente Alternada.

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Carcaça | 11. Pistão para basculamento |
| 2. Bica de vazamento | 13. Estrutura de abertura da abóboda |
| 3. Porta | 14. Coluna de elevação do eletrodo |
| 6. Porta lateral | 15. Braço do eletrodo |
| 7. Anel de apoio da abóboda | 16. Eletrodo |
| 8. Anel da abóboda | 17. Porta eletrodo |
| 9 e 10. Trilho para basculamento | 18. Barramento |
| | 19. Cabos elétricos secundários |

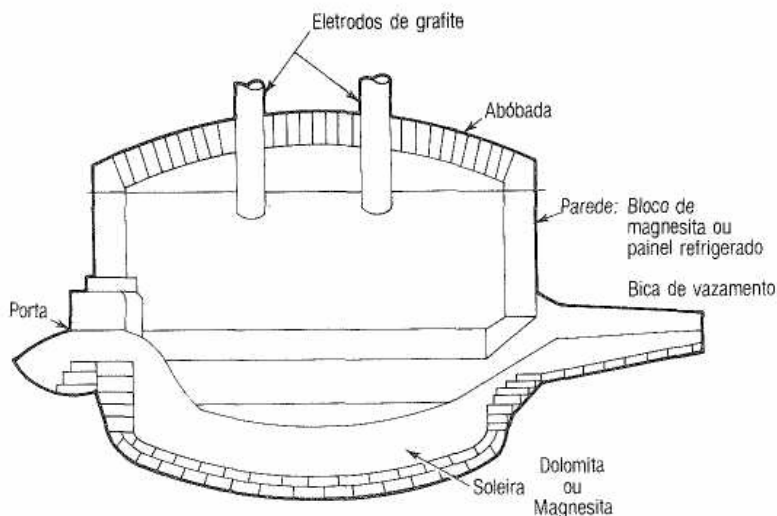


Figura 3 Esquema simplificado de um forno elétrico a arco. A carcaça foi cortada diametralmente. Um dos eletrodos não aparece na figura, por este motivo.

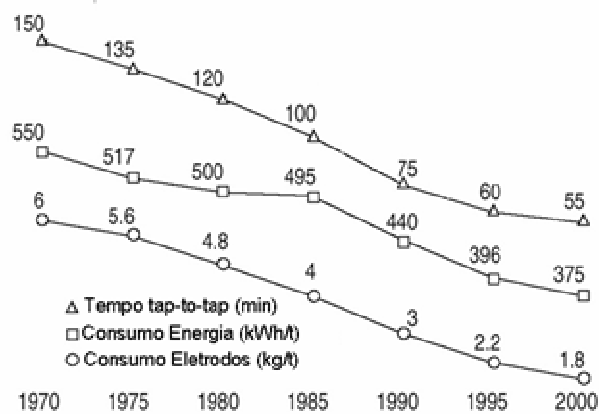


Figura 4 Evolução dos principais indicadores de aciaria elétrica nas últimas décadas. [6]

O consumo teórico de energia para aquecer e fundir 1t de Ferro desde 25 °C até 1600 °C é da ordem de 387 kWh. No começo da década de 1960 empregavam-se fornos com potência de 300-400kVA/t. Ocorreu um grande desenvolvimento, visando a otimizar a capacidade de fusão destes fornos, tendo-se atingido potências instaladas de 600-750kVA/t e até superiores a 1000kVA/t em fornos U.H.P. (Ultra High Power -ultra alta potência), como mostram as Figura 4 e Figura 5.

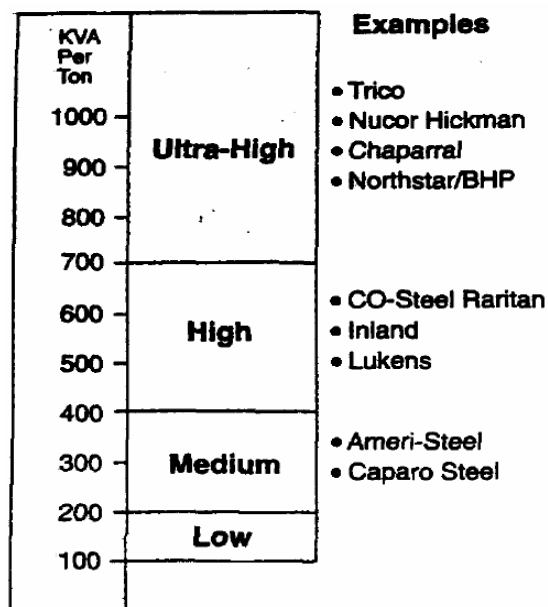


Figura 5 Classificação aproximada dos fornos elétricos a arco em função da potencia nominal instalada por tonelada de aço. A direita, alguns exemplos de mini-usinas americanas da década de 1990.

Obviamente, quanto maior a potência instalada, tanto mais rápida, em princípio, será a fusão da carga. Entretanto, a radiação causada pela alta energia disponível no arco acelera o desgaste dos refratários das paredes e da abóbada do forno e as elevadas correntes conduzem a necessidade de eletrodos de grande diâmetros e a considerável consumo destes, por oxidação. O adequado aproveitamento dos fornos UHP exigiu o desenvolvimento de painéis refrigerados a água em suas paredes (Figura 6). Sobre estes painéis forma-se uma camada de escória sólida e o conjunto age como “refratário”. Abóbadas refrigeradas a água tem sido a norma, também, em fornos de elevada potência.

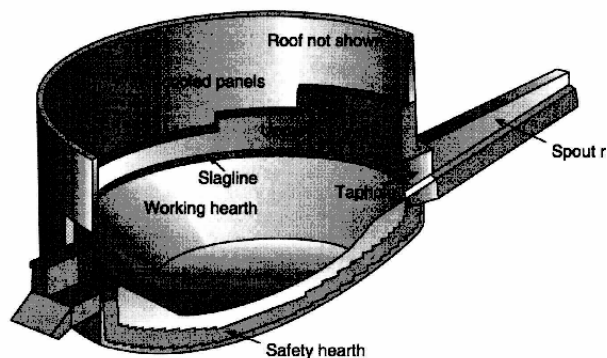
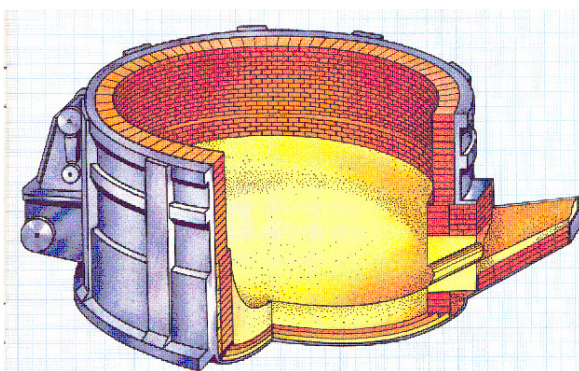
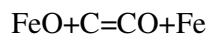


Figura 6 Carcaça de FEA convencional, com revestimento refratário (a esquerda) e com painéis refrigerados (a direita)

A redução da corrente do arco necessária para a redução do consumo de eletrodos, sem comprometer sua potência, requer o aumento do comprimento do arco, que levou às elevadas tensões de arco hoje empregadas. Para manter as paredes e a abóbada protegidas destes arcos longos e estabilizá-los durante a operação, desenvolveu-se o uso de escórias espumantes. Quando carbono (coque ou grafite) é injetado em escórias contendo um teor adequado de óxido de ferro (FeO) obtido pela oxidação com lanças de oxigênio, ocorre a formação de gás CO através da Equação 1.



Equação 1

A geração de CO dentro da escória faz com ela espume, desde que tenha viscosidade e tensão superficial adequada [7] [8]. A manutenção da condição de escória espumante requer o balanço entre a formação de FeO, através da injeção de oxigênio e o fornecimento de carbono, através da injeção de grafite ou coque granulado (ver item 2.4.2). A formação da escória espumante melhora a transferência de calor do arco para a carga (, reduz o desgaste de refratários e o consumo de eletrodos e reduz o nível de ruído.

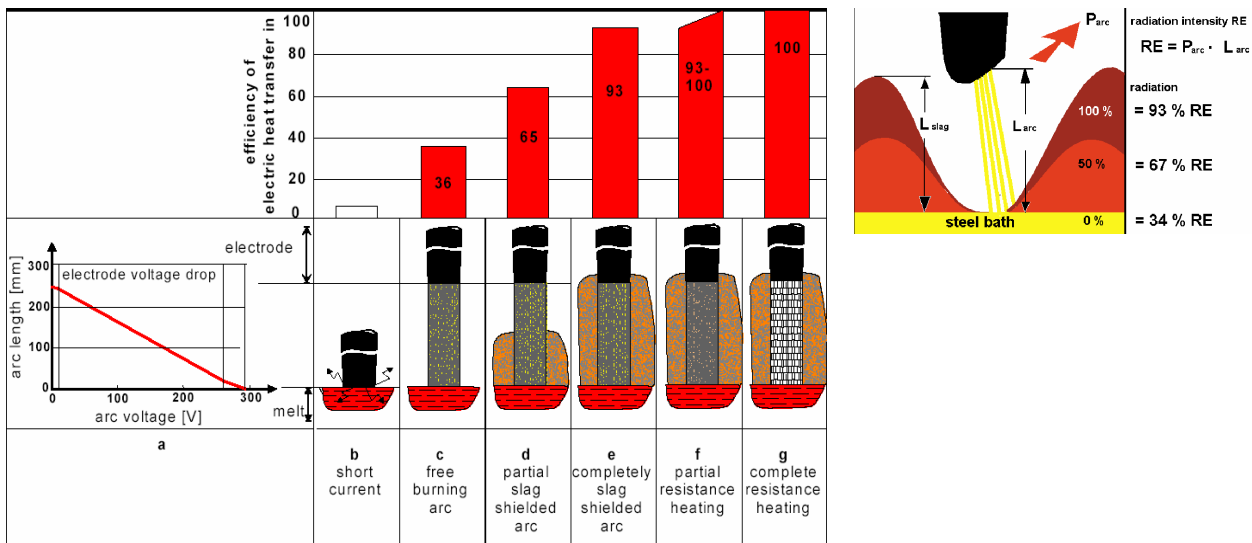


Figura 7 Influência da escória espumante na eficiência de transferência de energia do arco para a carga.

Concluída a fusão de toda a carga, os requisitos de energia para controle de temperatura e compensação de perdas térmicas caem para ~100kVA/t. Evidentemente, a utilização de transformadores UHP, caríssimos, nestes níveis de potência é anti-econômica. Este foi um dos principais motivos que fomentaram o desenvolvimento da metalurgia de panela. Utilizando-se um

forno panela, é possível transferir as operações de refino para fora do forno elétrico, liberando este equipamento para fusão de uma nova corrida. Assim, o forno elétrico é dedicado, basicamente, a fusão. Esta é a utilização atual dos fornos elétricos a arco, onde tempos de corrida de 48 minutos são viáveis (dados de 2004).

O carregamento do forno a arco normalmente é feito pela abertura da abóbada, que gira, deixando o forno livre para carga. Há ainda uma porta, por onde podem ser adicionados materiais como ligas, formadores de escórias etc. e, oposta a esta, há uma bica de vazamento, por onde, mediante o basculamento do forno, o aço vaza na panela após concluir-se a corrida. Fornos que trabalham com escória espumante normalmente trabalham com a porta fechada, sendo todas as adições realizadas durante o carregamento ou através de lanças de injeção.

A partir da década de 1980, [9] fornos com vazamento pelo fundo (válvula gaveta instalada excentricamente, no fundo do forno) foram desenvolvidos (Figura 8). Com este sistema é possível vaziar o aço completamente livre de escória do forno, o que favorece as operações subsequentes, principalmente de metalurgia de panela. Além disto, o ângulo de basculamento do forno é muito reduzido o que permite a instalação segura de painéis refrigerados a água até muito próximo da linha de escória e reduz significativamente a complexidade e os custos da parte mecânica do forno.

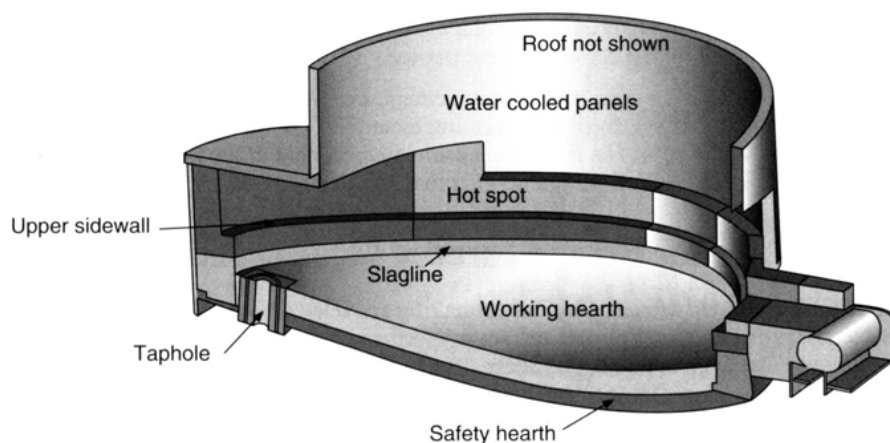


Figura 8 Vista em corte da carcaça de um forno de vazamento excêntrico. O furo de vazamento (tap hole) é equipado, normalmente, com uma válvula gaveta.

Assim como nas aciarias que empregam conversores, um sistema de coleção de fumos, que evite a liberação de pós poluentes para a atmosfera é essencial.

2.2. Aspectos Elétricos dos Fornos a Arco- Um sumário

A energia elétrica é gerada em diferentes tipos de instalações. Em sua grande maioria, as

instalações geradoras produzem energia em corrente alternada. Dois motivos principais levam a esta opção (em relação a corrente contínua): (a) As máquinas geradoras são mais eficientes quando geram em corrente alternada e (b) a corrente alternada pode ser facilmente elevada ou reduzida através de transformadores, equipamentos estáticos, de elevadíssima eficiência. Como a potência elétrica é resultado do produto tensão – corrente, tensões elevadas permitem o transporte de elevada quantidade de energia (alta potência) com correntes relativamente baixas. Assim, o transporte de energia pode ser feito por cabos com seção transversal relativamente pequena. Linhas de alta tensão de 380.000V são comuns no transporte em longas distâncias. O transporte dentro das cidades em “alta tensão” emprega, em geral, 13.800 V. Estas elevadas tensões exigem cuidados rigorosos com isolamento e proteção rigorosa dos usuários, pois são extremamente letais. No uso industrial e doméstico, a tensão é reduzida para 127 e/ou 220V, por exemplo, quando o isolamento é menos complexo e os riscos para os usuários são reduzidos.

Somente em linhas de transmissão de elevadíssimas distâncias, quando as perdas por impedância da linha podem ser mais significantes, tem se empregado o transporte em corrente contínua, como é o caso da linha de 700.000 V de Itaipú. Esta opção envolve a retificação e a reconversão nas extremidades da linha. Estas instalações são relativamente caras.

Uma aciaria elétrica é um grande consumidor de energia elétrica, tipicamente na faixa de 20-200MW (um forno de 100t requer uma potência média de 80MW. A título de comparação, uma usina como Angra 1 gera 630MW). Naturalmente, os fornos elétricos a arco de corrente contínua tem, em sua instalação, retificadores para transformar a corrente alternada recebida da concessionária em corrente contínua.

O arco elétrico é um elemento de circuito bastante complexo. Os circuitos elétricos mais simples são aqueles caracterizados apenas por uma resistência elétrica, onde a Lei de Ohm pode ser aplicada com facilidade para obter as relações entre tensão e corrente aplicada. A resistência elétrica é, essencialmente, resistência a passagem dos elétrons no condutor (ou em um plasma, no caso do arco elétrico).

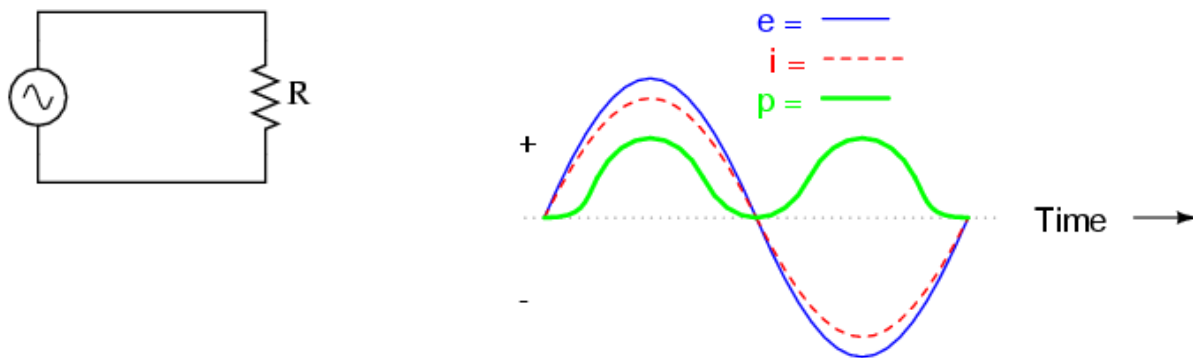


Figura 9 Circuito resistivo sujeito a corrente alternada. A corrente (i) está em fase com a tensão (e). A potência é calculada diretamente como $P=EI$.

Nos circuitos de corrente alternada, uma variável adicional importante deve ser considerada: cargas capacitivas ou indutivas geram efeitos mais complexos nos circuitos. Aplicando-se uma tensão sobre um capacitor, por exemplo, a corrente no circuito é “usada” para carregar o capacitor antes que haja uma efetiva passagem de corrente. No caso de uma bobina (indutor) também ocorre armazenamento de energia. Se a corrente é contínua, estes transientes só são sentidos no momento da ligação do circuito. Se a corrente é alternada, a absorção e liberação de energia por capacitores e indutores faz com que a corrente que “passa” no circuito tenha um comportamento, ao longo do tempo, diferente da tensão aplicada. Estas componentes implicam em uma “inércia” na reação do fluxo de elétrons (corrente) em relação a voltagem aplicada. Isto se reflete em uma diferença de fase entre a corrente e a tensão: quando a tensão está em seu valor máximo a corrente ainda não atingiu este valor e quando a tensão chega a zero, a corrente não é nula.

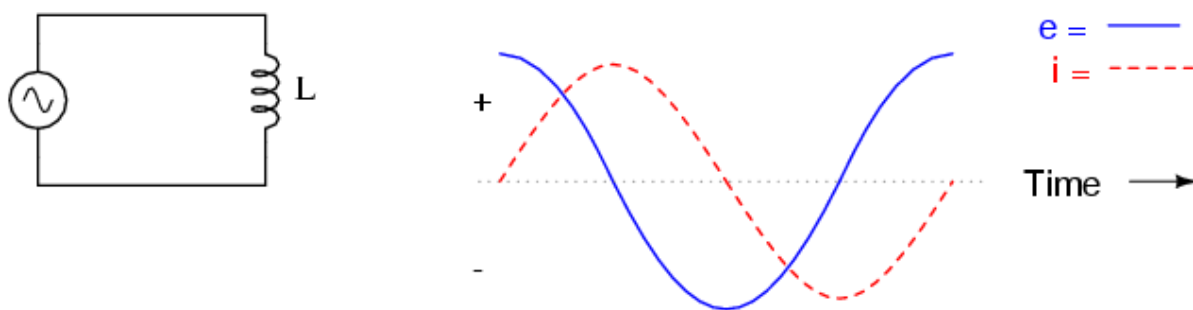


Figura 10 Circuito indutivo (reatância indutiva) sujeito a corrente alternada. A corrente (i) não está em fase com a tensão (e).

A diferença de fase entre a corrente e a tensão é medida pelo ângulo de fase ϕ e é, freqüentemente representada pelo cosseno deste ângulo, $\cos \phi$, como mostra a Figura 11.

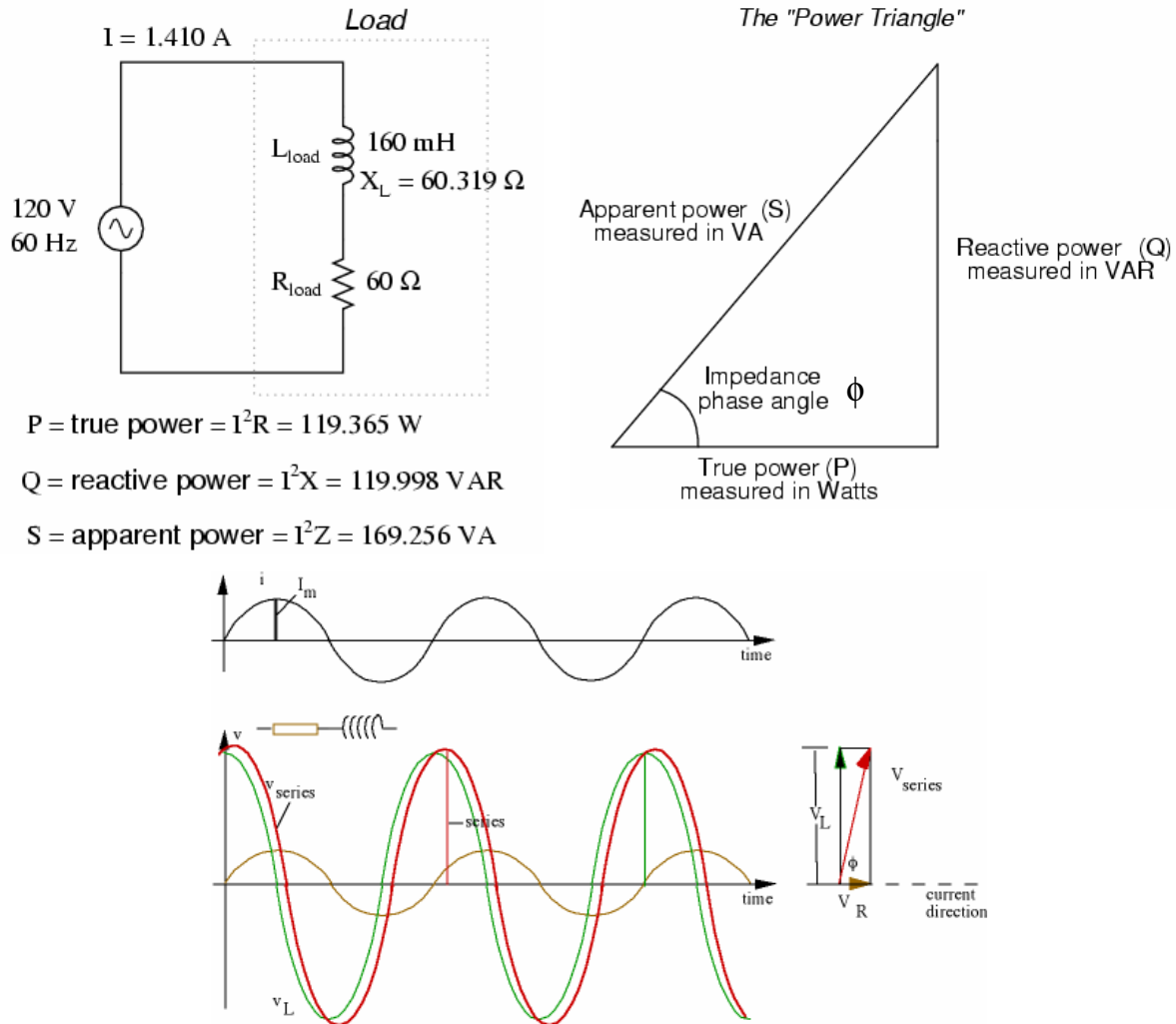


Figura 11 Em um circuito em série contendo resistência e impedância reativa, há uma componente da corrente em fase e outra fora de fase com a tensão aplicada. A potência total é obtida como a soma vetorial das duas componentes, defasadas. O ângulo de fase (impedance phase angle) é definido pela relação entre R (resistência) e L (impedância reativa)

Embora o máximo de potência ativa em um circuito em que se tem resistências e impedâncias reativas em série, como o forno elétrico seja obtido quando $\cos \phi = 1$ esta não é a condição mais eficiente de operação de um forno elétrico a arco de corrente alternada. Um dos fatos importantes que contribuem para isto é a necessidade de evitar que o arco elétrico se extinga a cada ciclo de tensão e a estabilização do arco elétrico. Para isto contribui, de forma decisiva, a diferença de fase entre corrente e tensão, de modo que a corrente do arco não vai a zero quando a tensão passa por zero (ver Figura 10). (Quando a tensão aplicada cai a zero, a energia armazenada na indutância do circuito é liberada, como se fosse um “volante” armazenador de energia, evitando que a corrente caia até zero, neste momento.)

2.2.1. Controle dos Eletrodos

O controle da posição dos eletrodos é crítico para a eficiência do processo do forno elétrico a arco. O operador escolhe para cada condição de operação do forno, uma determinada voltagem e corrente desejadas para o arco elétrico (ver item 2.4). Esta escolha é feita pela regulação do secundário do transformador elétrico do forno, através da escolha dos “taps”, que definem a razão de transformação (primário/ secundário) basicamente. Para as propriedades do ar ionizado (plasma) isto corresponde a um determinado comprimento de arco. A medida que a carga funde ou ocorrem movimentos (desabamentos, etc.) o comprimento do arco.

O comportamento elétrico do arco pode ser descrito de forma simplificada do seguinte modo: Quando a carga (sucata, por exemplo) se afasta, a corrente no arco se reduz. Quando a carga (sucata desabada, por exemplo) se aproxima, a corrente no arco aumenta, e a tensão cai. Assim, um sistema de regulação precisa ler, instantaneamente, a corrente e a tensão do arco de cada eletrodo. Se a corrente cai ou a tensão sobe, o eletrodo deve ser “abaixado”, buscando a sucata que se afastou. Se a corrente sobe ou a tensão cai, o eletrodo deve recuar, para manter as condições desejadas.

As velocidades de reação dos eletrodos são críticas para a produtividade e para as eventuais sobrecargas no transformador do forno. Se o eletrodo “foge” a qualquer aumento de corrente, o transformador dificilmente será exposto a sobre-corrente, mas a fusão será retardada. Por outro lado, se a velocidade de recuo dos eletrodos é baixa, serão mantidas potências elevadas durante mais tempo, mas o transformador pode ser exposto a correntes bastante elevadas, superando as correntes nominais por alguns segundos. Presentemente, os transformadores de FEA são dimensionados para resistir a vários segundos de sobre-corrente, para garantir a eficiência do forno.

2.3. A carga do Forno Elétrico a Arco

Normalmente a carga do forno a arco é composta de sucata e ferro-ligas, nas usinas não-integradas. Gusa sólido é também um importante componente da carga, por três motivos: (a) agrega C à carga (ver item 2.4.2) (b) tem baixo nível de residuais (Cu, Zn, S etc.) diluindo as impurezas da sucata e (c) tem alta densidade aparente. A necessidade de se aproveitar os elementos de liga contidos na sucata e se evitar a presença de elementos indesejáveis em determinados aços, exige do operador de forno elétrico — especialmente o produtor de aços especiais — uma cuidadosa separação e armazenamento da sucata. Normalmente, a sucata é reunida em grupos, por famílias de aços (ex.: sucata de aços 43xx, sucata de aços 86xx) de modo que, ao ser empregada, possa-se prever, com segurança, a composição química a ser obtida. No caso de aços ferramenta, com

elevados teores de elementos de liga de custo elevado, é conveniente separar-se a sucata por aço, e não por família. Assim, uma usina de aços especiais chega a ter 50 ou mais diferentes grupos de sucata.

Por outro lado, o aspecto físico da sucata é também muito importante. De vez que a sucata pode ter densidade aparente muito baixa (sucata a granel tem densidade da ordem de 1t/m^3), é importante balancear corretamente a carga, para se evitar a necessidade de muitos carregamentos, que comprometam a produtividade. Normalmente, dois carregamentos é o mínimo viável, em função do volume do forno e do volume de metal fundido a ser produzido.

Além da sucata, são empregados ferro-ligas ou metais puros para compor a carga desejada para cada aço. Normalmente evita-se carregar ferro-ligas de elementos oxidáveis (como cromo, vanádio etc.) juntamente com a sucata, para diminuir as perdas. Por outro lado, o níquel pode ser carregado em conjunto com a sucata, por ser menos oxidável.

Dentre as ferro-ligas, há também várias opções. Há ligas de alto teor de carbono ou baixo teor de carbono, ligas de baixo fósforo e enxofre, ligas de alto teor de residuais, etc. Obviamente, o operador deve fazer um balanço econômico das opções disponíveis para atingir determinada especificação de aço, escolhendo a que apresentar melhor equilíbrio econômico-operacional.

Este balanço é, normalmente, realizado por programas de computador.

Novamente neste ponto, é importante o conhecimento, por parte do usuário de aço, dos problemas de fabricação. Assim, por exemplo, dois aços inoxidáveis com exatamente a mesma composição — exceto pelo limite máximo de fósforo aceitável — podem requerer cargas e elaborações completamente diferentes, que refletirão, certamente, no custo final do produto.

2.3.1. Ferro Esponja

O ferro-esponja é uma excelente carga para fornos elétricos por ter teores de elementos residuais muito baixos, composição química uniforme e conhecida e por ser de fácil manuseio e estocagem. As variáveis de composição química mais importantes, do ponto de vista de aciaria, são o grau de metalização (que indica a percentagem do ferro reduzido) e o teor de carbono. Vantagens econômicas significativas podem ser obtidas com o carregamento a quente do ferro esponja no forno elétrico, como demonstrado em diversas instalações comerciais. [10]

Assim, em condições específicas, o roteiro redução direta-aciaria elétrica compete economicamente na produção “integrada” de aço. À proporção que o ciclo de vida dos produtos de aço se acelera, a tendência de aumento de elementos residuais na a sucata vem tornando o ferro-esponja cada vez mais competitivo como carga metálica.

Adicionalmente, processos de redução direta e outros processos de redução tem sido também empregados como importante solução ambiental para a reciclagem de finos e poeiras ricas em ferro geradas em outras etapas do processo de usinas siderúrgicas. [11]

2.4. A elaboração no forno a arco

Normalmente, são necessários dois carregamentos de sucata para completar a carga. O segundo é realizado tão logo tenha ocorrido fusão suficiente para que o volume da segunda carga possa ser acomodado no forno. Classicamente, terminada a fusão da carga, inicia-se a etapa de refino que, antes do advento e ampliação do emprego da metalurgia de panela, englobava: descarburização e desfosforação e, posteriormente, desoxidação e dessulfuração. Embora grande parte destas etapas tenha sido, nas últimas décadas, transferida para fora do forno elétrico para otimizá-lo como equipamento de fusão, sua discussão é realizada nos itens a seguir, pois os princípios aplicados ao refino no forno elétrico são essencialmente os mesmos aplicados na metalurgia de panela.

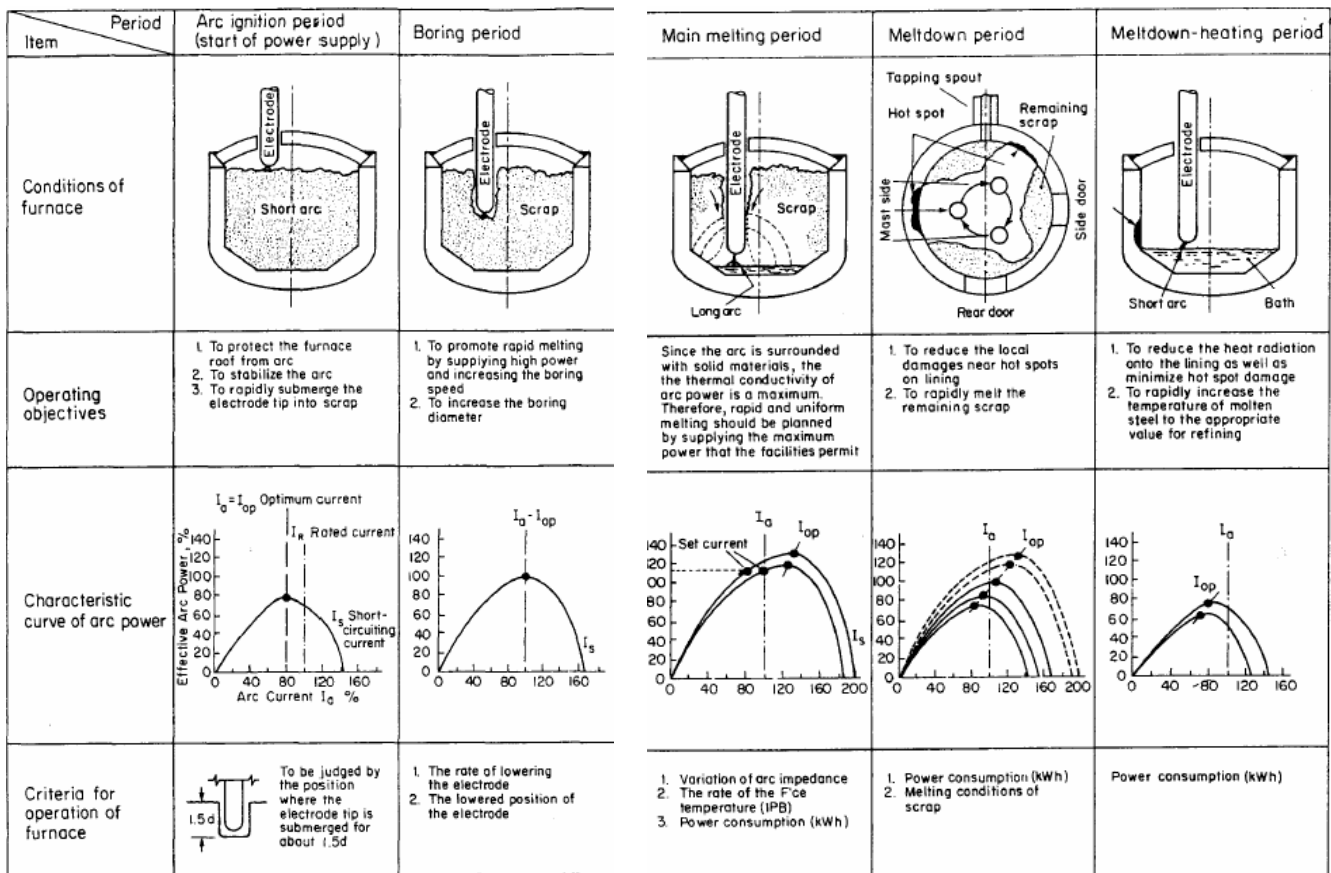


Figura 12 Estratégia de operação elétrica de um forno a arco convencional. Ver texto para discussão. O comportamento nas etapas de fusão, principalmente, difere nos fornos de elevada produtividade por (a) adição de oxigênio para auxiliar na fusão e oxidação (b) eliminação ou redução dos pontos frios com o uso de queimadores e (c) uso da escória espumante nas três últimas etapas indicadas no diagrama.

O início da fusão se passa com o forno cheio e o arco muito próximo a abóbada, como indicado na Figura 12. Para proteger a abóboda de radiação excessiva, o arco deve ser curto, neste estágio (tensão baixa), até que ocorra a “perfuração” da sucata. A colocação de sucata mais leve no topo da carga (topo do cesto, portanto) favorece esta etapa, por facilitar uma fusão rápida. “Furada” a carga, com o arco cercado pela sucata, pode-se aumentar a tensão/ comprimento (e conseqüentemente a potencia) do arco. A energia irradiada será toda absorvida pela sucata em volta dos eletrodos. A medida que os eletrodos penetram na carga, é essencial que os desabamentos de sucata ocorram na menor extensão possível e que não haja desabamento de sucata pesada, que pode quebrar o eletrodo, resultando em prejuízo direto e perda de tempo de forno. Formada a poça inferior¹ e tendo os eletrodos atingido esta região, se inicia a parte principal do ciclo de fusão. Nesta etapa, os fornos modernos iniciam a operação com escória espumante, que estabiliza o arco, além de garantir melhor absorção da energia radiante do arco. Os meios auxiliares de fusão (lanças de oxigênio ou lanças oxi-combustível) aceleram a fusão e fazem com que, em menor tempo, seja criado mais volume livre no interior do forno para que o segundo e último carregamento seja realizado.

Na operação clássica, sem o uso de escória espumante seria novamente necessário reduzir a potencia e comprimento do arco de modo a mantê-lo envolto pela escória. Como a quantidade usual de escória resulta em cerca de 100-120mm de espessura de escória no forno, este é o limite de comprimento do arco para que não ocorra dano as paredes do forno e perda excessiva de energia. A introdução de gás na escória diminui sua densidade e aumenta o volume aparente. É possível operar com arco longo mesmo quando o metal está praticamente todo fundido e se realiza o aquecimento final para o vazamento.

¹ A operação com “pé líquido” acelera a fusão em virtude dos eletrodos encontrarem uma “poça” mais rapidamente.

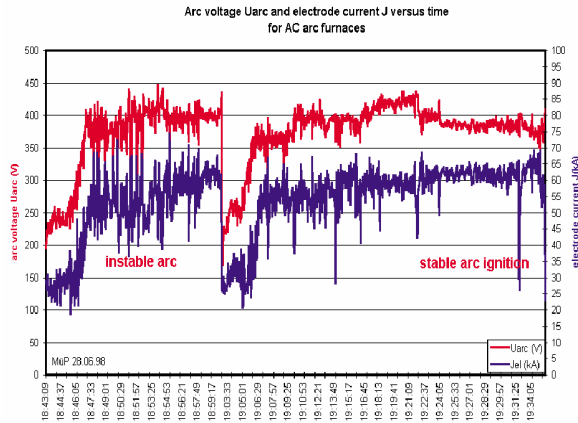


Figura 13 (a) Corrente e tensão do arco em forno operando com escória espumante. Observa-se os diferentes estágios apresentados na Figura 12.

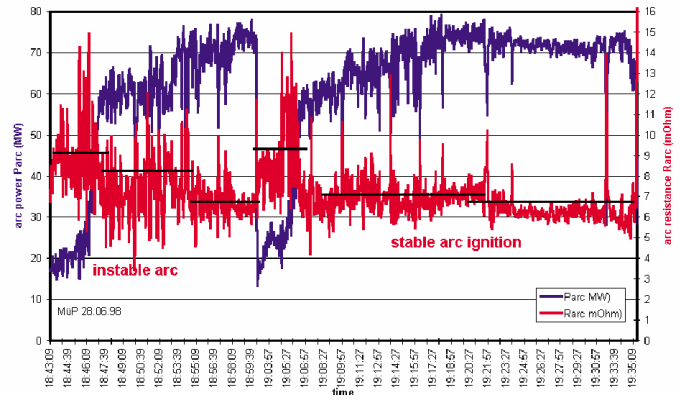


Figura 13 (b) Potência e impedância do arco em forno operando com escória espumante. Corresponde à Figura 13a.

2.4.1. Fornos de Elevada Produtividade

Nos fornos elétricos de elevada produtividade, as principais atividades de refino ocorrem em grande parte durante o processo de fusão. Na operação clássica, as operações de refino se iniciavam com a carga totalmente fundida, quando oxigênio começava a ser injetado. Neste tipo de operação, cerca de 8 Nm³ de O₂ /t² de aço eram empregados. Na operação visando alta produtividade, valores da ordem de 40 Nm³ de O₂ /t de aço são empregados (para comparação, um conversor emprega da ordem de 50 Nm³ de O₂ /t de aço). A injeção se inicia antes do final da fusão completa da carga. Em alguns fornos, parte do metal líquido da corrida anterior é deixada no forno, para acelerar o processo de fusão. O uso de elevadas quantidades de oxigênio altera substancialmente o balanço térmico e econômico da operação do forno elétrico. A energia disponível nas principais reações de oxidação na fusão é muito significativa, como mostra a Tabela 2.

Fe+ ½ O ₂ = FeO	6,0 kWh/Nm ³ de O ₂
C+ ½ O ₂ = CO	2,8 kWh/Nm ³ de O ₂

Tabela 2 Energia teórica disponível nas reações de oxidação do Fe e do C.

Assim, é comum nestes fornos que 30 a 40% da energia provenha de reações de oxidação, como exemplificado na Figura 14.

² É comum, industrialmente, indicar a quantidade de gás em volume. Como a quantidade (massa) de gás em determinado volume depende da pressão e temperatura, é preciso fixar estas condições. Em aciaria, usa-se as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e indica-se o volume em Nm³, “normais metros cúbicos”.

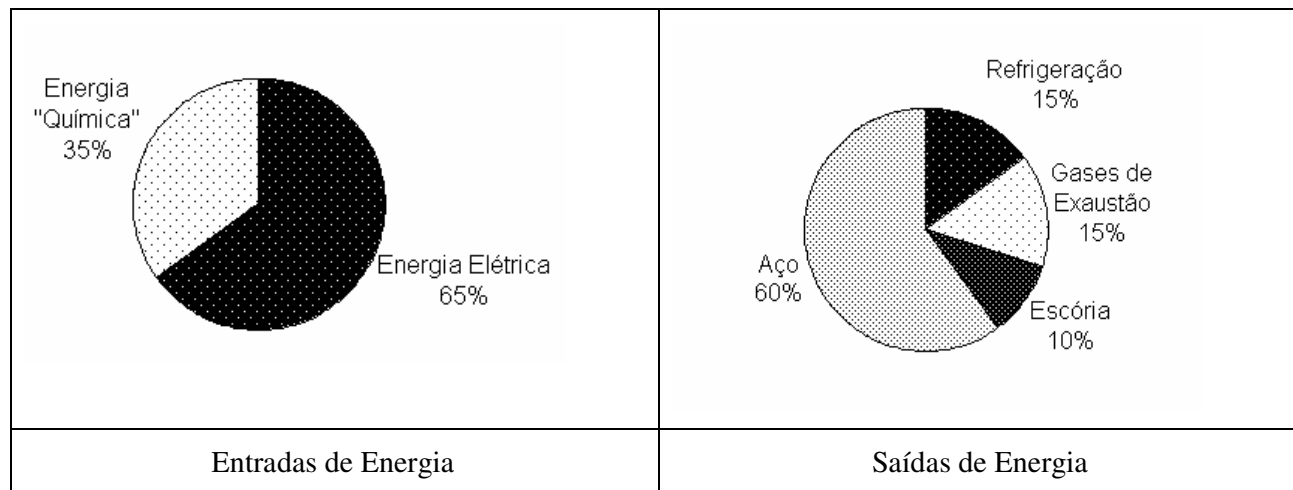


Figura 14 Balanço térmico de um forno elétrico de alta produtividade com aproveitamento de reações de oxidação (energia “química”) [6]

Naturalmente, a oxidação do ferro compromete o rendimento metálico da operação e deve ser limitada ao suficiente para o corte da sucata, auxiliando no processo de redução de volume durante a fusão e o estabelecimento de condições favoráveis à formação de escória espumante.

Além do uso de grandes quantidades de oxigênio, queimadores oxi-combustível são também empregados nestes fornos, por dois motivos principais. Na direção radial de cada eletrodo no forno elétrico há um chamado “ponto quente” onde ocorre maior radiação e aquecimento. No espaço intermediário entre cada dois eletrodos há uma região chamada “ponto frio”. Queimadores instalados nestas regiões, como mostra a Figura 15 uniformizam a distribuição de energia no forno e promovem a pós-combustão do gás CO gerado, aproveitando a energia da reação $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Isto resulta em fusão mais rápida, menor consumo de eletricidade, eletrodos e refratários [12], como mostra a Figura 16.

A extensão do uso de oxigênio e queimadores é definida pelo balanço econômico da operação, uma vez que substituem o consumo de energia elétrica, principalmente.

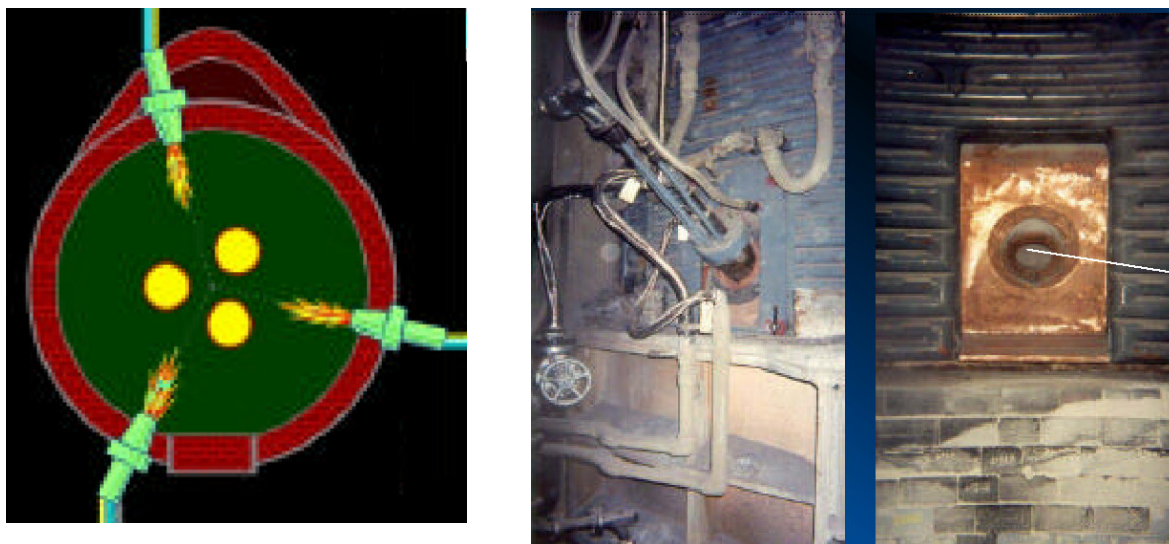


Figura 15 Esquema da posição de instalação de queimadores oxi-combustível nos “pontos frios” de um forno elétrico de vazamento excêntrico. [12]. À direita, vista externa e interna do forno, na região dos queimadores.

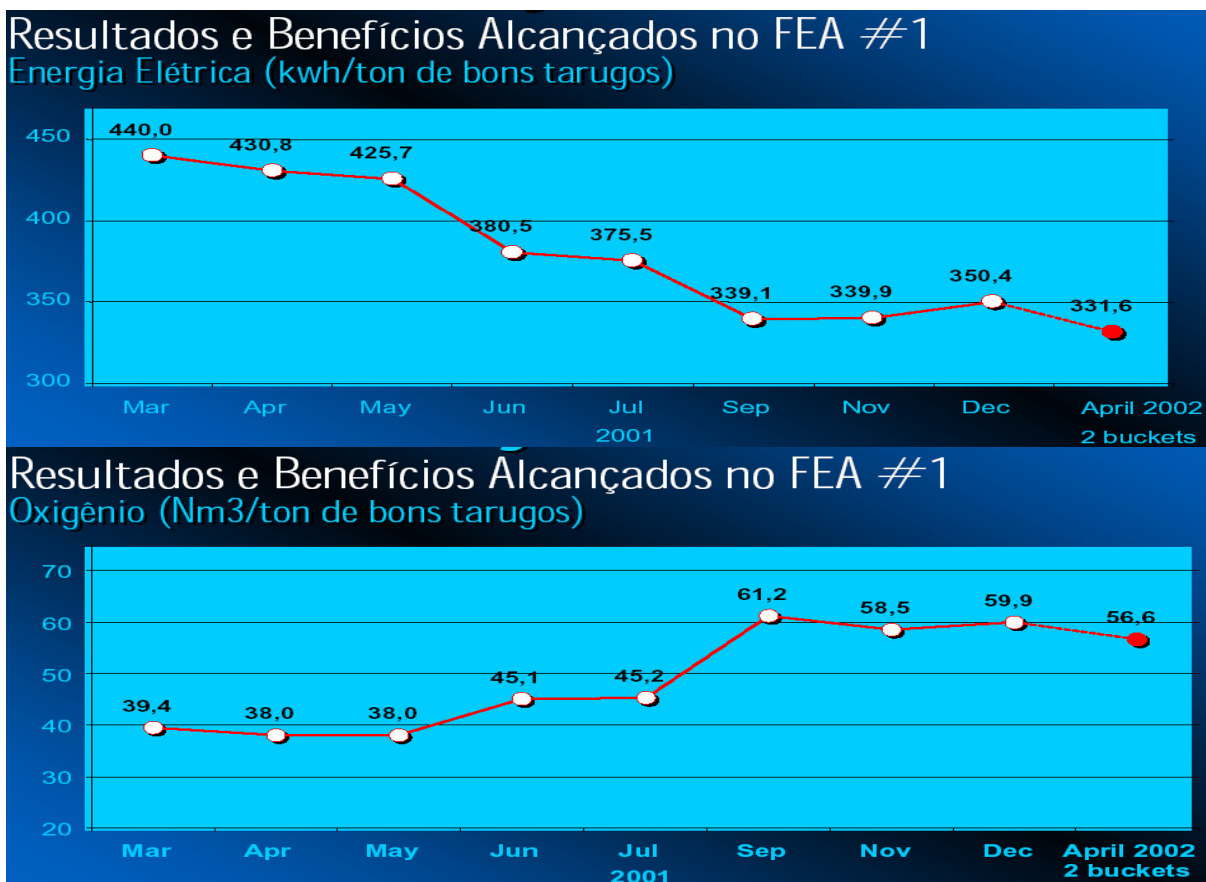


Figura 16 Resultados da introdução de queimadores em FEA [12] .

2.4.2. Adição de Carbono e Escória Espumante

Desde o início da operação dos fornos elétricos observou-se a vantagem da descarburagem na elaboração. Esta observação, na verdade, vem desde os fornos Siemens-Martin (Open-Hearth, BOH). A reação de descarburagem produz gás (CO, principalmente). A geração de gás tem importante efeito na agitação do banho. Esta agitação promove troca de calor, homogeneização de composição química, interação metal-escória (via agitação) e eliminação de gases dissolvidos. Desta forma, evita-se, em forno elétrico a arco, a elaboração de “corridas mortas” em que não se realiza descarburagem. Mais recentemente, a vantagem energética da oxidação do carbono e o efeito favorável da formação de CO para a operação com “escória espumante” foram observados, e a adição de carbono passou a se realizar, também, ao longo da corrida.

A adição de carbono e oxigênio durante a fusão da sucata é importante, principalmente, para [13]:

1. Obter uma fusão rápida e homogênea
2. Acertar o teor de carbono do banho antes do início do aquecimento (isto é, no fim da fusão- “melt down”)

O carbono pode ser adicionado de três modos principais:

1. Na carga (no cesto)
2. Através de lança de injeção (na porta ou lateral do forno)
3. Através de furo na abóbada

O rendimento do carbono (isto é, a fração do carbono adicionado que se incorpora ao banho) depende muito do modo como este é adicionado. A Figura 17 [13], por exemplo, mostra a diferença de comportamento entre o carbono adicionado no cesto de carga e o carbono injetado no forno através de furo na abóbada.

Observa-se a maior eficiência do carbono introduzido na carga, comparado com a injeção de carbono através de furo na abóbada. Esta tecnologia foi praticamente abandonada com o advento da escória espumante e injeção de carbono na escória.

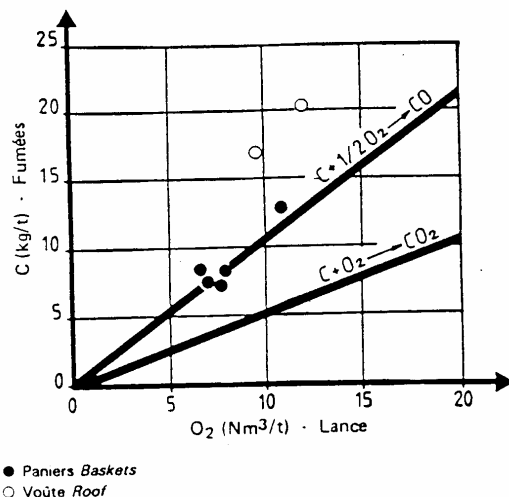


Figura 17 Relação entre o carbono oxidado e o oxigênio soprado, em função do modo de adição do carbono. O carbono adicionado no cesto de carga (●) é consumido praticamente de acordo com a estequiometria da reação $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$, indicando que a reação ocorre com o oxigênio injetado. Já o carbono introduzido pela abóbada (○) queima utilizando parcialmente, o oxigênio aspirado pelo forno ou já presente na carga.

2.4.2.1. Balanço de Carbono e Oxigênio

Em muitos casos um teor de 0,15% a 0,20% no fim da fusão é visado. O carbono adicionado ao forno se reparte entre os gases e o metal. A quantidade de carbono dissolvida na escória é sempre pequena. O carbono nos gases pode estar presente como CO ou, se ocorre pós-combustão, como CO₂.

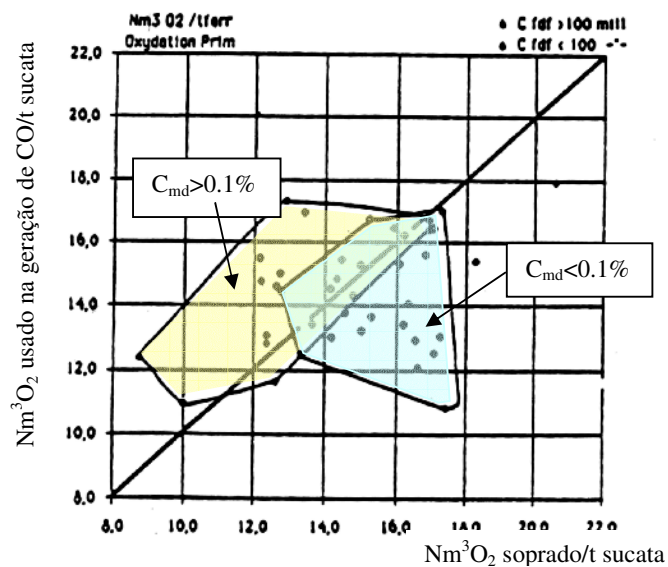


Figura 18 Utilização do oxigênio soprado em função do teor de carbono.

A Figura 18 mostra a utilização do oxigênio soprado em função do teor de carbono no fim da fusão (“melt down”). Quando o teor de C_{md} é baixo, mais oxigênio do que o utilizado para gerar CO é injetado. Este oxigênio é utilizado em pós-combustão e na oxidação do ferro. Quando C_{md} é alto, o ar participa da oxidação primária do carbono.

Este comportamento tem impacto sobre as perdas térmicas nos gases, como mostra a Figura 19:

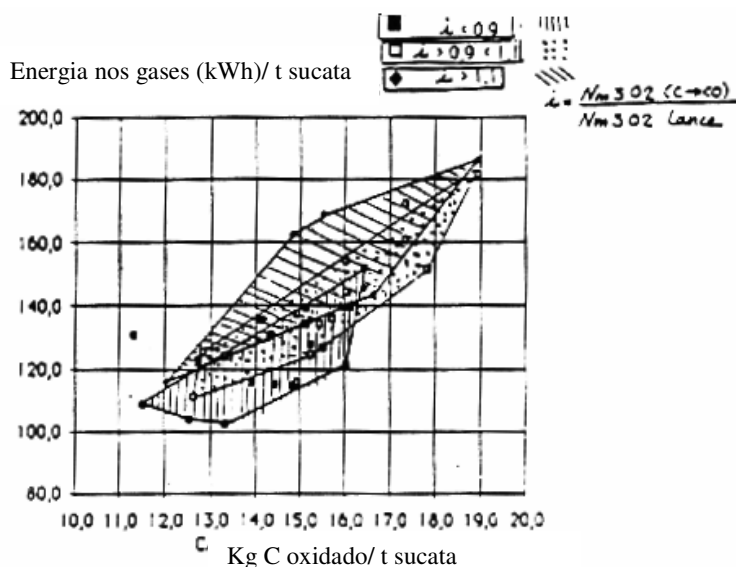


Figura 19 Perdas térmicas nos gases em função da quantidade de carbono oxidada.

Observa-se que quanto maior a quantidade de carbono oxidada, maior a perda de energia nos gases, como esperado. Entretanto, a relação entre estas variáveis depende ainda da participação do oxigênio soprado neste processo de oxidação. Esta participação é medida pelo parâmetro i , na Figura 19, que é a relação entre o oxigênio teórico para formar CO e o oxigênio efetivamente injetado. Quando $i = 1$ tem-se o sopro da quantidade estequiométrica de oxigênio para formar CO. Quando i é menor que 1, há excesso de oxigênio soprado.

Observa-se que, quando o oxigênio da lança excede o requerido para a formação de CO ($i < 0,9$, na Figura 19) ocorre o melhor comportamento do ponto de vista das perdas térmicas, devido a uma pós-combustão eficiente (isto é, queima de CO a CO_2). Entretanto, esta forma de operação é pouco vantajosa sob o ponto de vista de rendimento.

Por outro lado, quando o oxigênio do ar participa da oxidação do carbono ($i > 1,1$) há uma perda adicional de energia da ordem de 20kWh/t.

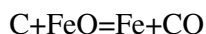
Assim, segundo o IRSID [13], na operação clássica do Forno Elétrico, o melhor compromisso operacional é atingido com $0,9 < i < 1,1$. Neste caso, deve-se ajustar o carbono carregado total (carga metálica + carvão ou coque) para uma relação 1 kg C/ Nm^3 soprado (É interessante notar que a relação estequiométrica para a reação $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ é de $1,07 \text{ kgC/ Nm}^3$ de oxigênio.)

De qualquer forma, o ar aspirado contribui para a oxidação do ferro com aproximadamente 10 a $15 \text{ Nm}^3/\text{t}$

2.4.3. Escória Espumante

A prática de escória espumante aumenta a eficiência elétrica do arco e protege as paredes do forno da irradiação direta, permitindo a operação com o arco mais longo.

A operação com escória espumante depende, principalmente, da reação entre carbono injetado e o óxido de ferro da escória:



Evidentemente, é preciso um balanço cuidadoso da operação para que:

- Não ocorra carburação indesejada do banho (através do acerto da posição da lança de injeção de carbono, principalmente)
- Não se tenha teores finais de FeO excessivos na escória, comprometendo o rendimento metálico do processo e produzindo aço excessivamente oxidado.

Destannes e colaboradores, no IRSID [13], propõe que, para tal, as condições da escória são menos importantes do que o balanço adequado entre o fluxo de oxigênio soprado e carbono soprado. Em um modelo simples, Destannes propõe, portanto, que o progresso das reações abaixo deve ser balanceado:



Assim, quando a injeção de carbono for tal que o consumo de FeO pela reação (1) ultrapasse sua geração pela reação (2a), a escória será reduzida. Por outro lado, quando o fornecimento de oxigênio for tal que resulte em geração de FeO superior a redução pelo carbono injetado, ocorre aumento do FeO da escória. Portanto, a razão entre o carbono injetado e oxigênio soprado é crítica para definir se ocorre redução ou oxidação da escória. Esta relação não é constante, entretanto, porque o rendimento de oxigênio na oxidação do carbono do banho (reação 2b) varia com o teor de

carbono do banho. Quando o carbono do banho diminui, a eficiência da descarburização pelo oxigênio injetado diminui, aumentando, portanto, a geração de FeO. O resultado é mostrado na Figura 20.

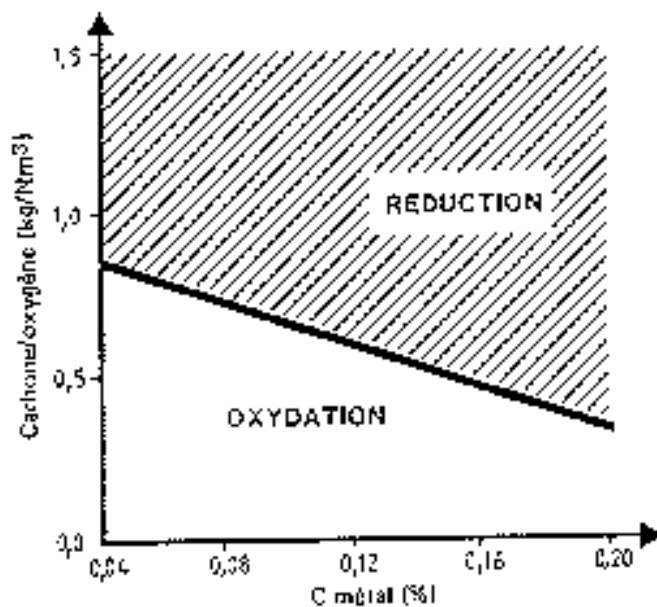


Figura 20 Condições para a ocorrência de oxidação (formação de escória espumante) e redução, em função da relação entre o carbono e o oxigênio injetados. A relação depende do teor de carbono do banho.

Quando esta razão foi observada em um forno de 85t foi possível controlar o teor de ferro na escória entre 10 e 20%, para teores de carbono acima de 0,03%.

. Além das características físico-químicas da escória, essenciais para garantir a formação de uma mistura poli-fásica estável Figura 21, por exemplo (embora a escória seja chamada espumante, a nomenclatura mais adequada seria “emulsão”, a semelhança da terminologia usada em conversores, considerando a presença de fases sólida, líquida e gasosa e a fração volumétrica de gás, que não atinge os valores “clássicos” para uma espuma) as condições termodinâmicas e cinéticas da ocorrência e manutenção de escória espumante tem sido estudadas por diversos autores.

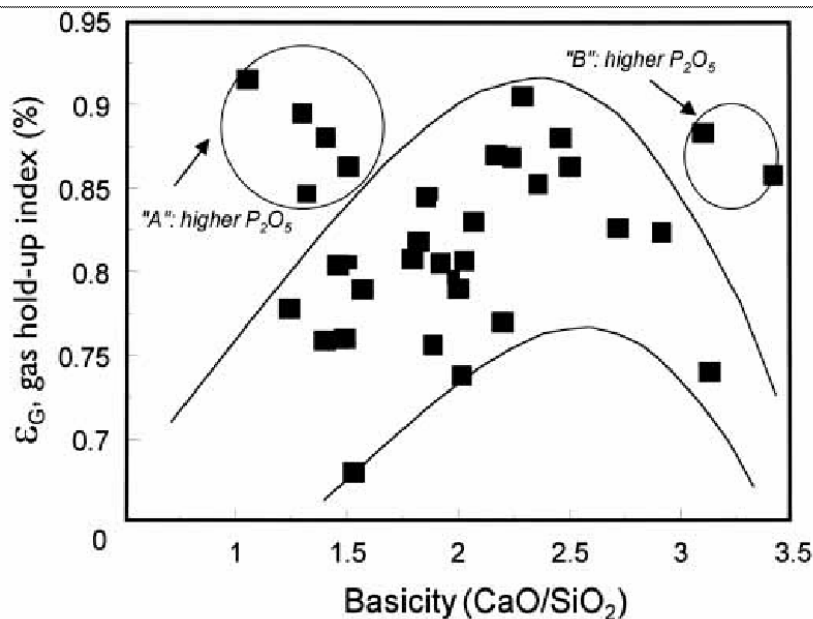


Figura 21 Efeito da basicidade (e do teor de P) da escória sobre o “hold-up” (fração volumétrica) de gás na escória. [14]

A Figura 22 apresenta, esquematicamente, o mecanismo de reação proposto para a formação da escória espumante. Embora alguns autores proponham a reação entre FeO e CO, formando CO₂ como a principal reação entre o material injetado e a escória, é mais adequado considerar que a reação global que descreve o processo é a reação do FeO com o C, embora a reação com o CO possa ser um passo intermediário relevante. A injeção de oxigênio na escória pode ter um resultado favorável no sentido de aumentar a formação de CO₂ através de “pós-combustão”.

Do ponto de vista termodinâmico, Ozawa e colaboradores [7] mostraram que o equilíbrio FeO x C controla a ocorrência (ou não) de condições favoráveis para a formação de escória espumante, como mostra . Naturalmente, a atividade do FeO na escória terá um papel importante neste equilíbrio.

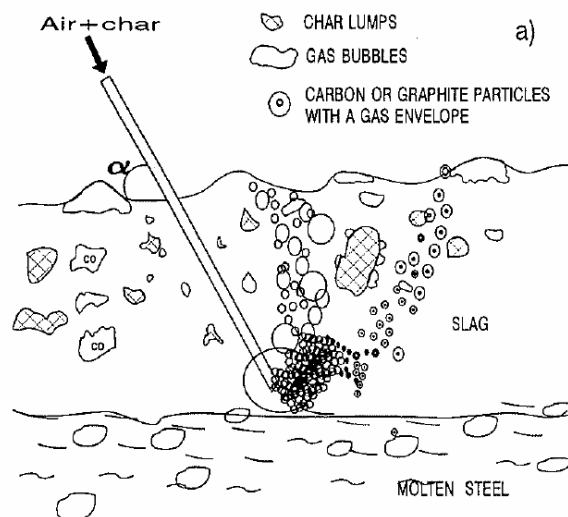


Figura 22 Formação de escória espumante através da injeção de material rico em carbono em escória oxidada [15]

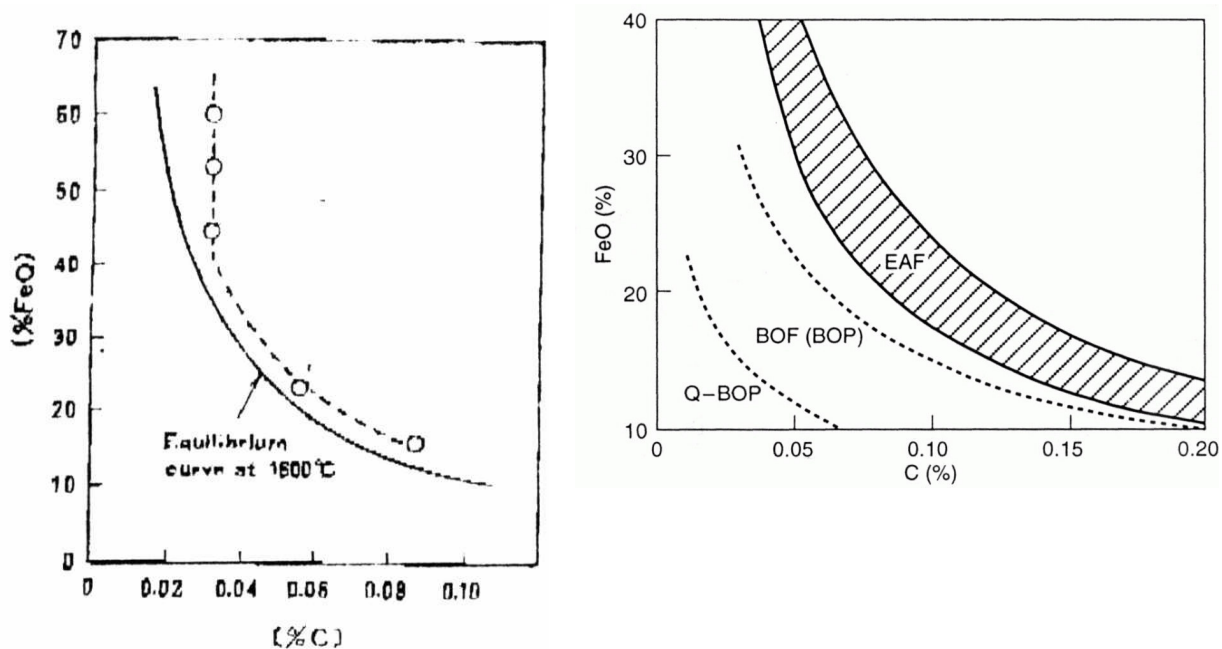


Figura 23 Relação entre (%FeO) e %C (no aço) obtidas nos testes de injeção de Ozawa [7] e correlação (%FeO) e %C no fim de corridas em FEA [16]

Sano e colaboradores estudaram a cinética da reação grafite/escória, observando o efeito acelerador da formação da espuma sobre a cinética de transporte, como mostra a Figura 24.

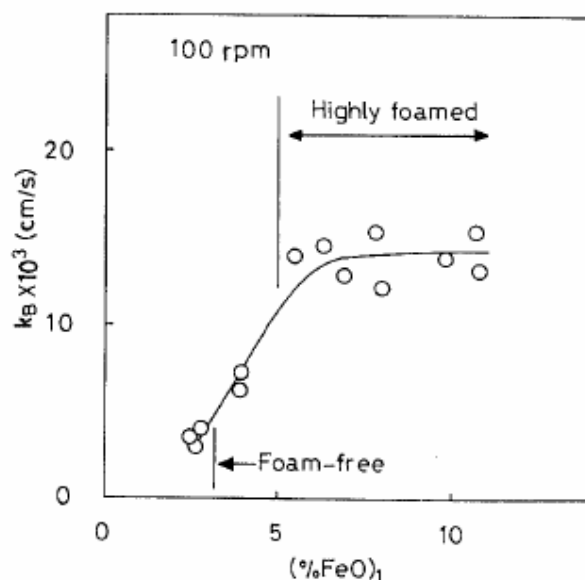


Figura 24 Coeficiente aparente de transporte de massa para reação entre grafite e FeO da escória, medido por Sano e colaboradores [17]. A formação de espuma acelera a cinética de transporte de massa e a reação global.

2.4.4. Descarburação e desfosforação

Na elaboração clássica, terminada a fusão, normalmente se deseja que o teor de carbono do aço esteja acima da faixa final para que, com a evolução de CO decorrente da oxidação do carbono pelo sopro de oxigênio ($C+O=CO$), ocorra agitação (e conseqüente homogeneização de composição química e temperatura) e eliminação de gases dissolvidos. Além disso, como as ferro-ligas de alto teor carbono são, em geral, mais baratas que as de baixo carbono, é conveniente oxidar-se o carbono abaixo da composição desejada do aço, de modo a se poder introduzir os elementos de liga sob a forma de ligas de alto teor carbono. Neste estágio da corrida ocorre também a desfosforação.

Embora, em princípio, o fósforo possa ser absorvido por escórias de aciaria tanto em condições redutoras como em condições oxidantes (isto é, o fósforo ocorre em escórias como íon P^{3-} ou PO_4^{3-} , dependendo da temperatura e do potencial de oxigênio do sistema, como mostra a Figura 25), a absorção em condições oxidantes é muito mais viável³.

³ a desfosforação em condições redutoras somente é usada em casos muito especiais, devido ao elevado custo de desoxidação associado e a necessidade de uso de Ca ou Ba metálicos, como será discutido adiante

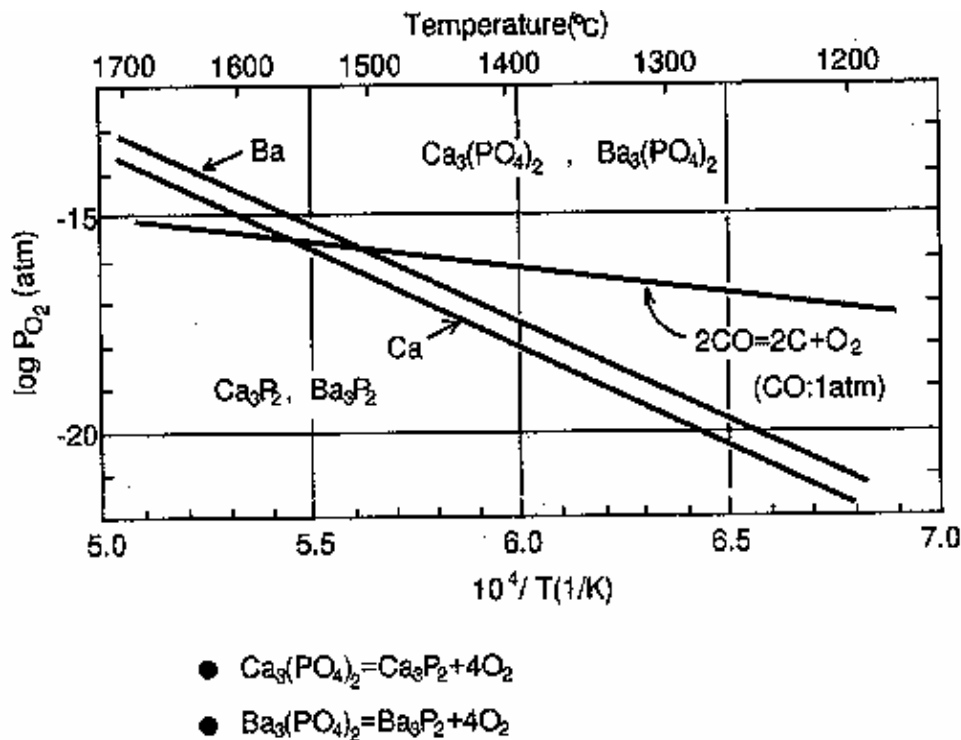
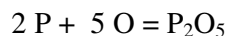


Figura 25 Estabilidade de fosfetos e fosfatos em função da temperatura e pressão de oxigênio [18]
A linha do equilíbrio C/CO é o limite do mais baixo potencial de oxigênio usualmente encontrado em processos de refino de aços comuns.

Assim, a desfosforação se processa usualmente através da reação de oxidação do fósforo a fosfato:

É comum representar a desfosforação como:

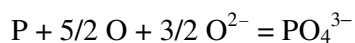


É fácil verificar que a atividade do P₂O₅ tem que ser extremamente baixa para que esta reação seja viável termodinamicamente. Além disto, como este óxido não é a espécie presente na escória, esta representação não é a mais correta.

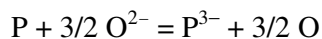
Outra representação muito comum para o processo de desfosforação é:



Com a aceitação cada vez maior de que as escórias de siderurgia são compostas de íons, a descrição mais comumente aceita para o processo de desfosforação em meio oxidante é:



No caso da desfosforação em meio redutor, a reação aplicável é:



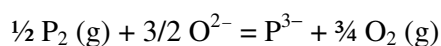
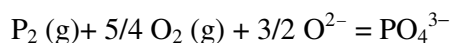
O processo de desfosforação em meio redutor vem se tornando importante na elaboração de aços inoxidáveis e de alto manganês, em que é necessário remover fósforo sem produzir condições

que conduzam a oxidação destes elementos. Nos processos de refusão sob escória eletrocondutora (Electroslag Remelting, ESR) escórias Ca-CaF₂ tem sido avaliadas com este fim. A limitação do processo é principalmente ambiental devido a geração de PH₃ (tóxico) quando a escória é exposta a umidade.

É evidente que o equilíbrio desta reação depende de características da escória (comportamento dos ion O²⁻ e PO₄³⁻ na escória) e do grau de oxidação do metal.

Estas mesmas equações podem ser expressas em função do equilíbrio escória-gás (ao invés de escória-metal). A vantagem deste procedimento é a facilidade relativa de controle da composição do gás.

Assim, as reações do fósforo podem ser expressas como:



A Figura 26 mostra o efeito do potencial de oxigênio sobre o fósforo dissolvido em uma escória pré-definida. É evidente que não é possível caracterizar o comportamento da escória se não for fixada a pressão de oxigênio (ou o grau de oxidação do aço).

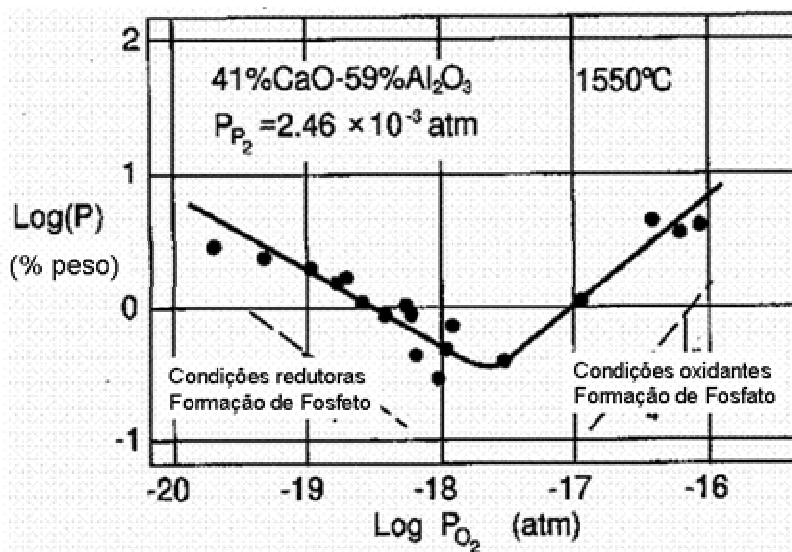
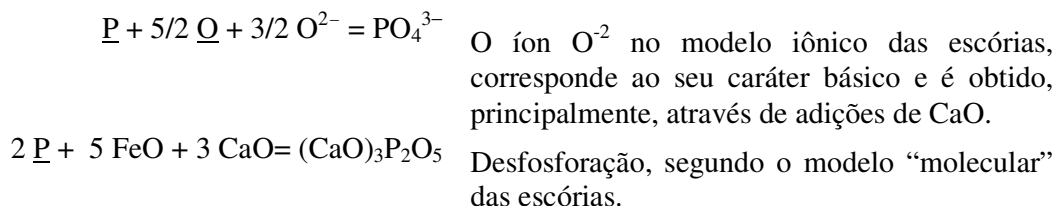


Figura 26 A quantidade de fósforo absorvida por escórias básicas depende do nível de oxidação. A desfosforação em condições oxidantes, formando fosfato, é a opção mais viável, pois a desfosforação com formação de fosfetos exige desoxidação extremamente rigorosa. O gráfico mostra o teor de P em uma escória CaO-Al₂O₃ em função da pressão parcial de oxigênio. [18]

Em resumo, a desfosforação em meio oxidante pode ser descrita por:



As condições ideais para o progresso da desfosforação em meio oxidante são, portanto:

- (1) Baixa temperatura ($\cong 1540^\circ\text{C}$) pois a oxidação do fósforo é exotérmica.
- (2) Alta basicidade da escória (alto O^{2-} ou alto CaO) e escória com elevada capacidade de dissolver o íon PO_4^{3-} (ou “ P_2O_5 ”, formando $(\text{CaO})_3(\text{P}_2\text{O}_5)$).
- (3) Alto nível de oxidação do aço (alto O ou FeO).

Em termos práticos, obtém-se estas condições pela adição de cal e fornecimento de oxigênio⁴.

Alterando-se as condições termodinâmicas que viabilizam a desfosforação, a reação de desfosforação pode se inverter, resultando em “reversão” do fósforo para o aço. Assim, é importante que a escória que contém o fósforo removido do aço não esteja presente quando a temperatura for aumentada ou o aço desoxidado: caso contrário, haverá retorno de fósforo para aço.

Como a desfosforação ocorre em condições oxidantes e a temperaturas relativamente baixas no processo, é comum que toda a desfosforação seja realizada simultaneamente com o fim da fusão e descarburagem no forno elétrico, quando existem condições oxidantes associadas à escória espumante. Durante o vazamento, e a escória de desfosforação é removida (ou, mais comumente, retida no interior do forno), e é iniciada a desoxidação do aço antes ou durante a transferência para a panela, permitindo que uma nova escória seja formada para as atividades de refino subsequentes.

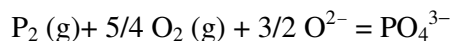
2.4.4.1. Características da Escória para Desfosforação

Capacidade de Fosfato

⁴ No passado, adições de minério de ferro à escória (ao invés do sopro de oxigênio) viabilizavam a de-P de aços de teor de carbono relativamente alto (como AISI 52100, por exemplo) sem que fosse necessária uma descarburagem excessiva.

Para que seja possível expressar uma característica fixa da escória, é necessário isolar as propriedades que dependem da escória daquelas que dependem do gás e/ou do metal.

Assim, para a reação em meio oxidante:



A constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{\gamma_{PO_4^{3-}} (\% PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/2} a_{O^{2-}}^{3/2}}$$

reordenando de modo a separar todos os termos que dependem da escória, apenas, pode-se definir a capacidade de fosfato da escória como:

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\% PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/2}} = \frac{K a_{O^{2-}}^{3/2}}{\gamma_{PO_4^{3-}}}$$

Assim, escórias com maior capacidade de fosfato terão, para o mesmo grau de oxidação do aço maiores valores para a relação:

$$R = \frac{(\% PO_4^{3-})}{P_{O_2}^{5/2}} = k_1 \frac{\% P_{esc'oria}}{\% P_{metal}}$$

A Figura 27 mostra valores de capacidade de fosfato para diferentes escórias:

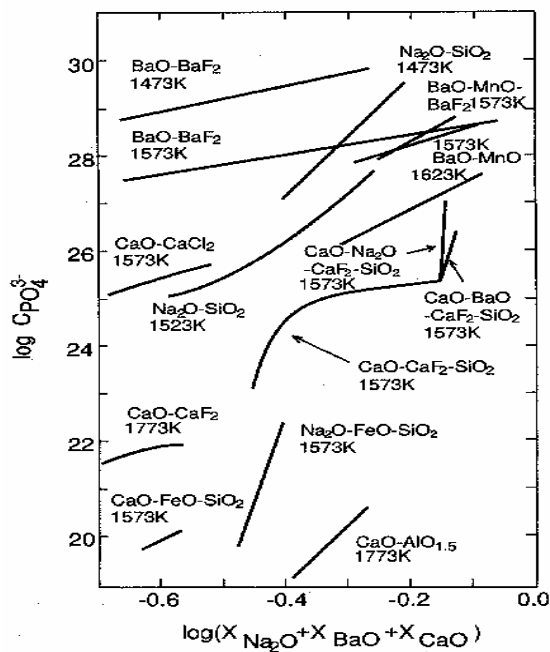


Figura 27 Capacidade de fosfato de diversas escórias [18]

Razão de Distribuição de Fósforo

A razão entre o teor de fósforo na escória e o teor de fósforo no aço é freqüentemente empregada como uma medida da eficiência da desfosforação. Entretanto, como visto acima, esta razão somente pode ser comparada se o nível de oxidação do metal for o mesmo, o que nem sempre é verdade quando se compara práticas de diferentes usinas ou mesmo várias corridas ao longo de uma campanha.

A Figura 28 mostra a razão de distribuição para diversas corridas em conversor LD no fim do sopro. A elevada dispersão dos dados pode estar associada a variações no grau de oxidação final das corridas.

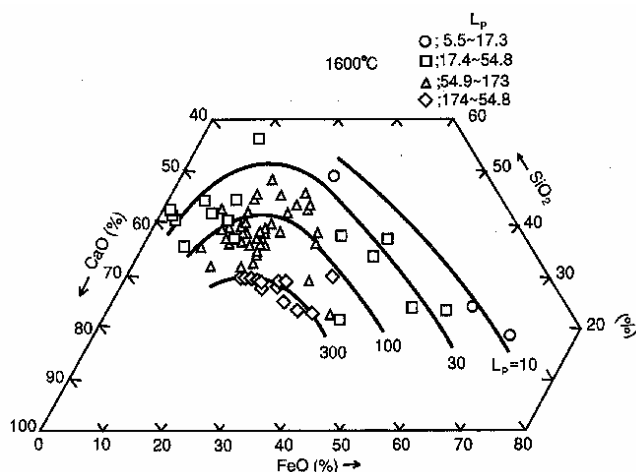


Figura 28 Razão de distribuição de fósforo (%P escória/%P aço) no fim do sopro em LD [18]

Fórmulas Empíricas

Diversos autores buscaram obter correlações empíricas ou semi-empíricas entre a razão de partição de fósforo e variáveis de processo relevantes para aciaria.

É evidente que qualquer relação empírica deve levar em conta:

a) a temperatura, pois a estabilidade dos óxidos formados (fosfato) decresce com o aumento da temperatura (vide diagrama de Ellingham).

b) Alguma medida da atividade de O^{2-} , seja algum índice de basicidade ou o teor de CaO.

c) O grau de oxidação do aço, medido diretamente através do potencial de oxigênio dissolvido ou através do teor de FeO na escória, supondo que exista equilíbrio entre metal e escória (o que nem sempre é verdadeiro em conversor!)

A fórmula mais conhecida é a de Healy, que propôs, para escórias no sistema CaO-FeO-SiO₂ com as quantidades “usuais” de MgO, MnO e Al₂O₃ encontradas em conversores, a seguinte relação:

$$\log \frac{(\% P_{escoria})}{\% P_{metal}} = \frac{22350}{T} - 16,0 + 2,5 \log \% Fe_l + 0,08 \times \% CaO \pm 0,4$$

Esta relação, em que pese o emprego de base termodinâmica e de teoria iônica de escórias, foi ajustada empiricamente por Healy. Para os resultados apresentados por este autor, a fórmula tende a superestimar a partição de escória. Se for empregada diretamente para a previsão do teor de CaO a empregar em conversor ou no FEA, um fator de ajuste que leve em conta este fato deve ser introduzido.

Turkdogan observou que a correlação entre a capacidade de fosfato e a basicidade é limitada. Entretanto, expressando uma capacidade de fosfato adaptada como:

$$k_{SO} = \frac{(\% P)_{escoria}}{\% P \% O^{2,5}}$$

foi observada uma boa correlação com o parâmetro $BO = \% CaO + \% CaF_2 + 0,3 \times \% MgO$, como mostra a Figura 29. É interessante observar o efeito limitado do MgO na desfosforação quando comparado a CaO.

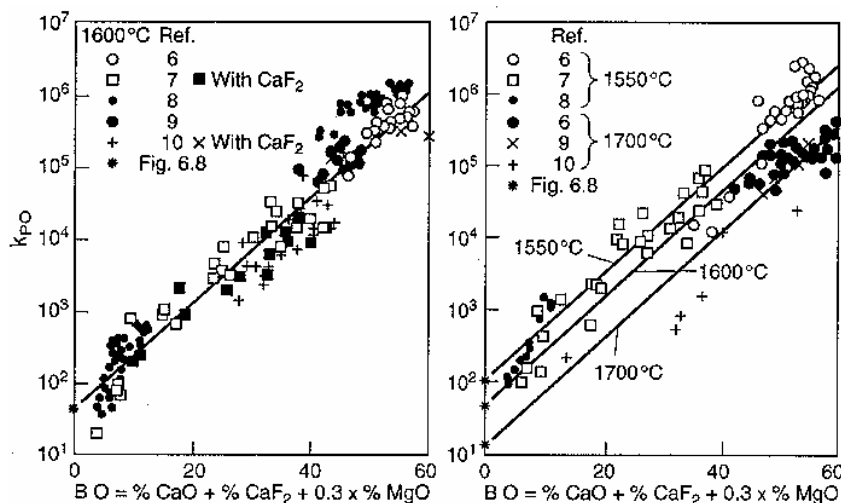


Figura 29 Razão de partição de fósforo em conversor, em função da basicidade ótica modificada.

2.4.5. Desoxidação e Dessulfuração

Há algumas décadas as operações de desoxidação e desulfuração eram realizadas e completadas no próprio forno elétrico. Hoje, exceto em situações muito especiais, estas atividades foram transferidas, em grande parte, para os processos de refino secundários (metalurgia de panela).

Retirada a escória de desfosforação é necessário desoxidar o aço, acertar sua composição química (especialmente com respeito aos elementos de liga), dessulfurar, se necessário e aquecer a corrida até a faixa de temperatura especificada para o lingotamento. Estas atividades podem ser realizadas fora do forno elétrico, liberando-o para nova fusão.

2.4.5.1. Desoxidação

Embora o oxigênio tenha elevada solubilidade no aço líquido, sua solubilidade no aço sólido é muito baixa, como mostra a Figura 30. Se não for removido através da desoxidação, o oxigênio que não pode ser mantido em solução quando o aço solidifica formará FeO, que tem baixo ponto de fusão e compromete a conformação a quente do aço ou, caso exista carbono, formará CO, resultando na evolução de bolhas durante a solidificação.

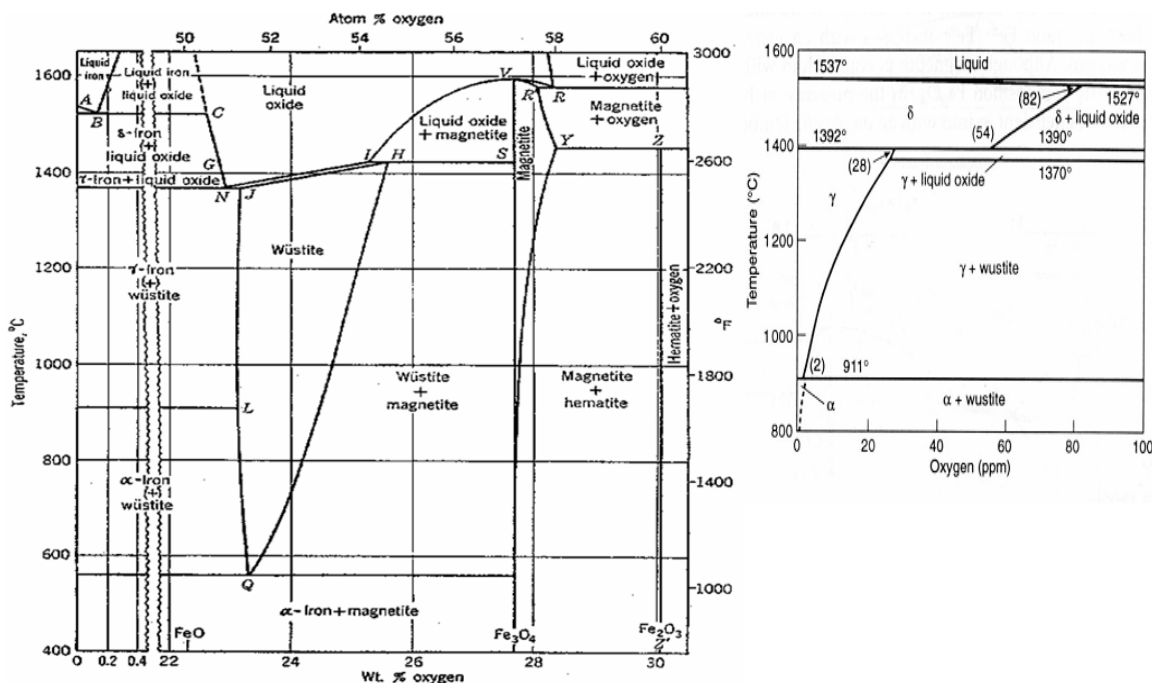


Figura 30 Diagrama de equilíbrio Fe-O, com duas escalas de composição química. A Figura da esquerda mostra os três óxidos de Ferro e o campo de solubilidade do oxigênio no aço líquido. A Figura da direita expande a região de baixas concentrações de oxigênio, mostrando a baixa solubilidade do oxigênio no Ferro sólido.

A desoxidação é normalmente realizada através da adição de elementos com maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro. Os desoxidantes mais comuns são Al, Si e Mn (Figura 31). A grande maioria dos aços comerciais é desoxidada por alumínio. A vantagem do emprego de um forte desoxidante, capaz de auxiliar no controle de grão austenítico e na remoção de nitrogênio de solução, a custos razoáveis, tornou a desoxidação por alumínio uma opção quase universal. O resultado da desoxidação é a redução do teor de oxigênio em solução no aço e a formação de partículas de óxido rico no desoxidante empregado (Al_2O_3 , SiO_2 , etc.). É necessário tomar medidas para que estas partículas (sólidas ou líquidas) deixem o aço. Caso contrário estarão presentes no produto final como inclusões não-metálicas, que influenciam as propriedades e o desempenho do aço. Embora a densidade das inclusões seja menor que a do aço, não é suficiente esperar que flutuem: devido a suas pequenas dimensões, tempos muito longos podem ser necessários para a flutuação ou “flotação” das inclusões. Agitação controlada e escórias capazes de absorver as inclusões precisam ser empregadas durante um período de tempo (quando realizado em panela, esta operação por vezes é chamado de rinsagem) cuja duração depende da qualidade desejada do aço.

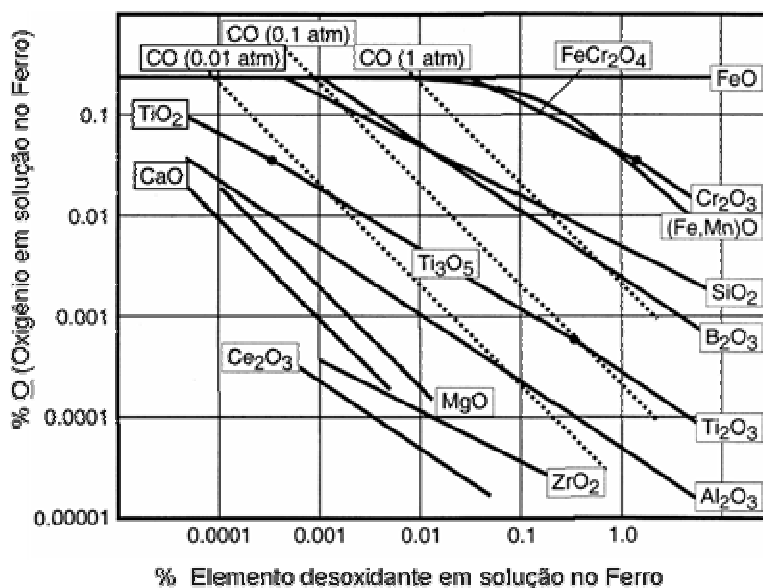


Figura 31 Teor de oxigênio e do elemento desoxidante dissolvidos no aço em equilíbrio com o óxido puro indicado, a 1600 °C. Para garantir o teor de oxigênio em solução desejado no aço, é necessário que uma desoxidante seja adicionado em quantidade suficiente para (a) combinar, formando óxido, com a quantidade de oxigênio que se deseja remover do aço ($\underline{Q}$ antes da desoxidação - $\underline{Q}$ final desejado) e (b) manter o equilíbrio com o teor de $\underline{Q}$ final desejado e o óxido.

A quantidade de desoxidante a adicionar depende do nível de oxidação no início da desoxidação e do nível de oxigênio final desejado. O nível de oxidação pode ser estimado através do

equilíbrio aparente ao fim da corrida, mostrado, por exemplo, na Figura 23. A quantidade total de alumínio necessário, por exemplo, é obtida como a soma da parcela que forma alumina e a quantidade que fica em solução no aço, como indicado na Figura 32.

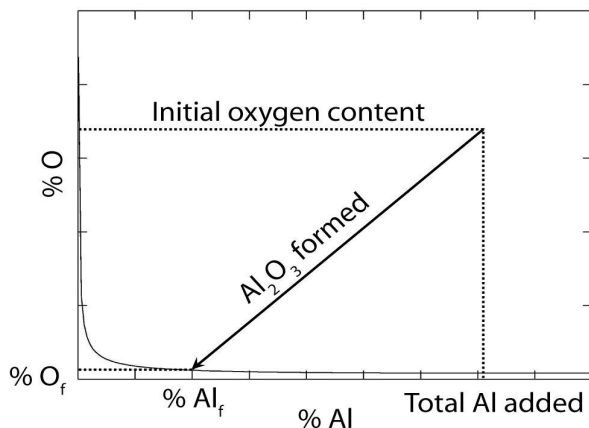


Figura 32 Representação esquemática do processo de desoxidação por Al. A quantidade de alumínio a adicionar depende da concentração inicial de oxigênio no aço e do teor final de oxigênio desejado.

2.4.5.2. Dessulfuração

A Figura 33 mostra a capacidade de dessulfurar de escórias básicas, em função da condição de oxidação do sistema. É evidente que a dessulfuração é mais eficiente em condições redutoras, como as que existem no gusa ou no aço bem desoxidado.

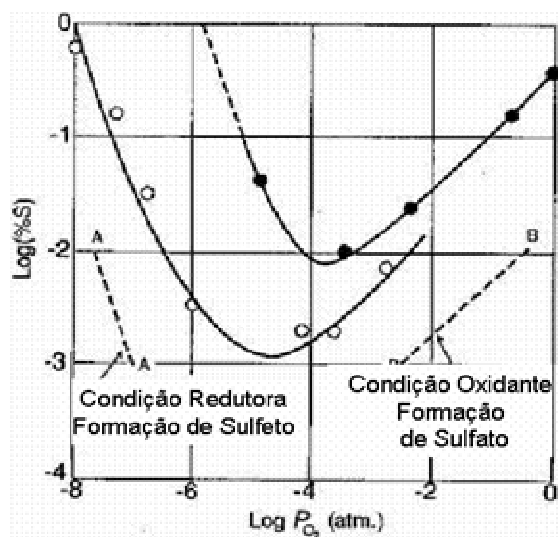
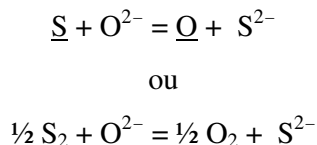


Figura 33 Teor de enxofre transferido para escória em função do nível de oxidação. O nível de oxidação necessário para transferir enxofre eficientemente como sulfato (condições oxidantes) é excessivo para a presença de ferro metálico (ocorreria óxido de ferro) (Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, $P_{SO_2}=6-8\%$. Pontos pretos: CaO-FeO-SiO₂ 1773K $P_{SO_2}=2\%$) [18]

Por isto, a dessulfuração em conversores é pouca ou inexistente. A dessulfuração em condições redutoras é expressa por:



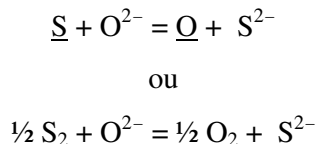
Além do efeito favorável das condições redutoras, o aumento do teor de carbono aumenta a tendência do enxofre a reagir (atividade), o que também favorece a desulfuração. [2] Assim, no caso de usinas integradas, tem sido amplamente empregado o tratamento do gusa para a desulfuração. Estes tratamentos empregam, por exemplo carbonato de sódio, carbureto de cálcio ou misturas de magnésio e coque e podem ser realizados no carro torpedo, que conduz o gusa líquido do alto-forno à aciaria ou em panela, na aciaria, antes da carga do gusa no conversor.

As condições para uma boa dessulfuração serão, portanto:

- (1)escoria de alta basicidade (alto CaO ou O^{2-})
- (2)Aço desoxidado (baixo FeO ou $\underline{Q}$)
- (3)Temperaturas mais elevadas ($\geq 1620^\circ\text{C}$)

No forno ou na panela, a desoxidação e desulfuração se passam, então, pela adição de desoxidantes (Al, Fe-Si etc.) e nova escória, aquecendo-se o aço para a temperatura de dessulfuração. Caso os limites de enxofre na especificação sejam extremamente baixos (0.010% máximo, por exemplo) pode ser necessário retirar a escória quando esta estiver saturada com enxofre e formar nova escória.

A reação mais importante, portanto, é a desulfuração em meio redutor, que pode ser expressa por:



Conhecida a constante de equilíbrio desta equação, a capacidade de sulfeto da escória (em condições redutoras) pode então ser expressa por:

$$K = \frac{a_{S^{2-}} p_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}} p_{S_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{S^{2-}} (\%S)_{escoria} p_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}} p_{S_2}^{1/2}}$$

$$C_{S^{2-}} = \frac{K a_{O^{2-}}}{\gamma_{S^{2-}}} = (\%S)_{escoria} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{1/2}$$

As Figuras a seguir apresentam valores medidos de capacidade de sulfeto para alguns sistemas de escórias de interesse para siderurgia.

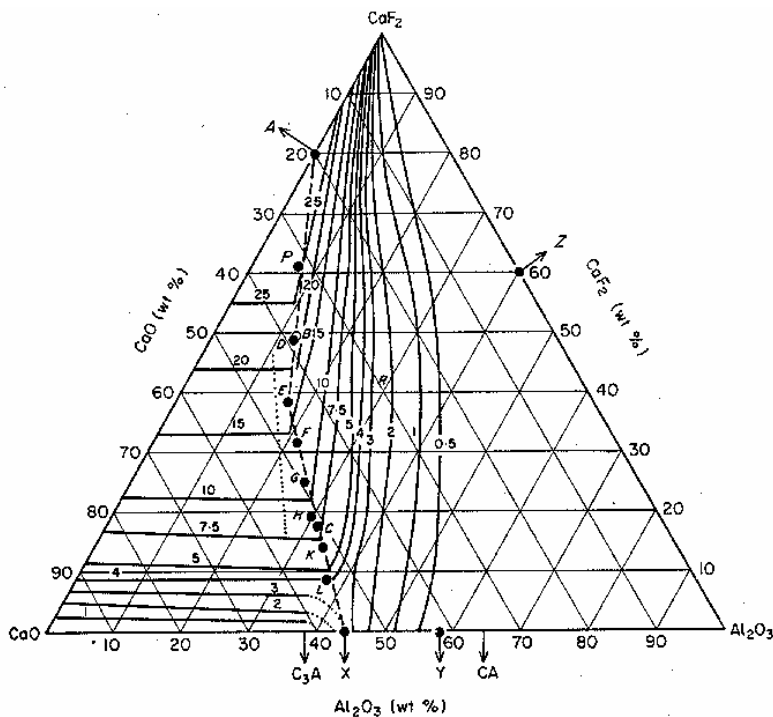


Figura 34 Capacidade de sulfeto (10^3) a 1500°C em escórias $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]

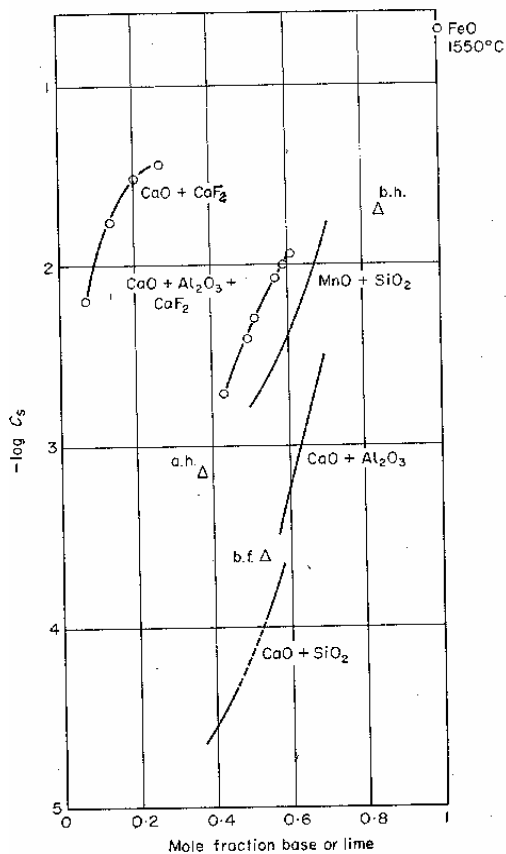


Figura 35 Capacidades de sulfeto a 1650 °C para vários sistemas [20]

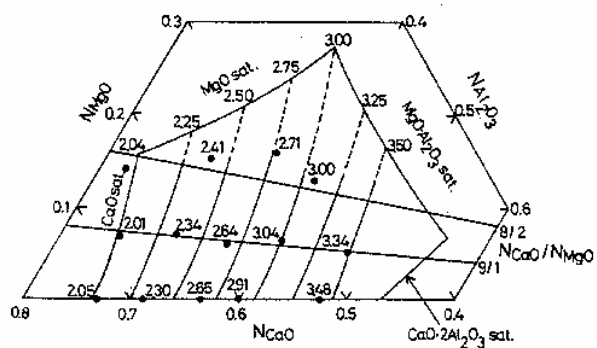


Figura 36 Curvas de isocapacidade de sulfeto para escórias $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ a 1600 °C. Valores numéricos são $-\log C_s$. [21]

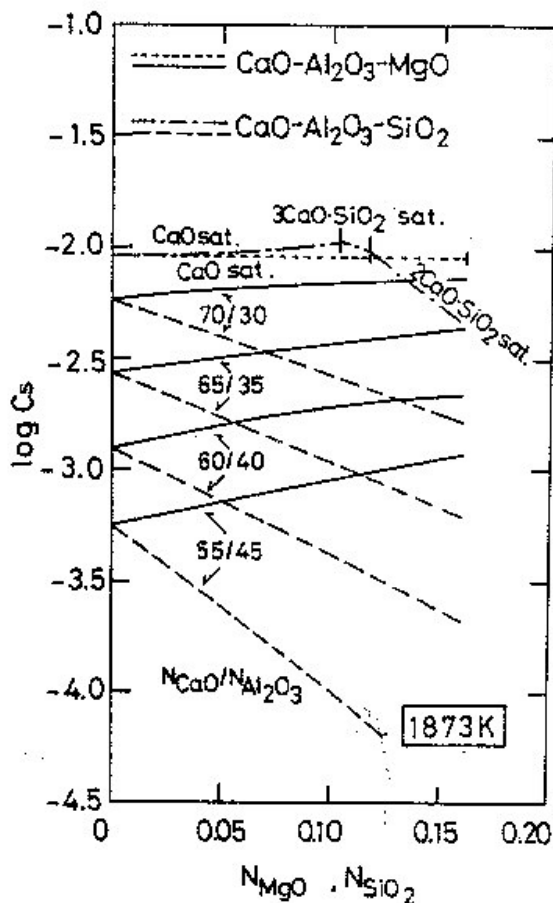


Figura 37 (a) Efeito da adição de SiO_2 ou MgO sobre a capacidade de sulfeto para escórias $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ a 1600°C . [21].

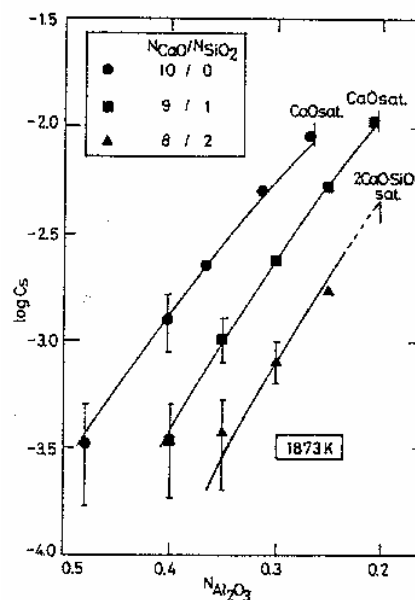


Figura 37 (b) Capacidade de sulfeto para escórias $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a 1600°C , [21]

Razão de Partição

Da mesma forma que discutido para o fósforo, a razão de partição $L_s = (\%S)_{\text{esc}} / \%S$ só tem significado se o potencial de oxigênio for conhecido. Assim, não é conveniente tabelar valores de L_s . Entretanto, na prática diária, estes valores são úteis.

Uma alternativa interessante no caso de escórias complexas em que dados de C_s são de difícil obtenção é o cálculo empregando programas de termodinâmica computacional. É evidente que nestes casos tanto C_s como L_s podem ser calculados, dependendo da aplicação desejada.

As Figuras abaixo apresentam exemplos de cálculos de equilíbrio metal-escória envolvendo enxofre, utilizando o programa Thermocalc, e o banco de dados do IRSID.

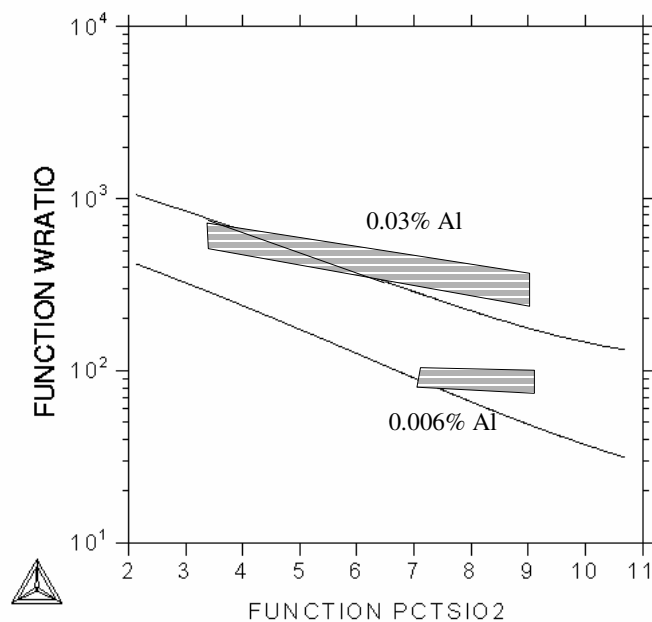


Figura 38 Razão $(\%S)/\%S$ calculada para escórias $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ com 40% Al_2O_3 , em função do teor de SiO_2 da escória. O aço contém 0.03 ou 0.006% Al a 1600°C. Dados experimentais de Turkdogan 1997.

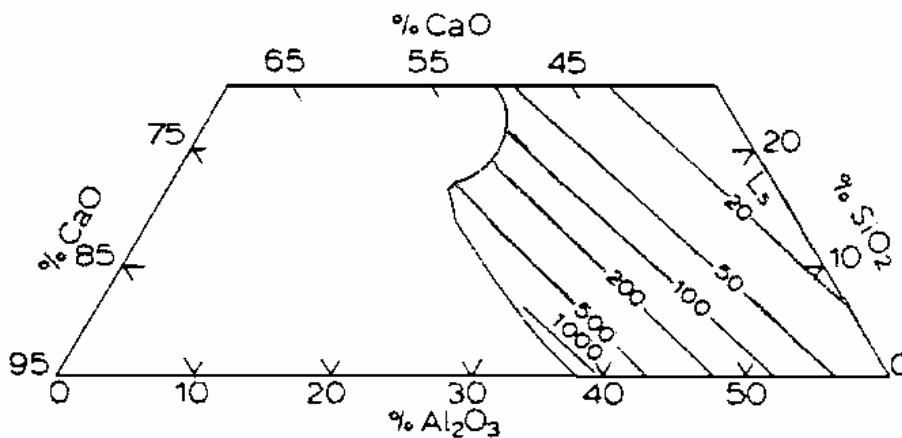


Figura 39 Valores de Ls a 1600 °C para escórias $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Aços com 0.04% Al. [22]

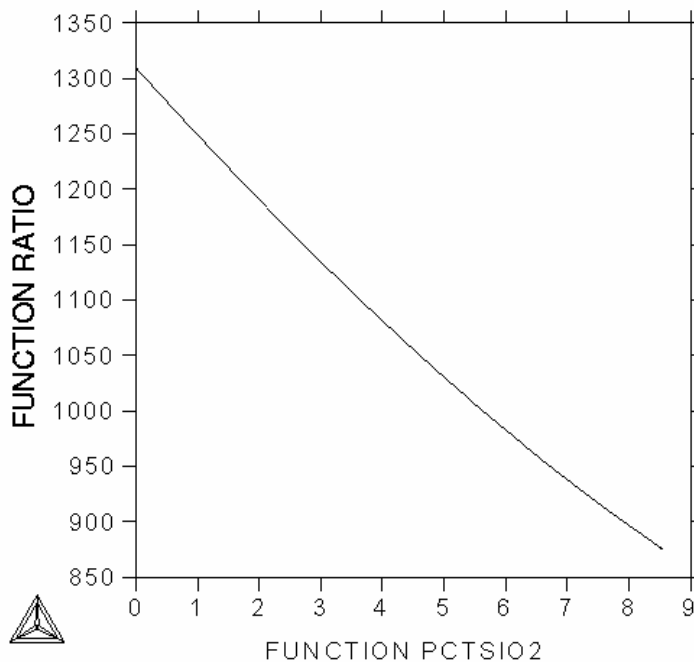


Figura 40 Razão $(\%S)/\%S$ calculada para escórias $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com 57% CaO, em função do teor de SiO_2 na escória. Aço com 0.04%Al a 1600°C

Relações Empíricas

Como no caso da desfosforação, não é possível obter uma relação $(\%S)_{\text{escória}}/\%S$ para cada escória, pois esta razão de partição é função do nível de oxidação do banho. Turkdogan propõe um indicador para a capacidade de sulfeto como:

$$k_{SO} = \frac{(\%S)_{\text{escória}}}{\%S} \%O$$

A figura abaixo apresenta uma relação proposta por Turkdogan entre k e a concentração de óxidos ácidos na escória ($\% \text{SiO}_2 + 0,84 \% \text{P}_2\text{O}_5$).

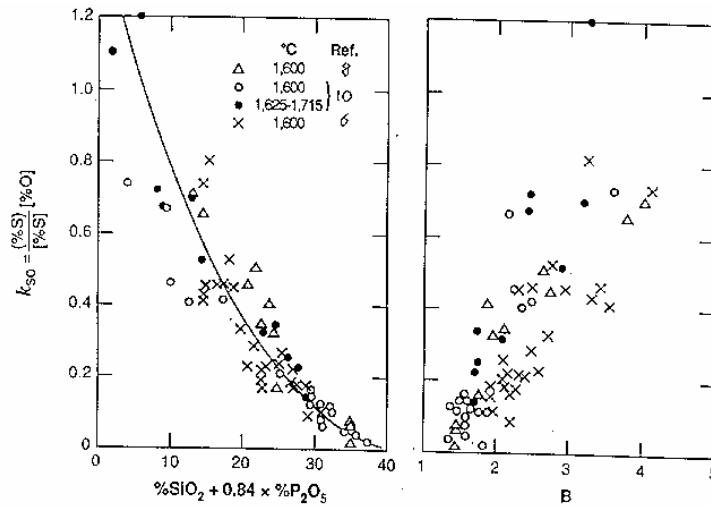


Figura 41 Capacidade de enxofre para várias escórias em função da basicidade e do teor de óxidos ácidos [16]

A basicidade ótica apresenta correlação razoável com a capacidade de sulfeto para ampla gama de escórias como pode ser observado da Figura abaixo:

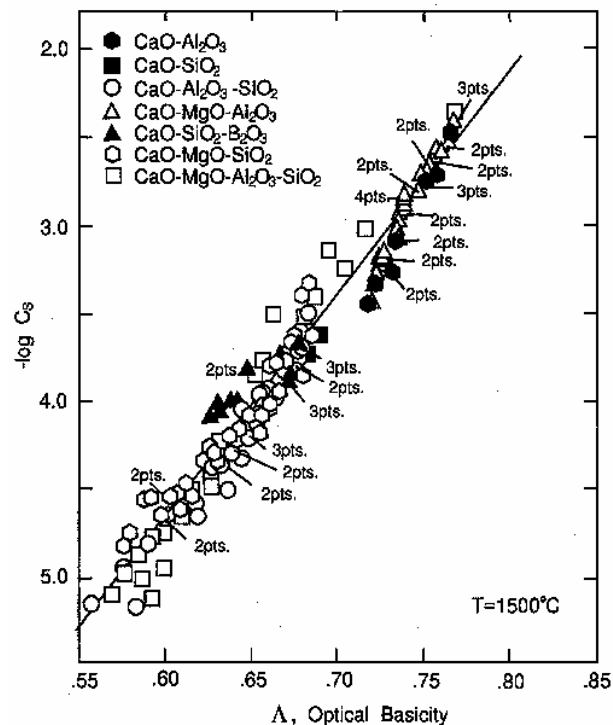


Figura 42 Correlação entre capacidade de sulfeto e basicidade ótica a 1500°C [18]

Gaye e colaboradores (1987) apresentaram uma expressão empírica derivada destas observações e incluindo o efeito da temperatura. De forma semelhante a relação empírica de Turkdogan (1997) foi proposta uma capacidade de sulfeto:

$$C_s' = k_{so} = \frac{(\% S)_{escoria}}{f_s \% \underline{S}} \% \underline{O}$$

que pode ser aproximada por:

$$\log C_s' = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82$$

$$B = 5,62 \times \% CaO + 4,15 \times \% MgO - 1,15 \times \% SiO_2 + 1,46 \times \% Al_2O_3$$

$$A = \% CaO + 1,39 \times \% MgO + 1,87 \times \% SiO_2 + 1,65 \times \% Al_2O_3$$

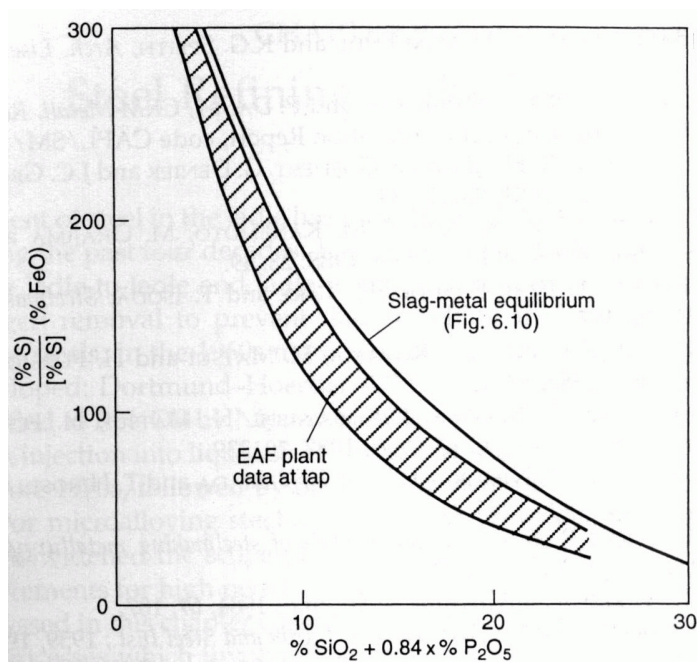


Figura 43 Partição aparente do enxofre em forno elétrico, comparado com valores calculados pelo equilíbrio metal-escória. [16]

O processamento em condições redutoras favorece, entretanto, a absorção de gases (hidrogênio e nitrogênio) pelo aço líquido, de forma que, para produção de aços de qualidade, pode se torna necessária a desgaseificação posterior em função das dimensões e especificações dos produtos.

1. Costa e Silva, A. and P.R. Mei, *Aços e Ligas Especiais*. 3 ed. 2006, São Paulo: Blucher.
2. Costa e Silva, A., *Termodinâmica Aplicada a Aciaria*. 1998, Volta Redonda, RJ: www.equilibrium.trix.net.
3. Costa e Silva, A., *Refino dos aços- avanços e perspectivas*, in *Aços: perspectivas para os próximos 10 anos*, I. Bott, Editor. 2002, RECOPE: Rio de Janeiro. p. 55-68.
4. Birat, J.P., *A future study analysis of the technological evolution of the EAF by 2010*. Revue de Metallurgie, 2000(Novembre): p. 1347.
5. Neuschütz, D., *State and trends of the electric arc furnace technology*. High temperature materials processes, 2000. **4**: p. 127-138.
6. AISI, *Steel Technology Roadmap*. 1995, American Iron and Steel Institute: Pittsburgh
7. Ozawa, M., S. Kitagawa, S. Najkayama, and Y. Takesono, *Reduction of FEO in Molten Slags by Solid Carbon in the Electric Arc Furnace Operation*. Transactions ISIJ, 1986. **26**: p. 621-628.
8. Morales, R.D., R.L. G., F. Lopez, J. Camacho, and J.A. Romero, *The slag foaming practice in EAF and its influence on the steelmaking shop productivity*. ISIJ International, 1995. **35**(9): p. 1054-1062.
9. Braga, P., *Estado atual da tecnologia EBT (Eccentric Bottom Tapping) para fornos elétricos a arco*. Metalurgia-ABM, 1988. **44 No.365**(4): p. 358.
10. Gavaghan, B.P., *Ispat Mexicana Operates Midrex and HYL Direct Reduction Technologies*. I&SM, 1998(4): p. 41-43.
11. IISI, *Zero waste at Thyssenkrupp Stahl*. World Steel News, 2005(19).
12. Moraes, G.C., W. Amaral Filho, M. Grant, V. Schiffrin, A. Popenov, O. Delabroy, and F. Oliveira. *Implementation of Pyrejet technology in Electric Arc Furnaces at Siderurgica Barra Mansa*. in *XXXIII Seminário de Fusão Refino e Solidificação de Metais*. 2002. Vitória ES: ABM São Paulo, SP.
13. Destannes, P., *Etude en vue d'une maitrise energetique et metallurgique au four a arc*. 1990, IRSID: Maizieres-les-Metz
14. Yi, S.-H. and S.-M. Kim, *Effect of surface-active species on the foam stability in the EAF slag system*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002. **31**: p. 148-152.
15. Morales, R.D., H. Rodrigues-Hernandez, P. Garnica-Gonzalez, and J.A. Romero-Serrano, *Mathematical Model for the Reduction Kinetics Electric Furnace Slags by Graphite Injection*

- of Iron Oxide*. ISIJ International., 1997. **37**(11): p. 1072-1080.
16. Turkdogan, E., *Principles of Steelmaking*. 1996: The Institute of Materials London.
 17. Bafghi, M.S., H. Kurimoto, and M. Sano, *Effect of Slag Foaming on the Reduction of Iron Oxide in Molten by Graphite*. ISIJ International, 1992. **32**: p. 1084-1090.
 18. Sano, N., *Thermodynamics of slags*, in *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*, N. Sano, W.-K. Lu, and P.V. Riboud, Editors. 1997, Academic Press: San Diego.
 19. Kor, G.J.W. and F.D. Richardson, *Sulfide Capacities of Basic Slags Containing Calcium Fluoride*. Transaction of The Metallurgical Society of AIME, 1969. **245**(2): p. 319-327.
 20. Richardson, F.D., *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*. 1974, London: Academic Press.
 21. Hino, M., S. Kitagawa, and S. Ban-ya, *Sulphide capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags*. ISIJ International, 1993. **33**(1): p. 36-42.
 22. Lange, K.W., *Thermodynamics and kinetic aspects of secondary steelmaking processes*. International Materials Reviews, 1988. **33**(2): p. 53-89.