

**Universidade de São Paulo  
Escola Politécnica – Engenharia Química**

**Bruno Bertelli Ferraro**

**Estudo das Propriedades Termofísicas de Escória Metalúrgica e  
de Escórias Sintéticas de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO**

São Paulo  
2014

**Bruno Bertelli Ferraro**

**Estudo das Propriedades Termofísicas de Escória Metalúrgica e  
de Escórias Sintéticas de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia Química da Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo como  
requisito parcial para a obtenção da  
graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Camara Neiva  
Coorientador: André Luiz Nunis da Silva

São Paulo  
2014

## Agradecimentos

- Agradeço ao meu colega e amigo João Oswaldo Macedo Garcia de Faria, pelo entusiasmo e interesse no tema, e pela presença, que para o desenvolvimento deste trabalho foi vital, em especial para a parte experimental.
- Agradeço ao meu colega, amigo e coorientador André Nunis da Silva, não apenas por ser parte fundamental para o desenvolvimento da simulação, mas pela visão crítica e construtiva do projeto.
- Agradeço aos técnicos: Vitorino dos Santos, Omar O Alexandrino e Eduardo Gonçalves, os verdadeiros “heróis” deste trabalho.
- Agradeço aos pesquisadores Doutores João Batista Ferreira Neto e Antonio Malynowskyj pelo conhecimento inspirador e admiração.
- Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Augusto Camara Neiva pelas discussões, orientações, ideias e ótimas conversas.
- Agradeço a todos os meus professores. Em especial os Prof. Dr. André Gonçalves Antunha, José Luis de Paiva, Augusto Camara Neiva, Silvia Maria Leite Agostinho e Song Won Park.
- Agradeço aos meus colegas de curso. Em especial Matheus Mlot Palma, Vitor Aruth Sturm, Thales De Moraes Ogawa, Pedro Enrique Fernandes Csipai, Tiago Tura e João Victor Costa Siqueira de Oliveira.
- Agradeço aos meus pais Sérgio Ferraro e Janete Ana Bertelli Ferraro, e meu irmão Rafael Bertelli Ferraro.

# Índice

<b>Parte 1: Propriedades da Escória Metalúrgica .....</b>	<b>12</b>
1. Introdução: Escória Metalúrgica – Produção e Importância .....	12
2. Propriedades da Escória - Estrutura .....	14
2.1. Basicidade .....	15
2.2. NBO/T e $Q$ .....	16
2.3. Basicidade Ótica $\Lambda$ .....	16
3. Propriedades da Escória – Correlações .....	17
3.1. Temperatura <i>Liquidus</i> $T_{liq}$ .....	19
3.2. Viscosidade $\mu$ .....	19
3.2.1. Modelo Urbain .....	20
3.2.2. Modelo Riboud .....	21
3.2.3. Modelo Iida .....	21
3.3. Condutividade $k$ .....	23
3.3.1. $k_m$ – Condutividade Térmica à Temperatura de Liquidus $T_{liq}$ .....	23
3.3.2. $k_r$ – Condutividade Radiativa .....	25
3.4. Densidade $\rho$ .....	25
3.5. Capacidade Calorífica $C_p$ .....	27
3.6. Calor Latente $\Delta H_{fus}$ .....	27
4. Propriedades durante o Intervalo de Solidificação .....	27
4.1. Função Heaviside, e Funções $B(T)$ e $\varphi T$ .....	28
4.2. Função $AT$ e Viscosidade $\mu$ .....	31
<b>Parte 2: O Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO .....</b>	<b>33</b>
1. O Sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO e as Escórias Sintéticas .....	33
2. Corridas Experimentais em Escórias Sintéticas de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO ....	34
2.1. Montagem das Escórias Sintéticas .....	34
2.2. Equipamentos Utilizados .....	36
2.3. Corridas Experimentais .....	38
3. Resfriamento do Sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO .....	40
3.1. Curvas de Resfriamento .....	41
3.2. Diagramas e Simulações no FactSage <sup>tm</sup> .....	44
<b>Parte 3: Simulação das Escórias .....</b>	<b>47</b>
1. Determinação das Propriedades .....	47

2.	Modelagem .....	47
2.1.	Equações de Transporte .....	47
2.2.	Simulações .....	49
2.2.1.	Objetivo da Simulação .....	49
2.2.2.	Geometrias .....	49
2.2.3.	Parâmetros .....	52
2.2.4.	Resultados: .....	58
	<b>Conclusão e Bibliografia .....</b>	<b>68</b>
	Conclusão.....	68
	Bibliografia.....	69

## Índice de Figuras

Figura 1.	Desenho esquemático: arranjo tetraédrico das ligações Si-O.....	14
Figura 2.	Desenho esquemático da cadeia de silicatos com Oxigênios Ligantes (BO), não-ligante NBO (O <sup>-</sup> ), Formador de Cadeia e Cátion modificador de Cadeia. ....	15
Figura 3.	Desenho esquemático da Estrutura bidimensional formada na escória. ....	15
Figura 4.	Função $B(T) = flc2hs(T - T_m, dT)$ .....	30
Figura 5.	Função $\varphi(T) = dB(T)dT$ .....	31
Figura 6.	Função $A(T) = \frac{a(1-B(T))^2}{(B(T)^3+b)}$ .....	32
Figura 7.	Interior do Forno para Calcinação do Carbonato de Cálcio. ....	35
Figura 8.	Vista geral do equipamento de fusão. ....	36
Figura 9.	Esquema e Foto da Coquilha de Cobre. ....	37
Figura 10.	Cadinhos de Grafite e Óxido de Magnésio.....	37
Figura 11.	Carregamento do Forno com a Mistura de Óxidos.....	38
Figura 12.	Localização dos termopares na Luva Refratária. ....	39
Figura 13.	Retirada do cadinho do forno.....	39
Figura 14.	Vazamento da escória em luva refratária resfriada.....	40
Figura 15.	Curva de Resfriamento de Escória Sintética ES1. ....	41
Figura 16.	Resultado típico de experimento com escória ES1.....	42
Figura 17.	Curva de Resfriamento de Escória Sintética ES2. ....	42
Figura 18.	Curva de Resfriamento para a Escória de Alto Forno. ....	43
Figura 19.	Curva de Resfriamento para a Escória de Aciaria LD. ....	43
Figura 20.	Avaliação do estado da escória de Alto Forno após o Resfriamento.....	44
Figura 21.	Diagramas de Equilíbrio para o sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO.....	45
Figura 22.	Simulação de Resfriamento no FactSage <sup>tm</sup> para ES1. ....	45
Figura 23.	Simulação de resfriamento no FactSage <sup>tm</sup> para ES2. ....	46
Figura 24.	Base de resfriamento em 3D mostrando entrada e Saída de Água.....	50
Figura 25.	Base de resfriamento em simetria axissimétrica 2D, geometria e revolução 3D.....	50
Figura 26.	Modelo axissimétrico 2D, geometria e revolução 3D. ....	51
Figura 27.	Coquilha de Refrigeração, modelo 3D. ....	51
Figura 28.	Geometria 3D completa. ....	52
Figura 29.	Geometria completa com corte no plano de simetria. ....	52
Figura 30.	Comparação entre modelos e valores experimentais para Viscosidade e Condutividade Térmica. ....	53
Figura 31.	Propriedades da escória ES1. ....	53
Figura 32.	Propriedades da Escória ES2. ....	54
Figura 33.	Propriedades da Escória de Alto Forno.....	55
Figura 34.	Propriedades da Escória LD. ....	56
Figura 35.	Malha gerada para a simulação das Geometrias 3D e 2D.....	58
Figura 36.	Pontos de Medida de Temperatura equivalentes à colocação dos termopares para as Geometrias 3D e 2D. ....	59
Figura 37.	Comparação entre as Simulações 3D e 2D para a escória ES2. ....	59

Figura 38.	Perfil de Temperaturas da escória ES2 no instante $t = 1800$ [s] em geometria 2D.....	60
Figura 39.	Perfil de Temperaturas da escória ES2 para o instante $t = 300$ [s] em geometria 2D.....	60
Figura 40.	Perfil de Velocidades para escória ES2 no instante $t = 300$ [s] em geometria 3D.....	61
Figura 41.	Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES1. ....	62
Figura 42.	Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES2. ....	62
Figura 43.	Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES1 durante os primeiros 30 minutos de resfriamento. ....	63
Figura 44.	Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES2 durante os primeiros 30 minutos de resfriamento. ....	63
Figura 45.	Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a Escória de Alto Forno.....	64
Figura 46.	Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a Escória LD.....	64
Figura 47.	Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória de Alto Forno durante os primeiros 30 minutos de resfriamento. ....	65
Figura 48.	Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória de Aciaria LD durante os primeiros 30 minutos de resfriamento. ....	65
Figura 49.	Geometria para o trecho da luva refratária entre os termopares 1 e 4. ....	67
Figura 50.	Temperatura [°C] versus Tempo [s] para o trecho da luva refratária entre os termopares 1 e 4.....	67

## Índice de Tabelas

Tabela 1.	Composições Típicas das Escórias .....	12
Tabela 2.	Relação entre Propriedades, Cátion e Parâmetro $Q$ .....	19
Tabela 3.	Modelos de Viscosidade, aplicação e comentários. ....	20
Tabela 4.	Reagentes analíticos utilizados.....	34
Tabela 5.	Propriedades da luva refratária.....	37
Tabela 6.	Parâmetros e Propriedades da Escória ES1.....	54
Tabela 7.	Parâmetros e Propriedades da Escória ES2.....	54
Tabela 8.	Parâmetros e Propriedades da Escória de Alto Forno. ....	55
Tabela 9.	Parâmetros e Propriedades da Escória LD. ....	56

## Lista de Símbolos

- $a$  = Difusividade Térmica [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]  
 $BI$  = Índice de Basicidade  
 $C_p$  = Capacidade Calorífica [ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ] ou [ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]  
 $E$  = Energia de Ativação [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]  
 $\vec{F}$  = Vetor Força Volumétrica [ $\text{N}/\text{m}^3$ ]  
 $\vec{g}$  = Aceleração da Gravidade (Constante =  $9.81[\text{m}/\text{s}^2]$ )  
 $H$  = Entalpia [ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ] ou [ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]  
 $H(x)$  = Função Heaviside  
 $H_\varepsilon(x)$  = Função Smooth Heaviside  
 $\Delta H_{fus}$  = Entalpia de Fusão [ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ] ou [ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]  
 $h$  = Coeficiente de Troca Térmica [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ]  
 $\vec{I}$  = Matriz Identidade  
 $k$  = Condutividade Térmica [ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]  
 $L$  = Altura de Parede Vertical/Horizontal [m]  
 $m$  = Massa [kg]  
 $M$  = Peso Molecular [g/mol]  
 $n$  = Índice de Refração; Número de Oxigênios  
 $\vec{n}$  = Vetor Normal  
 $p$  = Pressão [Pa]  
 $Q = 4 - (NBO/T)$  = Medida de Polimerização ou Fontes de Calor [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]  
 $\vec{q}$  = Vetor Fluxo de Calor [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]  
 $R$  = Constante dos Gases =  $8.314 [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$   
 $Ra_L$  = Número de Rayleigh para comprimento de parede L  
 $T$  = Temperatura [K] ou [ $^\circ\text{C}$ ]  
 $T_g$  = Temperatura de Transição Vítrea [K] ou [ $^\circ\text{C}$ ]  
 $T_{liq}$  = Temperatura *Liquidus* [K] ou [ $^\circ\text{C}$ ]  
 $T_{sol}$  = Temperatura *Solidus* [K] ou [ $^\circ\text{C}$ ]  
 $\vec{u}$  = Vetor Velocidade [m/s]  
 $V$  = Volume Molar [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]  
 $W$  = Fração Mássica  
 $X$  = Fração Molar  
 $\alpha$  = Coeficiente de Expansão Térmica Linear [1/K]  
 $\beta$  = Coeficiente de Expansão Térmica Volumétrica [1/K]  
 $\delta(x)$  = Função Delta de Dirac  
 $\varepsilon$  = Emissividade; Termo da função Smooth Heaviside  
 $\gamma$  = Tensão Superficial [N/m] ou [mN/m]  
 $\mu$  = Viscosidade [Pa.s] ou [dPa.s]  
 $\Lambda$  = Basicidade Ótica  
 $\rho$  = Densidade [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $\sigma$  = Constante de Stefan-Boltzmann =  $5.670373 \times 10^{-8} [\text{W}/\text{m}^2\text{K}^4]$   
 $\vec{\tau}$  = Tensor de Stress Viscoso [Pa]  
 $\varphi_t = \frac{dB(T(t))}{dt}$  = Função Taxa de Mudança de Fase no Tempo [1/s]  
 $\varphi_T = \frac{dB(T)}{dT}$  = Função Taxa de Mudança de Fase na Temperatura [1/K]

## Lista de Abreviações

AF = Alto-Forno

BO = Oxigênio Ligado (*"Bridging Oxygen"*)

BOF = Processo Siderúrgico Básico à Oxigênio (*"Basic Oxygen Furnace"*)

C<sub>2</sub>S = Belita, ou Silicato Dicálcio (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)

CMAS = Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

EAF = Forno de Arco Elétrico (*"Electric Arc Furnace"*)

ES1 = Escória Sintética 1

ES2 = Escória Sintética 2

LD = Processo Siderúrgico Linz-Donawitz

NBO = Oxigênio Não-Ligante (*"Non-bridging Oxygen"*)

NBO/T= Oxigênio Não-Ligante / Oxigênio Tetragonal

## Resumo

As atividades do presente trabalho se concentram no desenvolvimento e validação de um modelo computacional para resfriamento de Escórias Metalúrgicas, realizadas dentro do Instituto de Pesquisas Tecnológicas IPT, no Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais CTMM. A ideia central é desenvolver um modelo computacional capaz de simular o comportamento das escórias durante o resfriamento. Para tanto é necessário primeiramente estimar suas propriedades termofísicas, e posteriormente validar o modelo através de resfriamentos experimentais.

Pelo fato das propriedades das escórias serem altamente dependentes de sua composição, foram utilizadas nos experimentos escórias sintéticas com apenas quatro componentes presentes na maior parte das escórias metalúrgicas ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), cujas propriedades estão amplamente descritas na literatura, e, para efeito de comparação, escórias reais de aciaria e alto forno com composições típicas.

As simulações desenvolvidas visam o modelamento do resfriamento da escória sobre uma coquilha de cobre resfriada. Para tanto, as propriedades físicas mais relevantes são a condutividade térmica, capacidade calorífica, viscosidade, densidade, calor latente e intervalo de solidificação, bem como a dependência destas com a temperatura e composição da escória. Utiliza-se para modelagem termodinâmica da escória o software COMSOL Multiphysics<sup>tm</sup>.

O documento é dividido em três partes: a primeira dedica-se a uma revisão e levantamento sobre a estrutura e propriedade das escórias para obter correlações de suas propriedades em função da temperatura; a segunda destina-se ao estudo do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  e aos ensaios experimentais com escórias sintéticas e reais; por fim a terceira destina-se à simulação computacional das escórias e comparação dos resultados do modelo com as observações experimentais.

# Parte 1: Propriedades da Escória Metalúrgica

## 1. Introdução: Escória Metalúrgica – Produção e Importância

Escória é o nome dado ao composto formado pela fusão de impurezas e fundentes de metais e minérios durante processos metalúrgicos, como soldagem, fundição, combustão de impurezas, entre outras.

Para a produção de ferro-gusa, utilizam-se unidades chamadas de Altos-Fornos, fornos metalúrgicos onde os óxidos contidos no minério de ferro são reduzidos e, devido à diferença de densidade e à sua insolubilidade são separados da fase metálica, dando origem à chamada Escória de Alto-Forno (AF).

A produção de aço, por sua vez, consiste no refino deste ferro-gusa produzido no Alto-Forno, quando levado para a aciaria, unidade metalúrgica destinada a este fim. Ainda em estado líquido, o ferro-gusa é submetido à queima de impurezas e adições. Os dois principais processos para a fabricação do aço são: o Convertedor a Oxigênio LD (Linz-Donawitz), também conhecido por BOF (*Basic Oxygen Furnace*), e o Forno de Arco Elétrico, EAF (*Electric Arc Furnace*) [1]. Ambos os processos devido à remoção de impurezas geram as chamadas Escórias de Aciaria.

As escórias consistem basicamente de CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos de ferro e outros elementos traço. A diferença principal entre as Escórias AF e a Escória de Aciaria é o teor de ferro contido nelas, e seu índice de basicidade *BI* [2], que será mais detalhadamente explicado em Propriedades da Escória.

Tabela 1. Composições Típicas das Escórias [2]

Composição	Escória (% Massica)		
	AF	EAF	LD
CaO	42	32-46	6-45
SiO <sub>2</sub>	34	11-25	7-16
MgO	6	4-10	1-9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	4-8	1-4
FeO	0,35	-	8-30
MnO	-	4-7	3-7
TiO <sub>2</sub>	0,5	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	18-31	-
CaO Livre	-	-	0-8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,6-1,4	1,6
S	-	0,1-0,2	0,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,35
BI = CaO/SiO <sub>2</sub>	1,23	1,84-2,91	0,86-2,8

Suas características são afetadas tanto por sua composição química quanto pelo resfriamento a que são submetidas, alterando sua estrutura e fases formadas. Este fato é de grande interesse, uma vez que, apesar de possuir nome pejorativo, escórias são hoje vistas

como insumos, ao contrário de rejeitos, devido à possibilidade de aplicação nas mais diversas áreas.

Processos de produção atuais dedicam-se a gerar subprodutos no lugar de resíduos, buscando agregar valor em materiais usualmente destinados ao descarte, promovendo reciclagem de componentes valiosos. Gastos de manejo do resíduo como transporte e sistema de segurança são dessa forma poupados, além de reduzir significativamente impactos ambientais (contaminação do ar, água, lençol freático, entre outros), tópico de extrema importância [3, 4].

A indústria siderúrgica se caracteriza pelo potencial poluidor. Para cada tonelada de aço produzido são gerados aproximadamente 700 quilos de emissões, efluentes e resíduos [4]. Não obstante, uma diversidade de resíduos de suas atividades pode conter subprodutos de grande interesse para outros setores, como é o caso da Construção Civil [1, 2, 3], que por utilizar uma grande quantidade de materiais, possui grande potencial para consumir resíduos de diversos outros setores.

Neste âmbito, as indústrias cimenteiras têm se destacado no emprego de resíduos industriais como matéria-prima. Diversos resíduos industriais têm sido utilizados como alternativa a fontes naturais de matéria prima, buscando a otimização do consumo de energia da produção, através do reuso e do aproveitamento de materiais nos processos industriais [1].

As escórias se destacam como rejeitos atrativos, devido a seu elevado volume de produção, a reciclagem de escórias pode conferir um grande valor agregado a estes materiais, podendo ser utilizadas como alternativa a agregados naturais (brita e areia), na produção industrial de fertilizantes, lã mineral e, de especial interesse na construção civil, na produção de cimento, concreto e construção de estradas.

As Escórias de Alto-Forno não contém nenhum óxido livre, e já são atualmente comuns na fabricação de cimentos, consumidas em larga escala para a produção de cimentos Portland composto (CPII E) e de alto-forno (CPIII) [3, 4]. Além de emitir na produção do cimento 50% a menos CO<sub>2</sub>, o concreto feito do cimento de Escórias AF apresenta alta resistência à difusão de cloretos e álcalis, associados a defeitos, expansibilidade e corrosibilidade do concreto.

Entretanto o mesmo não é verdade para Escórias de Aciaria. Apesar de sua aplicação em pavimentações e lastros de ferrovias, de acordo com o IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia, cerca de 56% da escória produzida é estocada [1]. O grande obstáculo para o aproveitamento de Escórias de Aciaria na construção civil é sua instabilidade volumétrica, caracterizada pela expansão volumétrica da escória em condições de confinamento [2, 4].

O fenômeno de expansão é influenciado pelo constituinte químico existente no material, sua quantidade, e a dimensão de seu grão. Os principais causadores da instabilidade volumétrica são os óxidos livres MgO (periclásio) e CaO (cal livre), que quando presentes sofrem hidratação, provocando reações que causam expansão volumétrica da escória, além de mudanças das formas alotrópicas do C<sub>2</sub>S (silicato dicálcio Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e oxidação de frações metálicas presentes na escória [2]. Diante desses fatos, grandes esforços são realizados para

entender como composição química, as fases presentes e fatores estruturais formados durante o resfriamento das escórias influenciam as suas propriedades.

## 2. Propriedades da Escória - Estrutura

As propriedades físico-químicas da escória são altamente dependentes da estrutura formada por sua composição. A escória fundida é iônica por natureza, consistindo de uma variedade de cátions e de complexos de silicatos, aluminatos e fosfatos como ânions [5]. Esses complexos detêm os óxidos denominados como formadores de rede, devido a seu pequeno raio iônico e altas valências iônicas, construindo uma estrutura tridimensional [3].

Todas as escórias metalúrgicas possuem sílica ou componentes formadores de complexo e, portanto a estrutura dos silicatos é de interesse especial no entendimento da estrutura da escória. A unidade construtora da escória tanto na escória sólida quanto fundida tem geometria tetraédrica formada por átomos de oxigênio. A rede é formada de tal maneira que um átomo de oxigênio participa de dois tetraedros ao mesmo tempo. O silício é neste caso um formador típico desta rede. Cada átomo de silício é tetraedricamente envolto de quatro átomos de oxigênio, cada qual, ligado a dois átomos de silício, como ilustrado na Figura 1, gerando, portanto, quatro cargas negativas por célula de silício ( $SiO_4^{-4}$ ) [5, 6, 7].

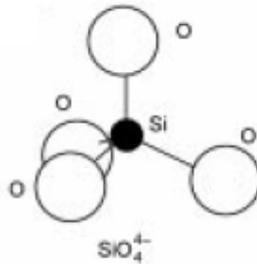


Figura 1. Desenho esquemático: arranjo tetraédrico das ligações Si-O. Imagem obtida da referência [8].

Cada qual destes tetraedros de  $SiO_4^{-4}$  é unido entre si formando cadeias e anéis por oxigênios ligantes (BO – *Bridging Oxygen*). Diz-se que a estrutura formada é uma estrutura “polimerizada”. Cátions, como  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  tendem a quebrar essas ligações formando oxigênios não-ligados (NBO - *Non-Bridging Oxygen*),  $O^-$ , e oxigênios livres  $O^{2-}$ . Os óxidos metálicos que promovem a quebra das ligações de oxigênio são chamados de Modificadores de Cadeia.

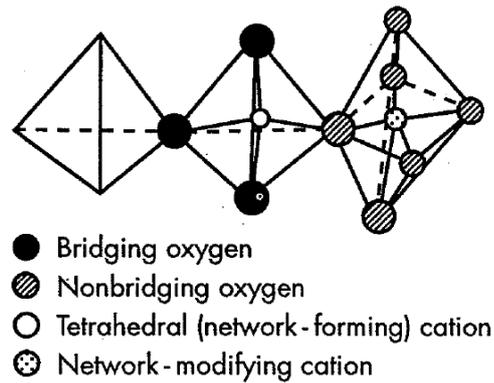


Figura 2. Desenho esquemático da cadeia de silicatos com Oxigênios Ligantes BO (em preto), não-ligante NBO (O') (hachurado), Formador de Cadeia (em branco) e Cátion modificador de Cadeia (pontilhado). Imagem obtida da referência [6].

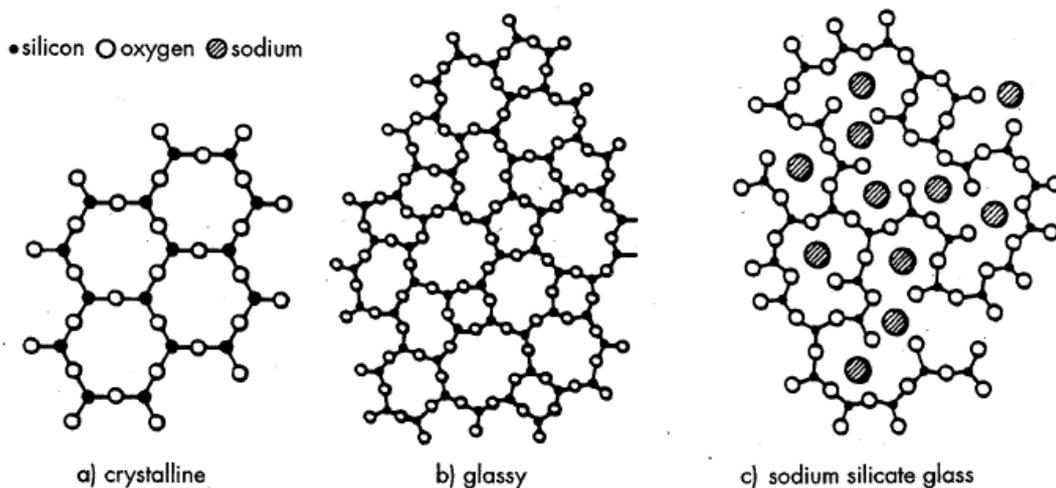


Figura 3. Desenho esquemático da Estrutura bidimensional formada na escória: a) Cristalina, b) Vítreas, c) Vítreas com sódio como modificador de rede. Imagem obtida da referência [6].

## 2.1. Basicidade

O termo basicidade da escória é usualmente adotado como parâmetro de controle devido à facilidade de cálculo e de seu poder informativo. Através de várias formulações diferentes, define-se basicidade como a porcentagem mássica de óxidos básicos em relação a óxidos ácidos na escória, segundo a definição de ácido/base de G. N. Lewis. Portanto, um indicador de suas propriedades metalúrgicas e de sua estrutura. A formulação mais simples, também conhecida como Razão V ou Basicidade Binária, para o índice de basicidade ( $BI$ ) é a relação mássica [6]:

$$BI = \frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}}$$

Em muitos casos são também incorporadas as influências de elementos como MgO,  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ , entre outros [5, 6]:

$$BI = \frac{W_{CaO} + 1.4W_{MgO}}{W_{SiO_2} + 0.84X_{P_2O_5}} \quad BI = \frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2} + W_{Al_2O_3}} \quad BI = \frac{W_{CaO} + 1.4W_{MgO}}{W_{SiO_2} + 0.6W_{Al_2O_3}}$$

Apesar de existirem outras fórmulas mais abrangentes e.g. Formula de Tulliani (1969), outra forma de avaliar sua estrutura e propriedades são os parâmetros NBO/T e  $Q$ .

## 2.2. NBO/T e $Q$

NBO/T é definido como a razão entre os Oxigênios não-Ligantes NBO e os Oxigênios Ligados Tetragonalmente. É uma medida da de-polimerização da escória e pode ser calculada usando o procedimento abaixo [6, 7, 9]:

1. Calcular as frações molares  $X_i$  dos componentes  $i$  da escória.
2. Como algumas moléculas possuem dois cátions e.g.  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , multiplique as frações molares destes por 2 e.g.  $2X_{Al_2O_3}$ ,  $2X_{Fe_2O_3}$ .
3. Some os Formadores de Cadeia  $X_T$

$$X_T = X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3} + f2X_{Fe_2O_3} + X_{TiO_2} + 2X_{P_2O_5}$$

Observação:  $f$  é a fração de  $Fe^{3+}$  (IV), sendo  $(1 - f)$   $Fe^{3+}$  (VI). Na prática,  $f = 0$  para a maioria as escórias de produção de aço e ferro.

4. Determinar a carga total para os Cátions Modificadores de Rede i.e.  $\sum z_i X_i$ .

$$y_{NB} = 2[X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{MnO} + 2X_{TiO_2} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + 3fX_{Fe_2O_3} - 2X_{Al_2O_3} - 2fX_{Fe_2O_3}]$$

Observação: Os termos negativos devem-se ao Balanceamento das cargas de  $AlO_4^{4-}$  e  $FeO_4^{4-}$  (IV).

5.  $(NBO/T) = y_{NB}/X_T$ . O parâmetro  $Q$  é também muito utilizado, e representa uma medida da polimerização da escória. Este parâmetro é definido como  $Q = 4 - (NBO/T)$ .

A determinação experimental destes parâmetros pode ser obtida através da aplicação de técnicas espectroscópicas como Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho, aliadas com Difração de raios X [6, 10]. Outras técnicas auxiliares são também citadas no Slag Atlas [6] para determinar a estrutura da escória. Não obstante, o parâmetro em questão foi determinado através de Ressonância Magnética Nuclear em [11] para uma escória com ausência de Óxidos de Ferro como componentes principais.

## 2.3. Basicidade Ótica $\Lambda$

Uma dificuldade ao usar os parâmetros NBO/T e  $Q$  é o fato de que eles não distinguem os efeitos entre os diferentes cátions nas propriedades estruturais da escória. Por este motivo outros modelos partindo de abordagens distintas foram propostos.

Um desses modelos foi formulado por Duffy e Ingram, introduzindo o conceito de Basicidade Ótica ( $\Lambda$ ). A basicidade ótica deriva do conceito ácido/base de G. N. Lewis, construído a partir do ICP (*Ionic Covalent Parameter*), como uma forma de classificar os óxidos em escala de acidez, referindo-se à mesma base-O2 [12].

De forma análoga ao teste com papel tornassol de soluções aquosas, onde a mudança de cor indica o pH do meio, uma sonda iônica foi adicionada em uma mistura de óxidos ou vidro fundido. O poder doador de elétrons do íon de oxigênio à sonda iônica é observado como um “deslocamento para o vermelho”, nas bandas UV da sonda. Isto ocorre devido à expansão do orbital s, chamado Efeito Nefelauxético [13].

Esses deslocamentos de frequência nas bandas 6s-6s foram observados por Duffy e Ingram, e interpretados como resultado da doação de um elétron do ânion de Oxigênio, sendo uma forma de quantificar assim o poder doador de elétrons do Oxigênio através de uma relação chamada Basicidade Ótica através da correlação [12]:

$$\Lambda = \frac{\text{poder doador de elétrons do Oxigênio ao sistema Óxido}}{\text{poder doador de elétrons dos ânions livres}}$$

Desta forma a cada óxido é atribuído um valor relacionado com a eletronegatividade de Pauling. Por definição, a Basicidade Ótica do CaO é tomada como base, possuindo valor unitário. Componentes como Na<sub>2</sub>O possuem, portanto basicidade ótica maior que um, enquanto componentes ácidos como SiO<sub>2</sub> apresentam valores menores que um [5].

Esta relação é válida assim para cada componente da escória. Assim podemos definir que a Basicidade Ótica da escória será

$$\Lambda = \sum \frac{X_i n_i \Lambda_i}{X_i n_i}$$

Onde  $n_i$  é o número de oxigênios do óxido  $i$  presente na escória, e  $\Lambda_i$  é a basicidade ótica do mesmo. Os valores da basicidade ótica  $\Lambda_i$  para alguns óxidos são recomendados [7]:

$\Lambda_{SiO_2} = 0.48$	$\Lambda_{Al_2O_3} = 0.60$
$\Lambda_{CaO} = 1.0$	$\Lambda_{FeO} = 1.0$
$\Lambda_{MgO} = 0.78$	$\Lambda_{Fe_2O_3} = 0.75$
$\Lambda_{MnO} = 1.0$	$\Lambda_{Na_2O} = 1.15$
$\Lambda_{TiO_2} = 0.61$	$\Lambda_{K_2O} = 1.4$
$\Lambda_{LiO_2} = 1.0$	$\Lambda_{P_2O_5} = 0.40$
$\Lambda_{B_2O_3} = 0.42$	$\Lambda_{BaO} = 1.15$
$\Lambda_{SrO} = 1.10$	

### 3. Propriedades da Escória – Correlações

Para entender como suas propriedades afetam umas as outras e seu comportamento térmico e hidrodinâmico é necessário entender como seus componentes interagem entre si. A dependência das propriedades na estrutura segue uma hierárquica, a começar por sua

viscosidade  $\mu$ , seguindo para sua condutividade térmica  $k$ , coeficiente de expansão térmica  $\beta$ , densidade  $\rho$ , tensão superficial  $\gamma$ , capacidade calorífica  $C_p$ , e entalpia [6, 9]. Segundo Mills [14], a viscosidade é uma forma conveniente de representar a estrutura da escória.

Como discutido anteriormente, tanto o  $\text{SiO}_2$  quanto o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são "polimerizantes", ou seja, formam estruturas tetraédricas devido às suas ligações covalentes. Em contra partida,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  por exemplo, exibem comportamento iônico, e tal comportamento faz com que as cadeias de tetraedros se rompam deixando oxigênios não ligados na estrutura molecular da escória [6, 14].

A viscosidade para uma escória com alto grau de polimerização é mais alta do que uma escória com alto teor de componentes que exibem caráter iônico (que faz com que as estruturas moleculares fiquem mais "soltas"). Portanto, quanto menor a basicidade da escória (menor a quantidade de íons), mais vítrea, e maior é seu grau de polimerização, com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contribuindo para altos valores de viscosidade. De forma contrária, alta basicidade em escórias, devido ao comportamento iônico de componentes como  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  diminuem drasticamente a sua viscosidade.

Entretanto, a alteração de determinadas propriedades da escória influenciam outras, um exemplo é a diminuição da viscosidade em altas basicidades estar normalmente ligada a um aumento da temperatura de *liquidus* da escória e, conseqüentemente, a maior presença de precipitados devido à formação de fases. A presença de fases torna o sistema multifásico e aumenta significativamente a viscosidade do mesmo. Este fato ocorre, por exemplo, quando comparadas as viscosidades de escórias com grandes quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com escórias com composição semelhante, com baixos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Apesar de aumentar a viscosidade,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também diminui a basicidade da escória, e como consequência, a escória com excesso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui uma temperatura de *liquidus* menor. Para uma mesma temperatura dentro do intervalo de solidificação, como o intervalo de solidificação da escória com baixo teor de alumina é maior, a possibilidade de existirem fases a esta temperatura aumenta em relação a escórias com temperaturas de *liquidus* maiores. Assim, mesmo possuindo excesso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o que aumenta a viscosidade da escória), em determinadas temperaturas a viscosidade será menor do que a escória com ausência deste componente devido à presença de fases formadas nesta temperatura.

Em suma, baixa basicidade relaciona-se à alta viscosidade (comparativamente a outras escórias), pois é baixa a relação de componentes polimerizantes em relação a íons. Alta basicidade, apesar de relacionar-se à baixa viscosidade, abre possibilidade de alta viscosidade em determinadas temperaturas, pois a precipitação de fases pode ocorrer em temperaturas que não ocorrem em outras escórias. E a presença dos precipitados aumenta a viscosidade.

As propriedades da escória, por estarem ligadas à sua estrutura e composição, podem ser correlacionadas com os fatores apresentados  $Q$  e  $\text{NBO/T}$  [14], e podem ter influência da parcela iônica constituinte de sua composição. Para uma noção de proporcionalidade (não-linear), Mills [9] a partir da literatura construiu a seguinte tabela:

Tabela 2. Relação entre Propriedades, Cátion e Parâmetro  $Q$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  = coeficiente expansão linear e volumétrica;  $k$  condutividade térmica;  $\mu$  = viscosidade;  $(Z/r^2)$  relação Valência/Raio Iônico<sup>2</sup>.

Propriedade	Dependência Estrutural	Dependência Catiônica
$T_{liq}$	-	Mg>Ca>Sr>Ba>Li>Ca>Sr>Ba: $T_{liq} \uparrow$ quando $(Z/r^2) \uparrow$
$\alpha, \beta$	$\alpha, \beta \uparrow$ quando $Q \uparrow$	K>Na>Li>Ba>Ca>Mg; $\alpha \uparrow$ quando $(Z/r^2) \downarrow$
$k$	$k \uparrow$ quando $Q \uparrow$	Li parece causar $k \uparrow$ em 298 e $T_g$
$\mu$	$\mu \uparrow$ quando $Q \uparrow$	$\mu_{Mg} > \mu_{Ca} > \mu_{Sr} > \mu_{Ba} > \mu_{Fe}$ : - $\mu \downarrow$ quando $(Z/r^2) \downarrow$ $\mu_{Mg} > \mu_{Ba} > \mu_{Sr} > \mu_{Ca} > \mu_{Fe}$

### 3.1. Temperatura *Liquidus* $T_{liq}$

Temperatura *Liquidus* é um dos fatores mais importantes para a determinação das propriedades da escória. Esta é geralmente conhecida, seja por dados experimentais, ou por simulações termodinâmicas realizadas por diferentes softwares e.g. Thermocalc<sup>tm</sup>, Thermoslag<sup>tm</sup>, MTDATA<sup>tm</sup>, FACTSage<sup>tm</sup>.

Além do apoio do software, ajustes numéricos podem ser realizados para obtenção de correlações para este valor, com relação à composição da escória. Mills [9] determinou a seguinte correlação, para caso o valor de  $T_{liq}$  seja desconhecido:

$$T_{liq} = 1464 + 11.4W_{SiO_2} - 11W_{CaO} + 4.2W_{Al_2O_3} + 5.7W_{MgO} - 10.1W_{Na_2O} - 15.8W_{K_2O} + 1.9W_{CaF_2} + 8.3W_{Fe_2O_3} + 11.6W_{MnO}$$

Tal modelo foi obtido com o ajuste numérico de dados experimentais de diversas escórias. O problema da análise numérica realizada para tal reside no fato de que estas constantes são irreais em casos onde a concentração de certos elementos é muito baixa, e quando as escórias possuem composição muito distinta, sendo assim uma abordagem de maior sucesso quando aplicada a famílias de escórias, com variação da composição limitada.

### 3.2. Viscosidade $\mu$

A viscosidade dinâmica  $\mu$  [Pa.s], conforme discutido, depende do estado termodinâmico e não do campo de velocidades. Além disso, é uma das propriedades mais significativas em termos de caracterização da escória a ser determinada, além de influenciar o processo de manuseamento da escória nos diversos processos metalúrgicos em que esta é empregada.

Devido à sua importância, diversos modelos para a determinação da viscosidade de escórias foram desenvolvidos. A tabela a seguir [7, 15, 16] representa alguns dos modelos de maior sucesso:

Tabela 3. Modelos de Viscosidade, aplicação e comentários.

Tipo		Nome	Sistema	Comentários
Temperatura	Composição			
Arrhenius	Basicidade Ótica	NPL	Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-MnO-CaF2-Fe2O3-TiO2-Al2O3-SiO3	Requer estado de Basicidade Ótica (Slag Atlas)
Weymann-Frankel	Urbain	Urbain	(Mg,Ca,Mn)O-Al2O3-SiO2 (Ba,Pb,Fe,Si)O-SiO3	Coef. Diferentes para cada sistema ternário
Weymann-Frankel	Urbain	Riboud	fluxantes industriais (Na2O-CaO-CaF2-Al2O3-SiO3)	Válido para intervalos limitados de Temp. e Comp.
Quase-Estrutural	rede, basicidade	lida	Fluxantes e Escória Metalúrgica	Requer Basicidade
Eyring	$\Delta G$ mistura	KTH	Escória Metalúrgica	Coefficientes não-publicados (Software Thermoslag)

Aqui cobriremos os modelos lida, Urbain e Riboud, por sua aplicação às escórias de natureza semelhante às abordadas no trabalho, e por seu sucesso reportado na literatura.

### 3.2.1. Modelo Urbain [9, 16, 17]

Um dos modelos mais utilizados para modelagem de escórias, baseado em sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. O modelo divide os componentes da escória em três distintas categorias: Formadores de fase Vítreo ( $X_G$ ), Modificadores de Rede ( $X_M$ ) e Anfotéricos ( $X_A$ ).

$$X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5}$$

$$X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{MnO} + X_{CrO} + X_{NiO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O} + 2X_{TiO_2} + 2X_{ZrO_2} + 3X_{CaF_2}$$

$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_3} + X_{Cr_2O_3}$$

Os valores de  $X_G$ ,  $X_M$  e  $X_A$  são normalizados, pois o modelo trabalha na base  $M_xO$ , criando íons extras. Portanto deve-se dividir  $X_G$ ,  $X_M$  e  $X_A$  pelo fator  $(1 + 0.5X_{FeO_{1.5}} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} + X_{CaF_2})$ , obtendo  $X_G^*$ ,  $X_M^*$  e  $X_A^*$ .

O modelo para a temperatura assume o modelo Weymann-Frankel, em que a estrutura do líquido é similar à do sólido, exceto pelo fato dela conter buracos [8].

A relação de Weymann é:

$$\mu = A_w T \exp\left(\frac{B_w}{T}\right) [dPas]$$

Sendo  $A_w$  e  $B_w$  parâmetros dependentes da composição da escória, ligados através da relação encontrada por Urbain:

$$-\ln(A_w) = 0.29B_w + 11.57$$

O parâmetro  $B_w$  pode ser determinado através da relação polinomial

$$B_w = B_0 + B_1 X_G^* + B_2 X_G^{2*} + B_3 X_G^{3*}$$

Sendo  $B_i = a_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2$  onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  constantes específicas para cada composição e  $\alpha = X_M^* / (X_M^* + X_A^*)$ .

Existem muitas propostas de modificação e refinamento do modelo (e.g. Kondratiev e Jak), enriquecendo-o em detalhes e tornando-o, portanto, mais preciso.

### 3.2.2. Modelo Riboud [9, 16, 18]

O modelo Riboud é simples e aplicável a um grande número de escórias, com composição nos seguintes intervalos:  $SiO_2$  (28 – 48%),  $CaO$  (13 – 53%),  $Al_2O_3$  (0 – 17%),  $CaF_2$  (0 – 21%),  $Na_2O$  (0 – 27%). O modelo baseia-se na classificação dos componentes em cinco diferentes categorias, dependendo da sua habilidade de formar ou quebrar cadeias poliméricas na escória fundida.

- 1) Formadores de Cadeia:  $X_{SiO_2}'' = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}$
- 2) Quebradores de Cadeia:  $X_{CaO}'' = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + X_{MnO} + X_{CrO} + X_{NiO} + X_{ZnO} + X_{Cr_2O_3}$
- 3)  $X_{Al_2O_3}'' = X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3}$
- 4)  $X_{CaF_2}$
- 5)  $X_{Na_2O}'' = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O}$

A dependência de temperatura é expressa com a relação de Weymann-Frenkel:

$$\mu = A_w T \exp\left(\frac{B_w}{T}\right) [dPas]$$

Onde os valores de  $A_w$  e  $B_w$  são calculados pelas correlações:

$$A_w = \exp(-19.81 + 1.73X_{CaO}'' + 5.82X_{CaF_2} + 7.02X_{Na_2O}'' - 35.76X_{Al_2O_3}'')$$

$$B_w = 31140 - 23896X_{CaO}'' - 46356X_{CaF_2} - 39159X_{Na_2O}'' + 68833X_{Al_2O_3}''$$

### 3.2.3. Modelo Iida [9, 16, 19]

Este modelo se baseia na dependência com a temperatura seguindo o modelo de Arrhenius, onde são levados em conta o parâmetro de rede da escória e o índice de basicidade  $BI$ . A equação que representa a dependência da viscosidade com a temperatura é:

$$\mu = A\mu_0 \exp\left(\frac{E}{BI}\right) [dPas]$$

O parâmetro  $A$  é um termo pré-exponencial,  $E$  é a energia de ativação e  $\mu_0$  é a viscosidade hipotética da escória, construída a partir da viscosidade hipotética de cada constituinte da escória. Os parâmetros citados são as seguintes funções da temperatura:

$$A = 1.029 - 2.078 \times 10^{-3}T + 1.050 \times 10^{-6}T^2$$

$$E = 28.46 - 2.884 \times 10^{-2}T + 4.000 \times 10^{-6}T^2$$

$$\mu_0 = \sum \mu_{0i} X_i$$

$$\mu_{0i} = 1.8 \times 10^{-7} \frac{[M_i(T_m)_i]^{\frac{1}{2}} \exp[H_i/RT]}{(V_m)_i^{\frac{2}{3}} \exp[H_i/R(T_m)_i]}$$

Com:

$V_{mi}$  – Volume molar do constituinte  $i$ ;  $T_{mi}$  – Temperatura de Fusão do constituinte  $i$ ;  $R$  – Constante dos gases;  $X_i$  – Fração molar de  $i$ ;  $H_i$  – Entalpia de fusão do componente  $i$ .

De acordo com o autor  $H_i$  pode ser calculado simplificadamente através da fórmula:  
 $H_i = 5.1T_m^{1.2}$ .

O índice de Basicidade  $BI$  é calculado dividindo os componentes da escória em diferentes categorias, de acordo com sua natureza: ácida, básica, anfótera. O cálculo é feito com uma generalização das fórmulas apresentadas no item 2.1.

$$BI = \frac{\sum(\alpha_i W_i)_B}{\sum(\alpha_i W_i)_A}$$

O índice  $B$  denota os componentes básicos, e o índice  $A$  os componentes ácidos. Onde  $\alpha_i$  é um coeficiente específico e  $W_i$  é a porcentagem mássica do componente  $i$ .

Os componentes considerados são:

- 1) Ácidos: ( $SiO_2, TiO_2, ZrO_2$ )
- 2) Básicos: ( $CaO, MgO, FeO, MnO, CrO, MnO, ZrO, Na_2O, K_2O, Li_2O, CaF_2$ )
- 3) Anfóteros: ( $Al_2O_3, B_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3$ )

O modelo de Lida foi em seguida modificado, para contar os componentes anfóteros, e sua atividade com relação à composição da escória e temperatura. Isso é feito através de uma modificação do índice de Basicidade:

$$BI^* = \frac{\sum(\alpha_i W_i)_B + \alpha_{Fe_2O_3}^* W_{Fe_2O_3} + \alpha_{Cr_2O_3}^* W_{Cr_2O_3}}{\sum(\alpha_i W_i)_A + \alpha_{Al_2O_3}^* W_{Al_2O_3}^*}$$

$\alpha_i^*$  é o coeficiente específico modificado, indicando a interação do componente anfotérico com os outros componentes da escória. Este modelo é robusto e complexo pelo fato do coeficiente  $\alpha_i^*$  depender em muitos casos de valores obtidos de valores experimentais para a viscosidade, chegando a uma correlação na forma  $\alpha_i^* = a(T)BI + b(T)W_i + c(T)$ . Entretanto tais parâmetros podem ser encontrados na literatura para sistemas clássicos, a exemplo CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO [19].

Forsbacka [20] especificamente para o sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO modificou os valores de  $a(T)$ ,  $b(T)$  e  $c(T)$ , introduzindo a crítica com relação ao sucesso do método, por ser altamente dependente da calibração de seus parâmetros para o ajuste desta nos dados experimentais.

### 3.3. Condutividade $k$

Na condução, o calor flui pelo corpo em si e em corpos em contato direto com o mesmo, através da propagação e colisão de fônons e elétrons livres. A relevância da transferência através de elétrons, por depender de elétrons livres, é muito maior em metais. Entretanto, para a escória a transferência através de fônons é muito mais significativa.

Fônons são quanta de energia associados com cada modo de vibração do material, consequentemente, a condutividade térmica é altamente dependente da estrutura. O espalhamento dos fônons por colisão com outros, por defeitos cristalinos e por contornos de grão, causa uma diminuição da condutividade térmica e, portanto, a condutividade é sensível à estrutura da escória e, consequentemente, dos fatores afetados pela mesma, como a basicidade [7, 21].

Este fato é observado, por exemplo, pela influência da quantidade de  $SiO_2$  na escória: quanto maior a quantidade  $SiO_2$ , menor a basicidade, e maior a condutividade da escória. Isto se explica porque a facilidade do transporte de fônons é muito maior quando há passagem através das cadeias formadas por  $SiO_2$  do que quando o fônons deve mover-se entre cadeias. Portanto, quanto mais polimerizada a escória for (ie. maior Q e menor NBO/T), maior a condutividade térmica da mesma [7, 9, 22].

O problema da determinação da condutividade térmica de escórias está na contribuição de outros fenômenos associados à troca de calor. A condutividade térmica total  $k_{efetivo}$  é constituída pela contribuição da condutividade térmica, através da condução  $k$  (transferência de fônons), da condutividade radiativa  $k_r$ , da condutividade eletrônica  $k_{el}$  e do desvio de valores experimentais causados pela convecção  $k_{conv}$ .

Na convecção, a energia interna é transferida entre os corpos por um transportador material, pelo movimento coletivo de agregados de átomos e moléculas em advecção e difusão. A contribuição deste fenômeno na medida da condutividade em líquidos pode ser alta, mas gradativamente menor com o aumento da viscosidade do mesmo. Assim a real condutividade pode ser “mascarada”, dificultando a análise de dados experimentais.

#### 3.3.1 $k_m$ – Condutividade Térmica à Temperatura de Líquidos $T_{liq}$

Na modelagem de  $k$ , a maioria dos modelos leva em conta a dependência estrutural e composicional da propriedade. Este conceito é considerado em fatores como a basicidade, ou os graus Q e NBO/T.

Para **Escórias Líquidas** destacam-se três modelos distintos [7, 9]:

- 1) Relação de  $k_m$  [W/(m.K)], condutividade térmica à temperatura de líquidos  $T_{liq}$ , com a viscosidade  $\eta_m$  [dPa.s].

$$\ln k_m = -2.178 + 0.282 \ln \mu_m$$

Este modelo é mais comumente associado ao modelo de viscosidade de Riboud.

- 2) Relação de  $k_m$  [W/(m.K)], com a viscosidade  $\eta_m$  [dPa.s] e  $Q$ . Modelo similar ao método 1, utiliza relação entre  $\ln \eta_m$  e  $\ln k_m$ .  
Primeiramente é calculado:

$$\mu_m = 0.165 \exp(Q / 0.817)$$

É calculado em seguida  $k_m$  através da correlação:

$$\ln k_m = -1.8755 - 0.0893 (\ln \mu_m) + 0.0352 (\ln \mu_m)^2$$

Um fator limitante deste método é sua aplicação somente para escórias com  $2 < Q < 3.2$  e, portanto, escórias com grandes quantidades de  $Al_2O_3$ , que possuem alto valor de  $Q$  poderão apresentar valores de  $\mu_m$  e  $k_m$  maiores que os valores reais.

- 3) Relação de  $k_m$  [W/(m.K)] com  $Q$ , sendo ideal aplicação para valores  $2 < Q < 3.2$ .

$$\ln k_m = -1.914 + 0.00037 \exp(Q/0.402)$$

Com variação com a temperatura determinada por:

$$\frac{dk}{dT} = 0.0005 \exp(0.5551Q)$$

Para **Escórias Sólidas** destacam-se dois modelos distintos [7, 9]:

- 1) Relação de  $k_{298}$  [W/(m.K)], condutividade térmica  $k$  à temperatura de  $T = 298$  [K], e de  $k_{Tg}$ , condutividade térmica  $k$  à temperatura de transição vítrea  $Tg$ , com  $Q$ .  
Os valores experimentais mostram grandes alterações com a concentração de  $Li_2O$  e por isso uma correção para a concentração deste elemento é adicionada [9].

$$\ln k_{298} = -0.424 + 0.00002 \exp\left(\frac{Q}{0.299}\right) + 3.2X_{Li_2O}$$

$$\ln k_{Tg} = -0.435 + 0.00005 \exp\left(\frac{Q}{0.332}\right) + 3.0X_{Li_2O}$$

Ideal aplicação para escórias com  $2 < Q < 3.3$ .

- 2) Para escórias com  $2 < Q < 3$ , encontrou-se valores de difusividades térmicas relativamente constantes entre 298 [K] e  $Tg$ . Por essa razão uma forma de calcular  $k$  se dá a partir dos valores de densidade  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] e de capacidade calorífica  $C_p$  [J/(kg.K)].

$$k = aC_p\rho$$

Para:

$$a = 4 \times 10^{-7} [\text{m}^2/\text{s}]$$

Para **Escórias Vítreas** [9, 23]:

Escórias cristalinas possuem valores entre 1.5 e 2.5 vezes maiores que escórias vítreas, e independentes da temperatura até o valor de  $T_g$ .

### 3.3.2 $k_r$ – Condutividade Radiativa

A chamada condutividade radiativa pode ter também papel importante em algumas escórias, principalmente nas mais vítreas. É observado que, em certos casos, a condutividade térmica aparente aumenta com a espessura da amostra, até um valor constante, quando a espessura atinge um valor crítico. Quando a amostra possui espessura maior ou igual a este valor crítico ela é chamada de óticamente grossa (*optically thick*).

O fenômeno de condutividade radiativa trata-se da absorção e re-emissão de energia entre diferentes camadas da amostra. Sua contribuição pode ser predominante em meios semi-transparentes (em até 90% dos valores de  $k$  aparente), ou dependente da composição da mesma (eg. Escórias com alto teor de FeO podem chegar a ter 40% do valor de sua condutividade térmica dependente deste fenômeno [22]).

Para amostras óticamente grossas (ou seja,  $\alpha d > 3$ ,  $\alpha$  = coeficiente de absorção do vidro,  $d$  = espessura da amostra) a condutividade radiativa pode ser calculada pela equação abaixo [7, 21], onde:  $n$  = índice de refração,  $\sigma$  = constante de Stefan-Boltzmann e  $T$  = temperatura [K].

$$k_r = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\alpha}$$

Este modelo é considerado na prática apenas para escórias vítreas, que têm condutividade calculada por:

$$k_{\text{aparente}} = k + k_r$$

## 3.4. Densidade $\rho$

Os componentes das escórias, em geral, possuem densidades parecidas, o que facilita sua modelagem. Muito dos modelos para estimar a densidade de escórias são baseados em ajustes numéricos de dados experimentais para composições específicas. Existem, no entanto, modelos para prever a relação entre volumes molares e as propriedades termodinâmicas da escória, ambas dependentes de sua estrutura.

Keene [24] desenvolveu a seguinte expressão, para escória metalúrgica a 1673 [K]:

$$\rho_{1673} = 2490 + 12(W_{FeO} + W_{Fe_2O_3} + W_{MnO} + W_{NiO}) [\text{kg}/\text{m}^3]$$

Muitos modelos para estimar a densidade da escória são descritos como modelos aditivos, onde se obtém o volume molar da escória [24, 25]:

$$V = \sum X_i V_i$$

$$\rho = M/V$$

Sendo  $M$  o peso molecular e  $V_i$  os volumes molares parciais. Embora usualmente os volumes  $V_i$  sejam assumidos equivalentes ao volume molar da substância pura, essa aproximação pode gerar grandes desvios da realidade, pois escórias não se comportam como misturas ideais. Estruturas de sílicas e alumina são complexas, formando estruturas com unidades poliméricas, como cadeias, anéis e redes tridimensionais. Neste caso além do fato dos valores de  $V_i$  diferirem do volume molar das substâncias puras, para alguns compostos, como  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  estes valores podem variar com sua composição.

Mills [22] realizou os cálculos da densidade para uma temperatura de referência de 1500 [°C], e ajustou os parâmetros  $V_i$ , levando em conta a variação de  $V_{SiO_2}$  e  $V_{Al_2O_3}$  com a sua composição. Assim temos  $V_i$  [ $10^{-6}m^3mol^{-1}$ ]:

$$\begin{array}{lll} V_{SiO_2} = 19.55 + 7.966X_{SiO_2} & V_{Al_2O_3} = 28.31 + 32.0X_{Al_2O_3} - 31.45X_{Al_2O_3}^2 & \\ V_{CaO} = 20.7 & V_{FeO} = 15.8 & V_{K_2O} = 51.8 \\ V_{MgO} = 16.1 & V_{Fe_2O_3} = 38.4 & V_{CaF_2} = 31.3 \\ V_{MnO} = 15.6 & V_{Na_2O} = 33 & V_{P_2O_5} = 65.7 \\ V_{TiO_2} = 24.0 & & \end{array}$$

Com variação com a temperatura de  $\frac{dV}{dT} = 0.01\% [K^{-1}]$

Persson et. al. [26]segundo uma diferente abordagem, estimou os volumes molares a partir de dados termodinâmicos. Para silicatos fundidos, as forças atrativas entre cátions e ânions deve se refletir na entalpia de mistura e no volume molar da quantidade molar integral da escória, uma vez que essas duas propriedades estão relacionadas à ligação entre íons vizinhos no sistema da escória, permitindo assim uma correlação direta entre os dois [25]:

$$\frac{V^M}{\sum X_i V_m} = \lambda \frac{H^M}{RT}$$

Onde: O índice  $M$  refere-se à quantidade molar integral da escória; O índice  $m$  refere-se à quantidade molar parcial da escória referente ao componente  $i$ ;  $H$  refere-se à entalpia de mistura;  $R$  é a constante dos gases;  $T$  a temperatura; e  $\lambda$  refere-se a uma constante determinada com dados experimentais para diferentes sistemas binários presentes na escória, com suas contribuições compostas posteriormente nesta única variável [25, 26].

### 3.5. Capacidade Calorífica $C_p$

A Capacidade Calorífica de escórias é fracamente afetada por sua estrutura sendo, portanto plausível ser estimada a partir dos valores molares parciais de cada um de seus componentes  $i$  [8, 9]:

$$C_p = \sum X_i C_{p_i}$$

A dependência de  $C_p$  com a temperatura deve ser levada em conta. Para escórias cristalinas esta é comumente expressa da forma:

$$C_p = a + bT - c/T^2$$

Assim, permite que seja calculado cada um de seus parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  separadamente levando em conta o parâmetro dos valores dos componentes individuais. Desta forma:

$$(a, b, c) = \sum X_i (a, b, c)_i$$

Os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  dos componentes da escória para esta dependência de  $C_p$  com a temperatura podem ser encontrados, a exemplo, na referência [27].

### 3.6. Calor Latente $\Delta H_{fus}$

De forma similar ao  $C_p$ , a entropia de fusão  $\Delta S_{fus}$  pode ser calculada pela soma dos valores parciais de entropia de fusão de cada componente da escória. O valor de  $\Delta H_{fus}$  pode ser calculado através da Regra de Richard [28] da seguinte maneira [8, 9]:

$$\Delta S_{fus} = \sum T_{liq} \Delta S_{fus_i}$$

$$\Delta H_{fus} = T_{liq} \Delta S_{fus}$$

A grande dificuldade desta técnica para obtenção de  $\Delta H_{fus}$  se dá por assumir que a mudança de fase ocorre em uma temperatura discreta  $T_{liq}$ , e não sobre um intervalo de fusão, além da necessidade, comum à grande maioria da determinação das propriedades, de conhecer-se o valor de  $T_{liq}$ .

## 4. Propriedades durante o Intervalo de Solidificação

O intervalo de solidificação da escória é geralmente muito alto. É interessante que de fato seja, pois quanto maior este intervalo, mais tempo haverá disponível para a adição de materiais para alterar sua composição química caso haja interesse. Os valores do Intervalo de Solidificação estão entorno de 100 e 400 [°C] normalmente, ou seja, durante este longo

intervalo, as propriedades da escória não são aquelas determinadas para seu estado sólido, tão pouco para seu estado líquido, sendo na verdade uma composição dos dois valores.

#### 4.1. Função Heaviside, e Funções $B(T)$ e $\varphi_T$

A função fração de líquidos em função da temperatura tem papel importantíssimo para determinar corretamente as propriedades do material de estudo no intervalo de mudança de fase sólido  $\leftrightarrow$  líquido. Nos casos em que esta mudança estende-se por um longo intervalo de temperaturas, quando desconhecida, aproximações lineares podem ser realizadas.

Neste caso, a função é definida como uma função rampa que tem valor igual a 0 em temperaturas menores ou iguais a de *solidus* ( $T_{sol}$ ) e 1 em temperaturas maiores ou menores iguais a temperatura *liquidus* ( $T_{liq}$ ). As propriedades da escória a partir dessa função fração de líquidos, que chamaremos de função  $B(T)$ , podem ser compostas com as propriedades da escória líquida (sufixo *liq*) e da escória sólida (sufixo *sol*) da seguinte maneira [29]:

$$\rho_{escória} = \rho_{sol} + (\rho_{liq} - \rho_{sol})B(T)$$

$$k_{escória} = k_{sol} + (k_{liq} - k_{sol})B(T)$$

$$C_{p_{escória}} = C_{p_{sol}} + (C_{p_{liq}} - C_{p_{sol}})B(T)$$

Ou seja:

$$T = T_{liq} \rightarrow B(T) = 1 \rightarrow \begin{cases} \rho_{escória} = \rho_{liq} \\ k_{escória} = k_{liq} \\ C_{p_{escória}} = C_{p_{liq}} \end{cases}$$

$$T = T_{sol} \rightarrow B(T) = 0 \rightarrow \begin{cases} \rho_{escória} = \rho_{sol} \\ k_{escória} = k_{sol} \\ C_{p_{escória}} = C_{p_{sol}} \end{cases}$$

$$T_{sol} < T < T_{liq} \rightarrow 0 < B(T) < 1$$

Embora esta curva  $B(T)$  quando levantada experimentalmente, ou simulada por relações termodinâmicas em muitos casos seja de fato aproximadamente linear, o uso desta aproximação induz a dois possíveis erros. O primeiro refere-se à imposição de uma uniformidade da mudança de fase não necessariamente verdadeira, o segundo é a introdução de uma mudança abrupta no comportamento da curva nos valores  $T_{sol}$  e  $T_{liq}$ . Tal mudança inclui singularidades que não permitem que a mesma seja derivável nestes pontos e, em termos de modelamento computacional, dificultando sua convergência.

O fato de  $B(T)$  ser derivável é uma característica desejável, uma vez que outra consideração a ser feita é o Calor Latente de Fusão no modelo. Observando o balanço de energia, observa-se que há duas formas de fazer isso. Uma das maneiras é adicionar ao

programa uma fonte de calor que permanece ativa apenas durante o intervalo de fusão/solidificação, cujo calor emitido [W/s] corresponde a:

$$Q_{fus} = \rho \Delta H_{fus} \varphi_t$$

Onde  $\rho$  é a densidade da escória [kg/m<sup>3</sup>],  $\Delta H_{fus}$  é seu Calor Latente [J/kg] e  $\varphi_t$  é uma função que representa a taxa da mudança de fase no tempo  $\varphi_t = \frac{dB(T(t))}{dt}$  [1/s]. O calor latente implementado desta forma, no entanto, pode trazer inconveniências para a convergência numérica na imposição da existência de  $Q_{fus}$  somente no intervalo de mudança de fase.

Para driblar os problemas de convergência que podem ocorrer, pode-se alternativamente adicionar o calor de fusão ao cálculo do  $C_p$  da escória.

Considerando que

$$\Delta H = \int C_p dT$$

Podemos reescrever a equação de  $C_p$  [J/kg.K] como:

$$C_p = C_{p_{escória}} + \Delta H_{fus} \varphi_T$$

Onde  $C_{p_{escória}}$  seria o valor da Capacidade Calorífica avaliada para a escória [J/(kg.K)],  $\Delta H_{fus}$  seu Calor Latente [J/kg] e  $\varphi_T$  é uma função que representa a taxa da mudança de fase em função da temperatura  $\varphi_T = \frac{dB(T(t))}{dT}$  [1/K]. Esta abordagem é mais comum [29, 30, 31, 32, 33] por sua praticidade, englobando o tais propriedades do material.

Nesse caso a dificuldade seria determinar uma função adequada para compor a alteração das propriedades na mudança de fase, que mantenha a aproximação linear mas que seja continuamente derivável. A literatura [30, 31, 34] recomenda o uso das funções Heaviside para tanto.

Uma função Heaviside é uma função de passo denotada como  $H(x)$ , e é conhecida como função degrau unitário. Esta função pode ser definida como [35]:

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \frac{1}{2} & x = 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

Para tratar do problema em questão, e definir a equação  $B(T)$ , partimos da função Heaviside e realizamos a operação de suavização de forma a remover as singularidades da função. A suavização é tal que a função obtida, chamada *Smooth Heaviside*  $H_\varepsilon(x)$ , é derivável em até duas ordens. Neste processo é feito o chamado “*smearing*” da função, ou seja, o intervalo de  $(x)$  da função original onde ocorre a mudança de valores 0 a 1 é “esticado”, para corresponder ao intervalo de mudança de fase.

A distribuição Delta de Dirac  $\delta(x)$  pode ser obtida como a derivada da função Heaviside. Este fato é particularmente importante para a construção da função  $\varphi_T$  [30, 31, 34], uma vez que após a suavização, o Delta de Dirac é levado a uma curva normal (figura 5). Assim a influência do valor de  $\Delta H_{fus}$  sobre  $C_p$  se dará em uma distribuição normal e somente no intervalo de mudança de fase.

A literatura reporta algumas formas usuais para esta função, dentre elas:

$$H_\varepsilon(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < -\varepsilon \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{x}{\varepsilon} + \frac{1}{\pi} \sin \frac{\pi x}{\varepsilon} \right] & \text{se } |x| \leq \varepsilon \\ 1 & \text{se } x > \varepsilon \end{cases}$$

Onde o termo  $\varepsilon$  é responsável por fazer o salto de valores corresponder ao intervalo de fusão/solidificação.

Entretanto é muito comum softwares possuírem internamente suas próprias funções Heaviside definidas. No software COMSOL Multyphysics<sup>tm</sup> utilizado neste trabalho a função *Smooth Heaviside* derivável em duas ordens é chamada de *flc2hs*.

Assim, baseando-se no uso da função Heaviside visto na literatura, definiu-se a transição de fases como uma função suave:

$$B(T) = H_\varepsilon(T) = flc2hs(T - T_m, dT)$$

Onde  $T$  é a temperatura, parâmetro da equação;  $T_m = (T_{liq} + T_{sol})/2$  é a metade do intervalo de solidificação, onde estará centralizada a função  $B(T)$ ; e  $dT = (T_{liq} - T_{sol})/2$  é metade do intervalo de fusão/solidificação.

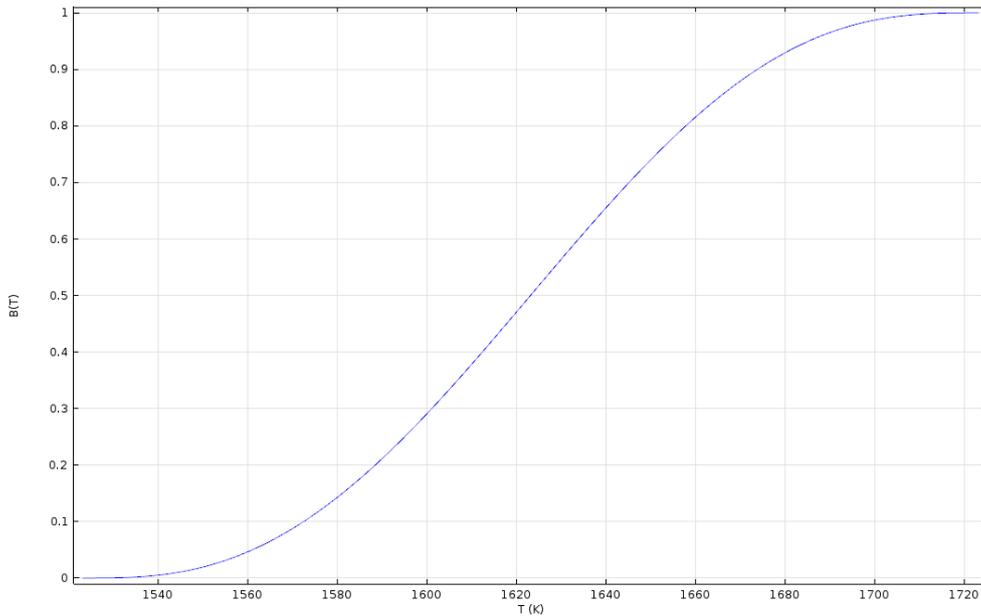


Figura 4. Função  $B(T) = flc2hs(T - T_m, dT)$  no intervalo exemplo  $[T_{sol} = 1523,15[K], T_{liq} = 1723,15 [K]]$ .

Como descrito anteriormente, quando realizada a diferenciação da função suavizada Smooth Heaviside  $H_\varepsilon(x)$ , obtém-se uma função com formato gaussiano, no lugar da função Delta de Dirac  $\delta(x)$ . É com esta curva que é construída a função  $\varphi_T$ . Diversas equações para esta equação são reportadas na literatura [30, 29, 31, 32]. Entretanto esta deve ser consistente com a definição de  $B(T)$  e, portanto, a equação que neste caso deve ser utilizada é  $\varphi_T = \frac{dB_\varepsilon(T)}{dT} = \frac{dB(T)}{dT}$ . Esta derivação foi também realizada no software COMSOL Multiphysics<sup>tm</sup> definido da forma  $\varphi_T = d(B(T), T)$ .

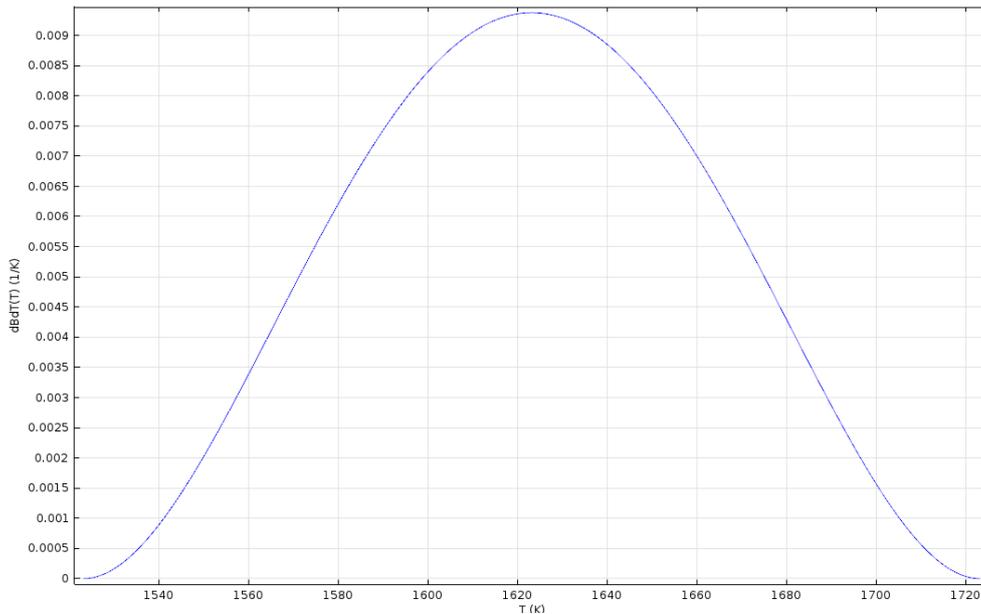


Figura 5. Função  $\varphi_T = \frac{dB(T)}{dT}$  no intervalo exemplo  $[T_{sol} = 1523,15[K], T_{liq} = 1723,15 [K]]$ .

Assim a equação para  $C_p$  é:

$$C_{p_{escória}} = C_{p_{sol}} + (C_{p_{liq}} - C_{p_{sol}})B(T) + \Delta H_{fus} \frac{dB(T)}{dT}$$

## 4.2. Função $A(T)$ e Viscosidade $\mu$

Para finalizar o tratamento das propriedades, a expressão obtida para a viscosidade  $\mu$  é de formato exponencial da forma  $\mu = a \exp(bT)$ . Dependendo dos valores das constantes obtidas para  $a$  e  $b$ , no intervalo de solidificação/fusão  $[T_{sol}, T_{liq}]$  a variação dos valores de viscosidade é muito grande, variando de valores muito pequenos para  $T_{liq}$  para valores muito grandes em  $T_{sol}$ . Não obstante, quando grande parte da escória já está no estado líquido em valores próximos de  $T_{sol}$ , a mudança nos valores de  $\mu$  é insignificante, pois o comportamento da escória perdeu a maior parte de sua fluidez.

Alguns modelos matemáticos consideram que a mudança significativa ocorre no intervalo de temperaturas entre  $T_{sol}$  e  $T_m = (T_{liq} + T_{sol})/2$ , a metade do intervalo de solidificação [29, 33]. Biwole et al. [33] e Belhamadia et al. [36] propõem a seguinte relação:

$$\mu = \mu_{liq}(1 + A(T))$$

$$A(T) = \frac{a(1 - B(T))^2}{(B(T)^3 + b)}$$

Onde  $\mu_{liq}$  é a viscosidade média para o fluido totalmente líquido; e  $A(T)$  uma função que mimetiza a equação de Carman-Kozeny, com  $a$  é uma constante arbitrariamente alta e  $b$  uma constante arbitrariamente baixa, tornando válida a equação mesmo para as temperaturas nas quais  $B(T) = 0$ .

Entretanto, diferentemente das demais propriedades, o uso desta é opcional apenas para auxiliar a convergência do problema, devido ao grande aumento de  $\mu$  em temperaturas próximas de  $T_{sol}$ . Durante a simulação é importante que os valores efetivos de  $\mu$  estimado pelas propriedades durante todos os intervalos de temperatura sejam realizados.

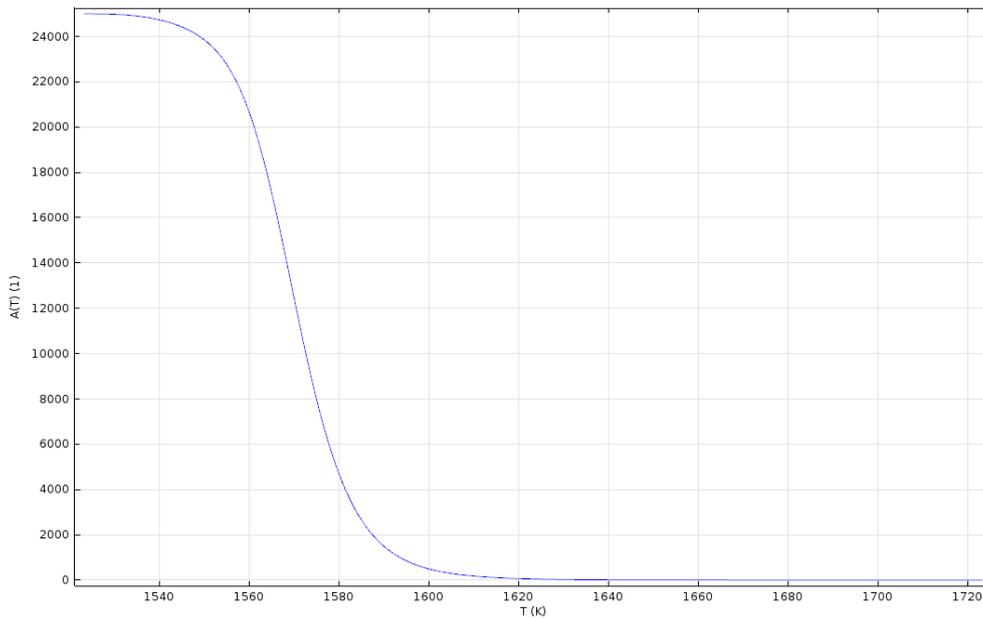


Figura 6. Função  $A(T) = \frac{a(1-B(T))^2}{(B(T)^3+b)}$  no intervalo exemplo  $[T_{sol} = 1523,15[K], T_{liq} = 1723,15 [K]]$  para  $a = 25$  e  $b = 0.001$

Resumindo, as Propriedades no intervalo de Fusão/Solidificação  $[T_{sol}, T_{liq}]$  serão definidas por:

$$\rho = \rho_{sol} + (\rho_{liq} - \rho_{sol})B(T)$$

$$k = k_{sol} + (k_{liq} - k_{sol})B(T)$$

$$C_p = C_{p_{sol}} + (C_{p_{liq}} - C_{p_{sol}})B(T) + \Delta H_{fus} \frac{dB(T)}{dT}$$

$$\mu = \mu_{liq}(1 + A(T))$$

Para:

$$B(T) = flc2hs(T - T_m, dT)$$

$$A(T) = \frac{a(1-B(T))^2}{(B(T)^3+b)}$$

## Parte 2: O Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

### 1. O Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e as Escórias Sintéticas

Em sua natureza, as escórias metalúrgicas são baseadas principalmente em sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Escórias Siderúrgicas que apresentam, entretanto, teores mais baixos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e basicidade muito alta, contendo em compensação altos teores de Óxidos de Ferro  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e saturação em  $\text{MgO}$ , sendo portanto bem representadas pelo sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeOx}$ .

O sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , também conhecido como CMAS é importante, pois atua em diferentes processos industriais, em especial, na indústria do aço, além de possuir aplicações em biocerâmica, refratários, manufatura de cimentos e no entendimento de reações em rochas ígneas e metamórficas. Especificamente para o estudo em escórias metalúrgicas, a mesma em altas temperaturas sobre diferentes faixas de composição de seus constituintes é bastante investigada [37].

Ainda que possa apresentar considerável complexidade, estudar as propriedades e os fenômenos sobre este sistema é uma tarefa mais simples do que o estudo de escórias industriais, devido à grande quantidade de componentes e, portanto, de variáveis, que são reduzidas. As escórias metalúrgicas, especialmente as de interesse do grupo de pesquisa, as Escórias de Aciaria podem ser simplificadas para este sistema, se negligenciado os Óxidos de Ferro contidos em grande quantidade em escórias desta natureza.

A ausência de compostos mais problemáticos como os de Ferro na sua composição das escórias remove dificuldades na manipulação experimental das mesmas, uma vez que para que sejam fundidas em pequenos fornos, ou para análises químicas e térmicas cadinhos de grafite e de platina podem ser utilizados. Em cadinhos de grafite, a altas temperaturas, existe a redução do ferro, causando modificação da composição da escória a ser estudada, ao passo que todas as análises que utilizam cadinhos de platina têm esse instrumento altamente contaminado pelo ferro devido à formação de uma liga Fe-Pt.

Tendo este fato em mente, propôs-se a simulação do resfriamento de Escórias Sintéticas baseadas no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . O estudo consiste em fundir as escórias baseadas neste sistema, para que estas sejam resfriadas direcionalmente em uma coquilha de cobre envoltas de uma luva refratária. O objetivo deste resfriamento é que a escória resfrie em diferentes taxas, dependendo da proximidade da escória com a coquilha. Assim, os produtos de diferentes velocidades de resfriamento podem ser estudados posteriormente. Para este trabalho, o objetivo central é a obtenção de curvas de resfriamento para validação de um modelo computacional do resfriamento.

## 2. Corridas Experimentais em Escórias Sintéticas de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

### 2.1. Montagem das Escórias Sintéticas

Para a montagem de escórias sintéticas foram consideradas duas diferentes composições. Foram desenvolvidas: Uma composição próxima às escórias de Alto Forno, contendo uma quantidade apreciável de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e saturada em MgO (ES1), e uma composição cujas propriedades estejam presentes na literatura (ES2). Uma composição que se assemelhe à escória de aciaria foi proposta, entretanto restrita a este sistema, com ausência de óxidos de ferro a mesma perderia significativamente parte relevante de sua composição, e sua composição final teria temperaturas de *liquidus* grandes o suficiente para que sua fusão não pusesse ser realizada em reatores de pequena carga.

Temos em porcentagem mássica as seguintes composições:

Composições das Escórias Sintéticas produzidas.

ES1		ES2	
CaO	45,50%	CaO	40,00%
SiO <sub>2</sub>	24,30%	SiO <sub>2</sub>	20,00%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,00%
MgO	14,20%	MgO	10,00%
<b>BI</b>	1,87	<b>BI</b>	2,00
<b>BI<sub>2</sub></b>	1,93	<b>BI<sub>2</sub></b>	1,42

As basicidades  $BI$  e  $BI_2$  foram definidas por:  $BI = \frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}}$  e  $BI_2 = \frac{W_{CaO} + 1.4W_{MgO}}{W_{SiO_2} + 0.6W_{Al_2O_3}}$ .

Estas escórias foram sintetizadas a partir dos seguintes reagentes químicos:

Tabela 4. Reagentes analíticos utilizados.

Reagente Analítico	Código	Pureza	Empresa
<b>CaCO<sub>3</sub></b> Carbonato de Cálcio grau PA	FMA00001128810500	>99%	Fmaia
<b>CaO</b> Óxido de Cálcio grau PA	-	>95%	Cromoline
<b>SiO<sub>2</sub></b> Dióxido de Silício grau PA	83340-1kg	<i>purum</i>	Sigma-Aldrich
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Óxido de Alumínio grau PA	06285-1kg	<i>purum</i>	Sigma-Aldrich
<b>MgO</b> Óxido de Magnésio grau PA	13139-500g	98%-100,5%	Sigma-Aldrich
<b>MgO</b> Óxido de Magnésio grau PA	-	>95%	Cromoline

Durante os primeiros experimentos, não havia disponível Óxido de Cálcio, nesse caso foi colocado o Carbonato de Cálcio em recipientes de Alumina e Calcinado durante uma noite em um forno a 900 [°C], para a obtenção do CaO.



Figura 7. Interior do Forno para Calcinação do Carbonato de Cálcio.

O período de uma noite foi para garantir que toda a massa de Carbonato de Cálcio pudesse ser calcinada. Este processo foi realizado diversas vezes, uma para cada escória sintética produzida. O forno é aberto após cerca de 6 horas, período para haver o resfriamento do sistema, para evitar choques de temperatura no recipiente de Alumina. A massa de Óxido de Cálcio produzida é imediatamente pesada, para confirmar a calcinação total do Carbonato de Cálcio, e garantir que as adições de massa sejam precisas, devido à hidratação que o óxido sofre.

Como exemplo: A um pote de alumina pesando 5013 [g] foram adicionados 497 [g] de Carbonato de Cálcio. Ao final da calcinação o pote (com o produto da calcinação) pesava 5290 [g] e, portanto, havia nele 277 [g] de produto calcinado. Devido a este fato sabe-se que foi produzida uma quantidade de  $497 - 277 = 220$  [g] de  $CO_2$  na calcinação. A calcinação ocorre de acordo com a reação abaixo:



Assim, para um rendimento de 100% da reação espera-se que 497 [g] de  $CaCO_3$  produza aproximadamente 218,5 [g] de  $CO_2$ . Como a quantidade medida foi de 220 [g] temos um rendimento superior a 100%, que se explica pelo rendimento prático de 100% da reação, somado à incerteza de 1 [g] da balança carregada em todas as medidas efetuadas.

Para efeito de comparação foram separadas também amostras de escórias reais de Alto Forno e escória siderúrgica LD de composição típica.

## 2.2. Equipamentos Utilizados

As corridas experimentais foram realizadas em um forno a indução Stokes, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, com capacidade nominal de 5,4 [kg] de aço e 15 [kW] de potência, basculável por acionamento manual.



Figura 8. Vista geral do equipamento de fusão.

As principais características do forno de indução são:

Tensão Operacional Máxima: 440 [V]  
Corrente Operacional Máxima: 36 [A]  
Frequência: 9600 [Hz]

O cadinho refratário utilizado é de grafite, de dimensões: Diâmetro Interno = 67 [mm] e Altura 150 [mm]. O forno é coberto com uma tampa refratária com um orifício onde é introduzida uma vazão de Argônio. O motivo desta vazão de gás é garantir a longevidade do cadinho de grafite durante o experimento impedindo a redução do mesmo durante o aquecimento devido ao oxigênio presente na atmosfera.

A coquilha de cobre para resfriamento da escória é formada por uma tampa de cobre, e uma base de aço SAE 1020 que forma tubos e um espaço vazio que será preenchido com água corrente. A coquilha possui dimensões (em [mm]) de acordo com o esquema da figura a seguir:

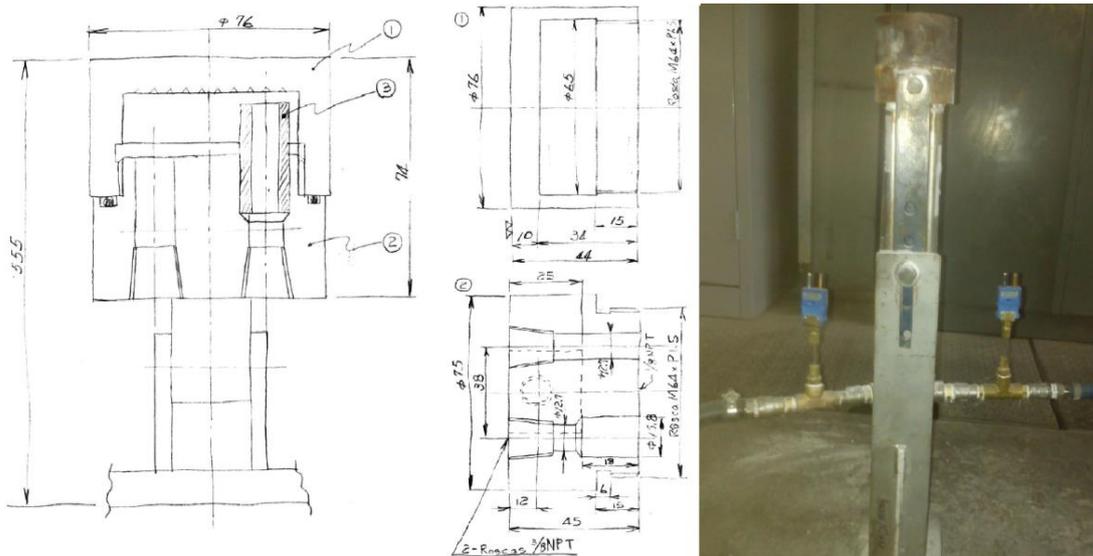


Figura 9. Esquema e Foto da Coquilha de Cobre.

As luvas refratárias utilizadas são materiais silico-aluminosos SUPERIBAR SA fornecidos pela empresa IBAR. A geometria da luva é: Altura = 130 [mm], Diâmetro Interno = 47,7 [mm], Diâmetro Externo = 11,85 [mm].

Tabela 5. Propriedades da luva refratária.

SUPERIBAR SA			
Análise Química (%)		Propriedades	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	ρ	2200 [kg/m <sup>3</sup> ]
SiO <sub>2</sub>	52	k	1,4-1,63 [W/(mK)]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	Porosidade	17 (%)

Para as medições foi utilizado um registrador de temperaturas Yokogawa com 6 canais, e de quatro a seis termopares tipo B (Platina/Ródio-Platina), quatro medindo o resfriamento da escória, e o restante para controle do forno.

Foram também realizados experimentos com escórias reais. Neste caso utilizou-se um cadinho de MgO de dimensões similares às do cadinho de grafite, envolto por um cadinho maior de grafite.



Figura 10. Cadinhos de Grafite (esquerda) e Óxido de Magnésio (direita).

### 2.3. Corridas Experimentais

As corridas experimentais tiveram duração média de uma hora no forno Stokes. Durante os primeiros 15 minutos ocorre o preaquecimento do forno, até o cadinho de grafite apresentar-se incandescente. Neste período a potência é elevada vagarosamente, começando com apenas 1 [kW] de potência no primeiro minuto, e elevada periodicamente até 15 [kW] aos 15 minutos.

O forno é então carregado aos poucos com a mistura de óxidos constituintes da escória sintética. Como o volume dos óxidos é muito maior do que o da escória formada, a adição é feita em intervalos à medida que a escória é formada. A mistura de óxidos demora em média 25 minutos para fundir e em 40 minutos o forno está totalmente carregado com 1 [kg] de escória. O restante do tempo é utilizado para aquecer a mistura fundida.



Figura 11. Carregamento do Forno com a Mistura de Óxidos.

Durante este processo a luva refratária é preaquecida, com termopares registrando em torno de 550 e 650 [°C] em seu interior, para minimizar a inércia do termopar e evitar choque de temperatura no momento contatos com a escória e possibilidade de trincas devido a isto. Após o forno estar carregado com 1 [kg] de escória, o aquecimento procede até que a mesma atinja temperaturas em torno de 1650 [°C] registradas em um pirômetro ótico. Assim, a escória é então vazada no interior da luva, e o restante sobre uma lingoteira aberta. É importante que este vazamento seja feito em uma velocidade que: seja rápido o suficiente para que o comportamento do resfriamento não seja afetado pelo mesmo; e lento o suficiente para que não haja a formação de bolhas devido à solidificação de uma película de escória na parede do diâmetro interno da luva, fato agravado caso não haja preaquecimento da mesma.

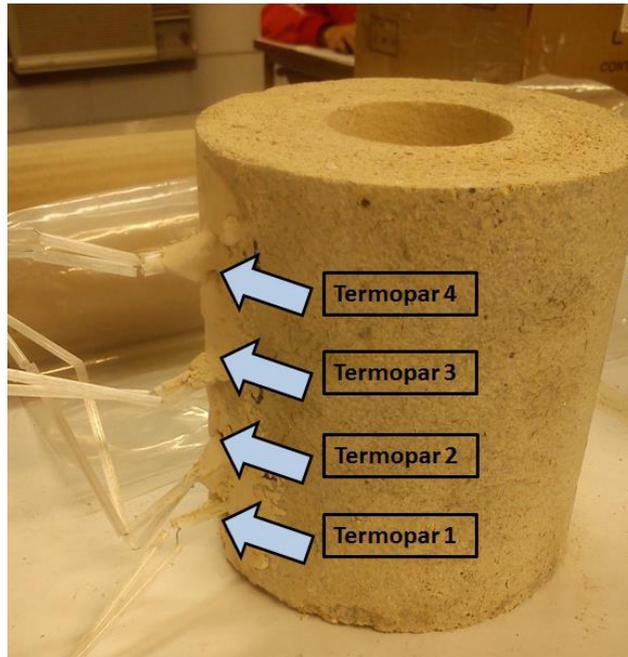


Figura 12. Localização dos termopares na Luva Refratária.



Figura 13. Retirada do cadinho do forno.



Figura 14. Vazamento da escória em luva refratária resfriada.

O procedimento para escórias reais é análogo, o problema em relação a essas escórias, como citado, é que sua composição possui óxidos de ferro que reduzem caso haja contato das mesmas com o cadinho de grafite. Dessa forma o aquecimento destas escórias foi realizado em um cadinho de MgO, pelo fato das mesmas serem já saturadas nesta substância. O cadinho de dimensões similares às do cadinho de grafite.

Entretanto exige-se mais cuidado durante o aquecimento da escória no forno, uma vez que o cadinho de MgO é sensível ao aquecimento, trincando completamente se o seu aquecimento ou resfriamento for muito bruto. Desta forma o este é envolto por cadinho maior de grafite que é aquecido pelo forno com taxa de aquecimento registrada e controlada de apenas 5 [°C] por minuto, somando cinco horas e meia de aquecimento até o momento da preparação para o vazamento.

### **3. Resfriamento do Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$**

As corridas experimentais apresentaram sucesso ao fundir os reagentes e formar a escória, no controle da temperatura da luva refratária, e em vazar a escória líquida no interior da luva refratária em uma velocidade controlada. Entretanto, o registro do resfriamento em si foi observado como problemático, o principal motivo pela abertura dos termopares. Somente a carga térmica da escória está em condições condizentes às faixas de operação dos termopares utilizados, entretanto quando somada à carga mecânica durante o vazamento, e em muitos casos em conjunto com a expansão da escória durante o resfriamento devido às

mudanças de fase, a abertura de termopares tornou-se lugar comum nas corridas experimentais.

Para contornar este fato, o termopar é protegido com um tubo fino de quartzo e é aplicada sobre ele uma tinta de Zirconita, protegendo assim a solda das pontas do termopar. O número de sucessos de medidas aumentou drasticamente, embora em alguns casos ainda existam perdas dos mesmos. Em contra partida, ao isolar de tal forma os termopares, espera-se que o tempo de resposta dos mesmos seja reduzido, o que é significativamente negativo para medições dinâmicas desta natureza, outro motivo pelo qual o pré-aquecimento da luva refratária é indispensável.

### 3.1. Curvas de Resfriamento

Observa-se nos resfriamentos registrados que a região com resfriamento mais intenso está mais próxima da coquilha de cobre. Em compensação o termopar mais alto, especialmente nos instantes iniciais ao resfriamento, tem resfriamento levemente mais acelerado do que os termopares de altura intermediária. Isso ocorre devido à perda de calor por radiação sofrida na face superior da escória, e essas pequenas diferenças são observáveis devido à baixa condutividade térmica da escória. Observa-se também que à medida que esfria, as temperaturas dos termopares se aproximam devido ao aumento da condutividade térmica da escória à medida que esta solidifica.

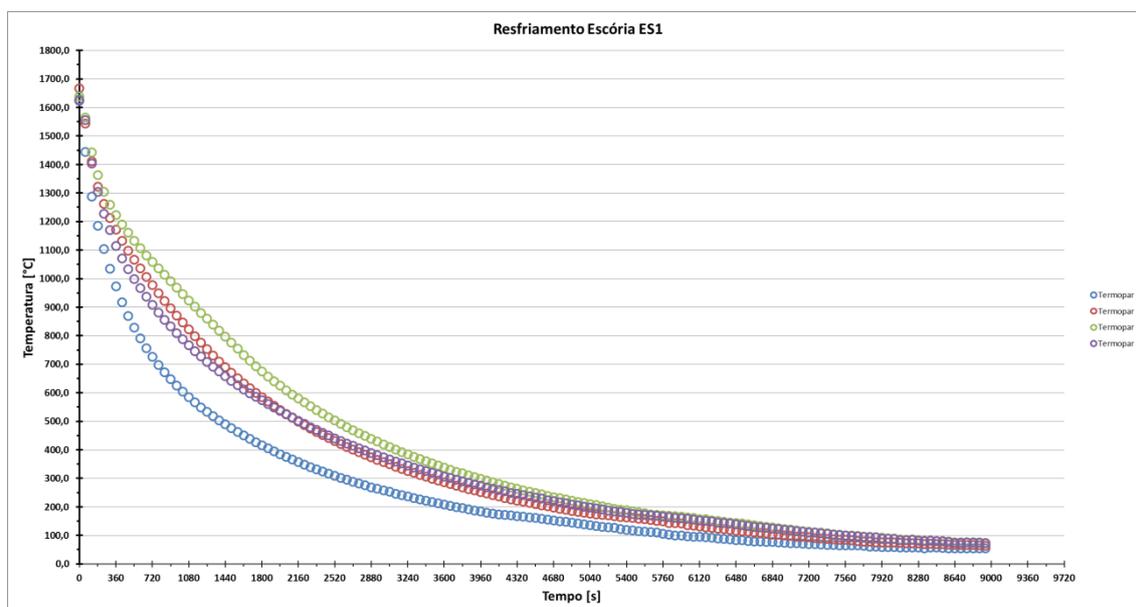


Figura 15. Curva de Resfriamento de Escória Sintética ES1.

Apesar do sucesso em fundir as escórias e mesmo de realizar as medições com os termopares, a maior parte das corridas experimentais com a escória ES1 falharam devido ao fato de que minutos após o vazamento, a luva se parte ao meio devido a uma provável expansão volumétrica da escória, acompanhada de pulverização de parte deste volume. Este fenômeno é discutido em maiores detalhes com o detalhamento das fases formadas no resfriamento, simuladas no software FactSage<sup>tm</sup> e presentes no item 3.2.



Figura 16. Resultado típico de experimento com escória ES1 observado minutos após o vazamento, evidenciando luva quebrada e pulverização da escória.

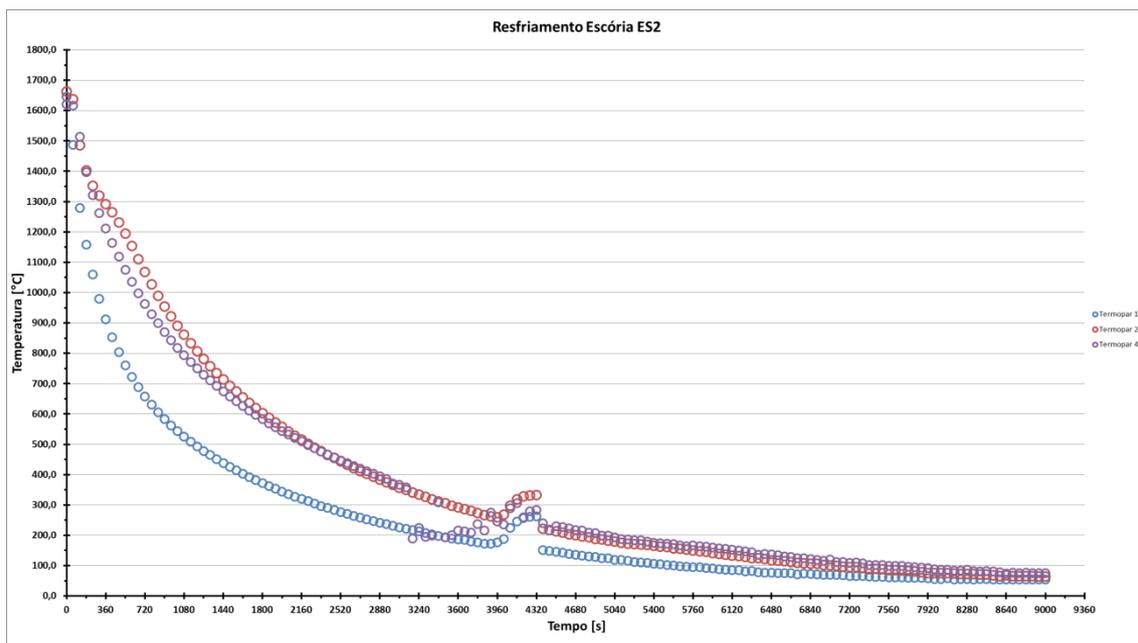


Figura 17. Curva de Resfriamento de Escória Sintética ES2.

Os fatos apontados sobre o resfriamento são observáveis no comportamento das curvas acima. Note que para a escória ES2, o Termopar 3 foi perdido mesmo após as medidas para minimizar a abertura destes durante a medida. Observa-se também nas regiões entre 3600 e 4320 segundos um desvio do comportamento da curva, cuja causa provável é proveniente de uma interferência no medidor de temperaturas devido ao uso de outro forno de indução vizinho neste período de tempo.

Em relação ao resfriamento das escórias reais, obtiveram-se as seguintes curvas:

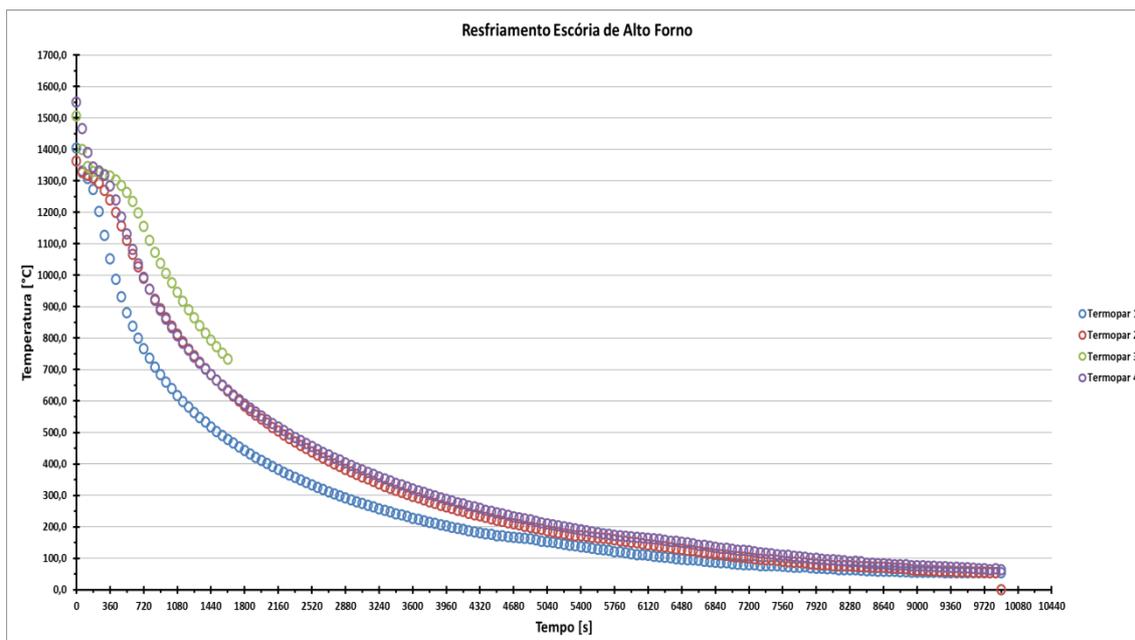


Figura 18. Curva de Resfriamento para a Escória de Alto Forno.

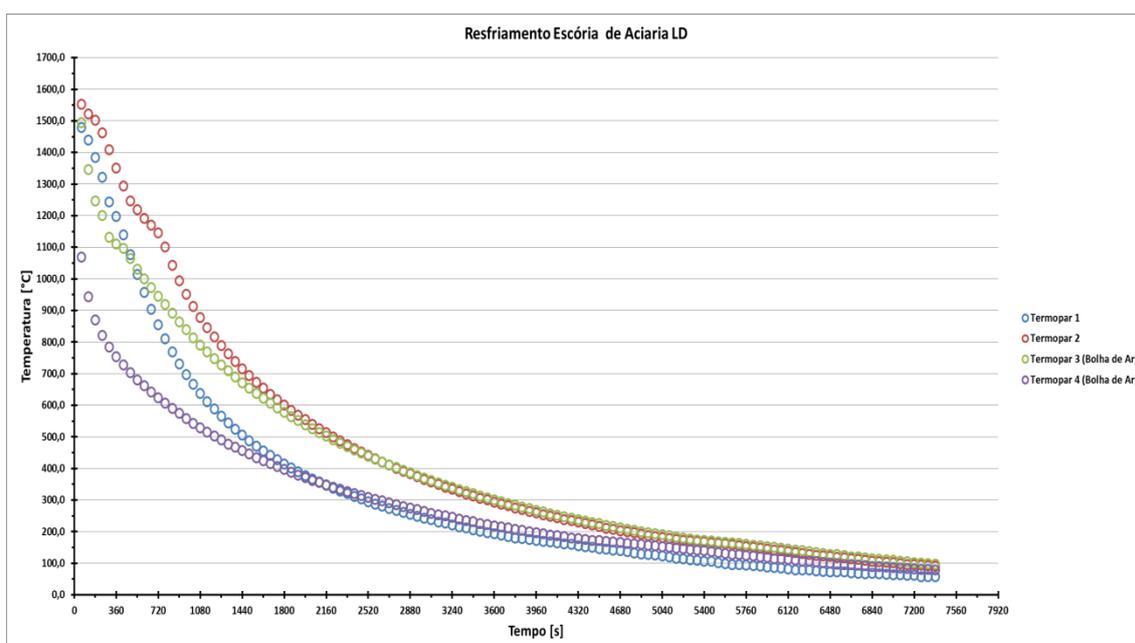


Figura 19. Curva de Resfriamento para a Escória de Aciaria LD.

As curvas de resfriamento para as escórias reais seguiram comportamentos similares às escórias sintéticas. Entretanto aqui houve também erros experimentais, como a abertura do termopar 3 para a escória de alto forno durante o resfriamento, e o comportamento anômalo dos termopares 3 e 4 da Escória de Aciaria LD. Entretanto este último foi compreendido após a avaliação das escórias após o resfriamento, onde constatou-se que ambos os termopares localizavam-se em uma bolha de ar formada. Portanto a temperatura efetivamente registrada por eles tratava-se do resfriamento do ar presente na bolha.

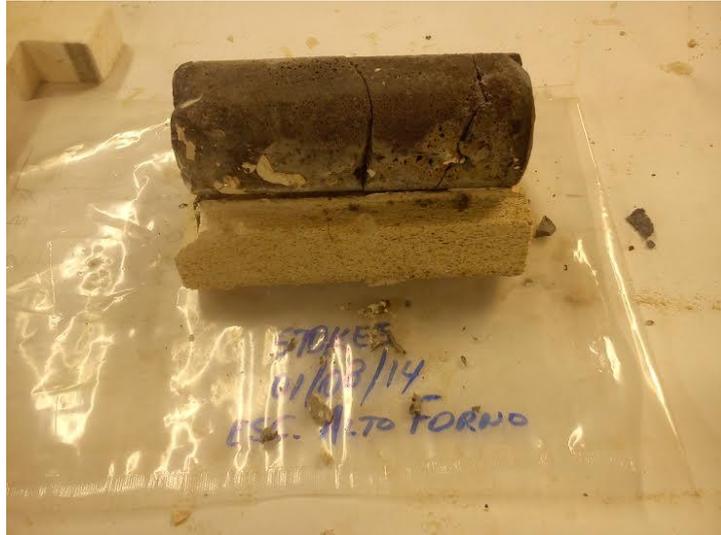


Figura 20. Avaliação do estado da escória de Alto Forno após o Resfriamento.

### 3.2. Diagramas e Simulações no FactSage<sup>tm</sup>

Os resfriamentos das escórias sintéticas foram também simulados no software FactSage<sup>tm</sup>, para melhor compreensão das fases formadas durante o processo, utilizando as bases de dados *FactPS* e *FToxid*. Para tanto existem duas opções: Resfriamento de Equilíbrio e Resfriamento Scheil-Gulliver.

No primeiro, a mudança de fase ocorre gradualmente através do resfriamento na linha de *liquidus*, e a composição do sólido e do líquido gradativamente muda durante o resfriamento, com a nucleação de sólidos que consomem o líquido completamente até a linha de *solidus*, e que continuam a reagir entre si por difusão. No segundo, o resfriamento é dado segundo as seguintes hipóteses: não existe difusão nas fases sólidas assim que formadas, a difusão que ocorre no líquido é infinitamente rápida, existe equilíbrio entre a interface sólido-líquido e os comportamentos das curvas *solidus* e *liquidus* são lineares [38].

Como se pode observar, as hipóteses para o resfriamento Scheil-Gulliver requerem que o resfriamento seja muito rápido, como no caso de um resfriamento em água ou em um cilindro rotatório. De maneira contrária do resfriamento de Equilíbrio, que requer um resfriamento lento o suficiente para que toda a escória solidificada esteja em fase cristalina. O resfriamento aqui realizado seria um intermediário, pois visualmente observa-se parte da escória solidificada em fase vítrea, entretanto a taxa de resfriamento ainda é várias ordens de grandeza menor que resfriamentos considerados rápidos, como o resfriamento em água.

Desta maneira, foi considerado que o resfriamento é mais próximo do equilíbrio. No entanto, a partir de certo ponto a hipótese de equilíbrio deixa de ser verdadeira e a escória permanece com as fases formadas até então. A localização exata deste ponto ainda é objeto de estudo, entretanto trabalhos em desenvolvimento têm avançado em direção a boas estimativas.

Para melhorar a simulação, foram pré-selecionadas algumas fases de aparecimento provável no resfriamento dentro da base de dados FToxid, baseando-se nos diagramas de equilíbrio encontrados em [6, 39]:

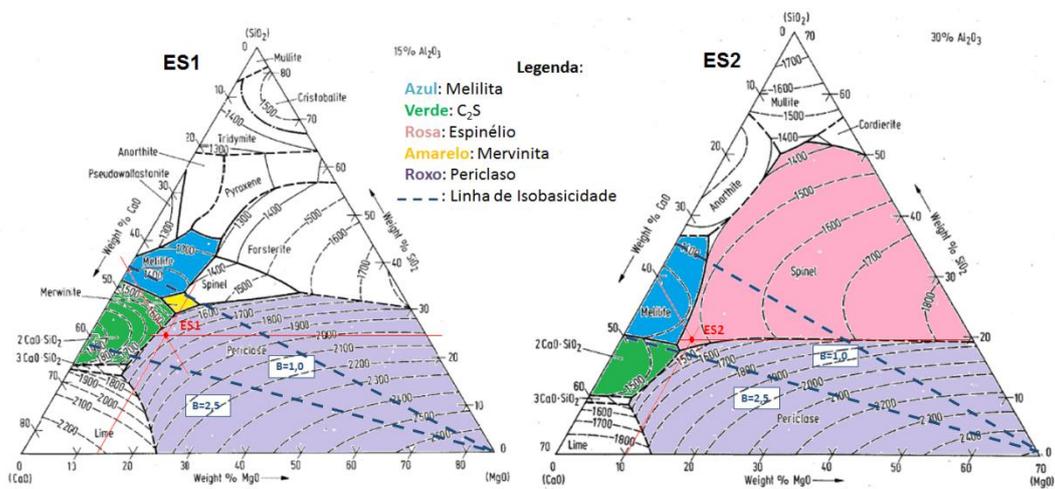


Figura 21. Diagramas de Equilíbrio para o sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO em 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evidenciando as composições ES1 e ES2.

As fases consideradas são aquelas que estão entre as regiões de Basicidade Binária de valor 1,0 e 2,5 tracejadas na figura acima, onde ambas as escórias sintéticas pertencem, em especial na região à esquerda com baixos teores de MgO, região além do Periclase. Observa-se nos diagramas acima que a porcentagem de Espinélío (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) aumenta para uma maior porcentagem mássica de alumina na escória. Junto deste fato, ocorre também o desaparecimento da Merwinita (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) e o deslocamento de C<sub>2</sub>S e Melilita (Ca<sub>2</sub>(Mg,Al)(Al,Si)SiO<sub>7</sub>) para regiões mais básicas. As simulações para o resfriamento no FactSage<sup>tm</sup> foram:

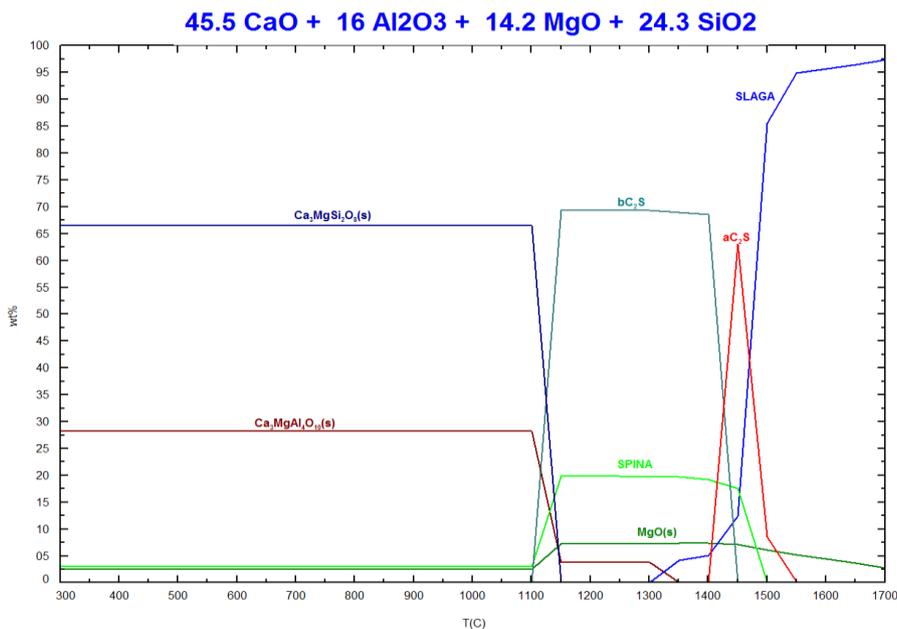


Figura 22. Simulação de Resfriamento no FactSage<sup>tm</sup> para ES1.

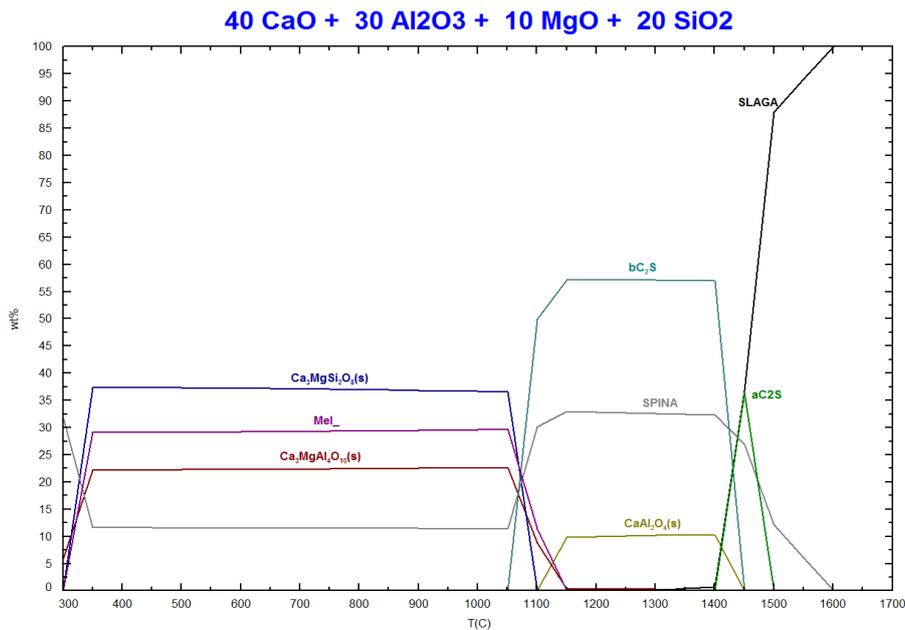


Figura 23. Simulação de resfriamento no FactSage<sup>tm</sup> para ES2.

Nestas simulações apresentadas, SLAGA representa a fração mássica de líquidos na escória, SPINA a formação de espinélios, Mel\_ a formação de um conjunto de minerais pertencentes ao grupo das Melilitas e.g. Gehlenita e Akermanita,  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  trata-se da Mervinita e estão também presentes as fases do silicato dicálcio  $\alpha\text{C}_2\text{S}$  e  $\beta\text{C}_2\text{S}$ , formação de MgO livre e  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ .

Para ambas as escórias, observa-se durante a solidificação a mudança das fases  $\alpha\text{C}_2\text{S}$  para  $\beta\text{C}_2\text{S}$ . O silicato dicálcio possui diversas formas polimórficas, sendo fase  $\alpha$  possui estrutura Hexagonal e  $\beta$  estrutura monoclinica, havendo também entre as duas algumas fases intermediárias com estrutura cristalina ortorrômbica. Essas fases são todas estáveis apenas em temperaturas elevadas, sendo à temperatura ambiente uma ainda outra fase, chamada de  $\gamma\text{C}_2\text{S}$ , de estrutura ortorrômbica. Esta mudança  $\beta$ - $\gamma$  é atérmica e displaciva (ou seja, ocorre apenas reajuste dos ângulos de ligações, sem necessidade de quebra entre ligações), e por essa natureza, é uma mudança rápida, através da rotação do tetraedro de  $\text{SiO}_4$  e de grandes movimentações dos átomos de cálcio. Esta mudança é associada a grandes aumentos de volume da escória (em torno de 12%), causando a desintegração do  $\text{C}_2\text{S}$  em pequenas partículas, fenômeno chamado de *dusting* [40].

A alta ocorrência de  $\beta\text{C}_2\text{S}$ , em especial na escória ES1 pode explicar o fenômeno ocorrido nas duas primeiras corridas experimentais com esta escória, onde durante o resfriamento a luva foi quebrada devido a uma pressão interna associada ao provável aumento de volume da escória, e aparecimento de um pó. A análise química do pó formado pode confirmar o fato da formação do  $\gamma\text{C}_2\text{S}$ . A ocorrência da mudança  $\beta$ - $\gamma$  é função da composição e da velocidade de resfriamento, em que para resfriamentos rápidos a fase  $\beta$  é estabilizada.

## Parte 3: Simulação das Escórias

### 1. Determinação das Propriedades

Para realizar modelagem computacional em Transferência de Calor e Fluidodinâmica em Escórias Metalúrgicas, as propriedades térmicas da escória são os fatores prioritários a serem considerados, modificando o comportamento do modelo como um todo. Como discutido, tais fatores são altamente dependentes da composição química da mesma e dificultando, portanto, uma generalização do problema.

Como discutido, o estudo da escória metalúrgica e suas propriedades pode ser realizado em função de sua composição. Além deste fato, escórias líquidas são feitas de íons e, portanto acompanhadas de reações eletroquímicas, incentivada pelas altas temperaturas presentes para que o sistema esteja neste estado. Não obstante, a precipitação de fases é também função da temperatura e envolvendo, portanto, uma constante mudança em suas propriedades, com a variação de sua composição. Porém este problema envolve difusão de espécies, nucleação e crescimento de fases, estando além do escopo do trabalho aqui previsto. Simulações termodinâmicas com relação às fases envolvidas foram feitas para condições de equilíbrio e calculadas utilizando o software FactSage<sup>tm</sup>, em contrapartida as propriedades da escória para as simulações da taxa de resfriamento foram realizadas à partir da composição original da escória fundida, permitindo assim a simulação da fluidodinâmica e da transferência de calor nestes sistemas para fins em que esta seja necessária.

Para obter os valores das propriedades em questão (Calor Específico, Calor Latente de Fusão, Condutividade Térmica, Viscosidade e Densidade) foram utilizadas as correlações apresentadas na Parte 1, sugeridas por K. C. Mills *et al.* [7, 9]. A determinação destas propriedades foi feita com auxílio de um arquivo de Excel<sup>tm</sup>, construído baseando-se em um arquivo do mesmo software desenvolvido pelo próprio Dr. K. C. Mills para um curso que ministrou, notificado na referência [2], adaptando novas funções e adicionando modelos nele não considerados.

### 2. Modelagem

Determinadas as equações para as propriedades, a escória pode ser modelada a fim de se obter informações sobre seu comportamento fluidodinâmico, e a transferência de calor nos diversos processos em que ela pode ser submetida. Para tanto foi utilizado o software COMSOL Multiphysics<sup>tm</sup>. O item a seguir descreve as equações de transporte utilizadas pelo software [41].

#### 2.1. Equações de Transporte

$$1) \frac{\delta \rho}{\delta t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

$$2) \rho \frac{\delta \vec{u}}{\delta t} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot \left[ -p \vec{I} + \vec{\tau} \right] + \vec{F}$$

$$3) \rho C_p \left( \frac{\delta T}{\delta t} + (\vec{u} \cdot \nabla) T \right) = -(\nabla \cdot \vec{q}) + Q$$

- $\rho$  – Densidade [kg/m<sup>3</sup>].
- $\vec{u}$  – vetor Velocidade [m/s].
- $p$  – Pressão [Pa].
- $\vec{I}$  – Matriz Identidade.
- $\vec{\tau}$  – tensor de Stress Viscoso [Pa].
- $\vec{F}$  – vetor Força Volumétrica [N/m<sup>3</sup>], que contém as forças aplicadas a um corpo, por unidade de volume.
- $C_p$  – Capacidade Calorífica à pressão constante [J/(kg.K)].
- $T$  – Temperatura absoluta [K].
- $\vec{q}$  – vetor Fluxo de Calor [W/m<sup>2</sup>].
- $Q$  – fontes de Calor [W/m<sup>3</sup>].

- ✓ A equação 1 é conhecida como Equação da Continuidade, e representa a conservação material.
- ✓ A equação 2 trata-se da Equação para a Conservação de Momento.
- ✓ A equação 3 descreve a Conservação de Energia, formulada em termos da Temperatura, ignorando a Dissipação Viscosa e o Trabalho de Pressão (podendo entretanto caso necessário ser incluídos como termos adicionais de Q).

Obs: Nas equações acima o operador  $(\vec{u} \cdot \nabla)$  é conhecido por advecção, que surge na descrição do referencial Euleriano.

A conservação de momento (equação 2) é conhecida como equação de Cauchy para o momento, e permite derivar a equação de Navier-Stokes, através de relações constitutivas para seu Tensor de Stress. O chamado Tensor de Stress  $\vec{\sigma}$  da formulação original foi substituído pelo termo  $[-p\vec{I} + \vec{\tau}]$  e, com as suposições básicas de Stokes, assumindo que o fluido é Newtoniano, temos:  $\vec{\tau} = 2\mu\vec{S} - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \vec{u})\vec{I}$ , sendo  $\mu$  a viscosidade dinâmica [Pa.s] dependente do estado termodinâmico e não do campo de velocidades, e  $\vec{S}$  o tensor Taxa de Deformação  $\vec{S} = \frac{1}{2}(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T)$ . Temos, portanto:

$$\rho \frac{\delta \vec{u}}{\delta t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left[ \mu(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \vec{u})\vec{I} \right] + \vec{F}$$

O vetor Força Volumétrica é normalmente considerado para fluidos como apenas a influencia de seu peso, caso não existam outras forças envolvidas. Neste caso teremos, para  $\vec{g}$  igual à aceleração da gravidade, a seguinte relação:  $\vec{F} = -\rho\vec{g}$ .

A transferência de calor é dada pela Lei de Fourier  $\vec{q} = -k\nabla T$ , onde  $k$  é a Condutividade Térmica [W/(m.K)] do material, aqui considerada uma propriedade isotrópica para todos os materiais trabalhados.

$$\rho C_p \left( \frac{\delta T}{\delta t} + (\vec{u} \cdot \nabla) T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q$$

## 2.2. Simulações

Para estudar o resfriamento direcional de escórias, a escória foi despejada sobre o interior de uma luva refratária, cuja base encontra-se sobre uma coquilha de cobre resfriado à água, permitindo contato com a superfície inferior da escória despejada. Quatro termopares, introduzidos atravessando o material refratário, registram o resfriamento da escória em diferentes alturas, como demonstrado anteriormente.

### 2.2.1. Objetivo da Simulação

Determinação do Gráfico: Temperatura x Tempo da escória resfriada unidirecionalmente pela coquilha de cobre, visando: validar o modelo de propriedades da escória, sugerir alterações no procedimento experimental para observação do mesmo fenômeno (forma de resfriamento, espessura e geometria da luva refratária).

### 2.2.2. Geometrias

A luva foi modelada de duas maneiras distintas. A primeira abordagem foi o tratamento através de uma geometria axissimétrica 2D, que posteriormente é revolucionada em um eixo para construir o sólido. Esta abordagem apresenta enormes vantagens na questão dos cálculos computacionais. Entretanto apesar da geometria em geral permitir este uso, o resfriamento da coquilha é feito por tubos que quebram esta simetria e, portanto, foi realizada uma segunda abordagem.

A segunda abordagem é o tratamento de uma geometria 3D. Entretanto um modelo puramente tridimensional necessita de maior quantidade de memória e muito tempo para sua computação e, portanto, para reduzir essa demanda computacional, o modelo foi suposto com simetria bilateral.

Para garantir que a vazão de água de resfriamento seja a mesma nos dois modelos, a entrada de água do modelo axissimétrico 2D foi deslocada para o centro da geometria e a saída foi modelada como um canal fino, de forma com que a área da coroa circular formada pela rotação da saída seja igual à área de entrada de água.

A sequência de imagens a seguir ilustra as geometrias aqui abordadas, primeiramente detalhando a coquilha de refrigeração, e em seguida todo o modelo.

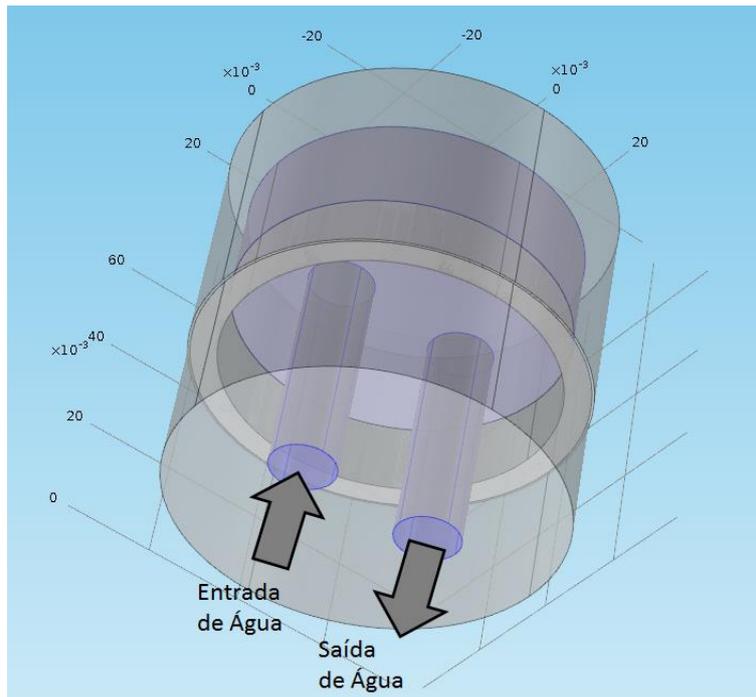


Figura 24. Base de resfriamento em 3D mostrando entrada e Saída de Água.

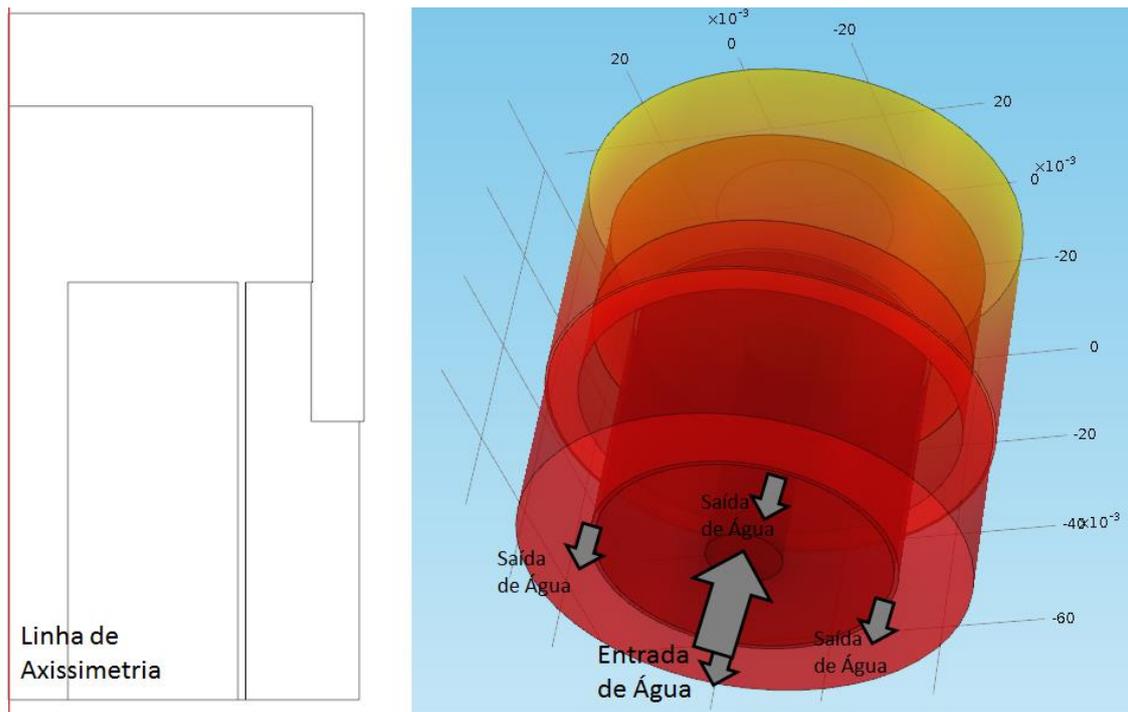


Figura 25. Base de resfriamento em simetria axissimétrica 2D, geometria e revolução 3D.

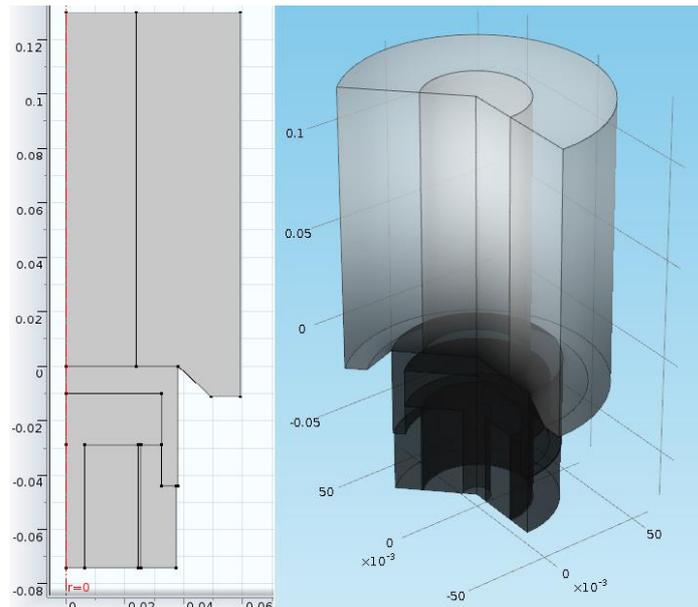


Figura 26. Modelo axissimétrico 2D, geometria e revolução 3D.

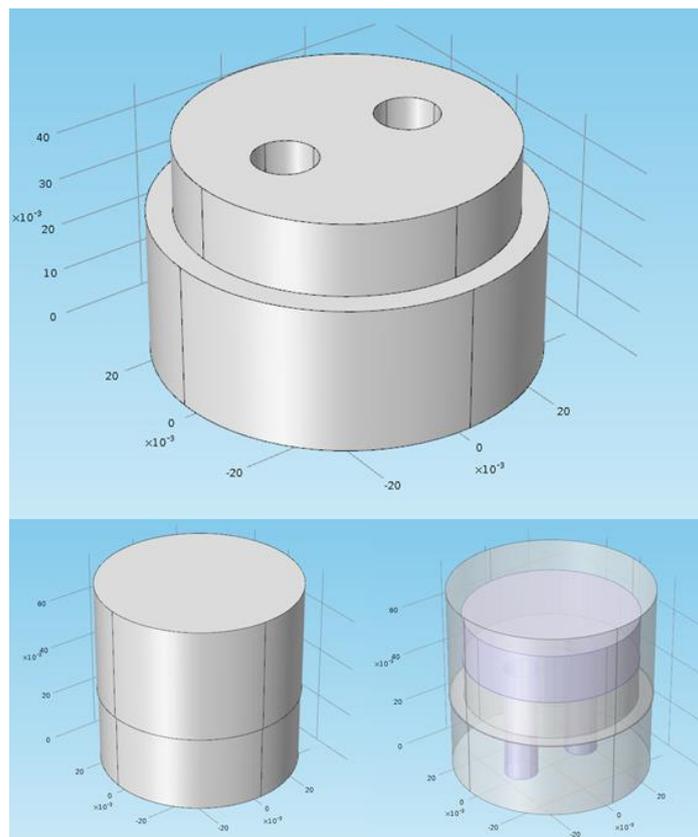


Figura 27. Coquilha de Refrigeração, modelo 3D.

Na figura acima, observa-se detalhes da Base de Aço SAE 1020 com os orifícios para a conexão de mangueiras na entrada e saída de água. Na parte de baixo, base com tampa de cobre. À direita a transparência permite ver em azul a região que conterá água em circulação.

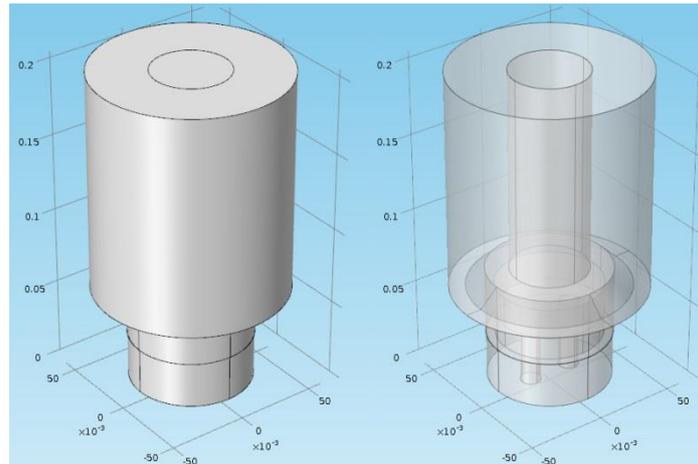


Figura 28. Geometria 3D completa. À direita, transparência permite ver detalhes do interior.

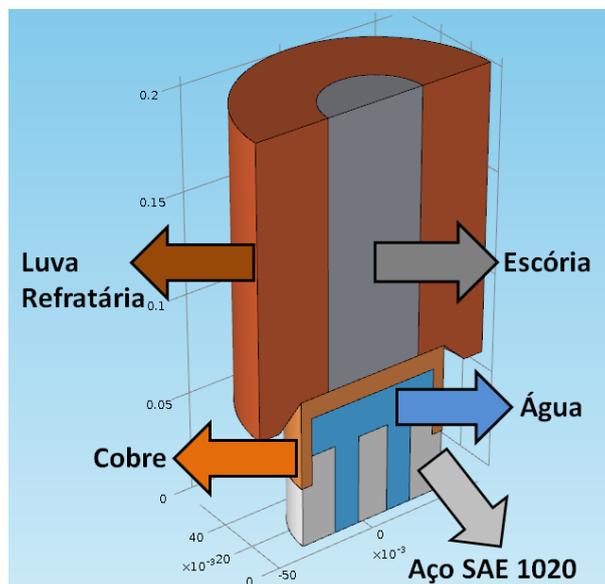


Figura 29. Geometria completa com corte no plano de simetria. Destaque para os diferentes materiais envolvidos.

### 2.2.3. Parâmetros

- Valores Iniciais

Temperatura inicial da escória: 1650 [°C]

Temperatura inicial da Luva Refratária: 600 [°C]

Temperatura inicial da Coquilha de Refrigeração: 25 [°C]

Temperatura da Água de Resfriamento na entrada da Base: 25 [°C]

- Propriedades dos Materiais

As Propriedades da Escória foram definidas como funções da Temperatura a partir da composição da Escória, a partir dos métodos apresentados. Foram selecionados os métodos que estão em maior acordo aos valores experimentais das propriedades de escórias de composição similar encontrados na literatura [39, 42, 43, 44, 45, 46, 47], cujos dados

presentes na mesma são utilizados como base para determinação das temperaturas de liquidus, intervalo de solidificação e as demais propriedades da escória.

Para as escórias ES2 de composição  $\text{CaO}=40\%/\text{SiO}_2=20\%/\text{Al}_2\text{O}_3=30\%/\text{MgO}=10\%$  foram comparadas as propriedades com os valores encontrados em [42, 43].

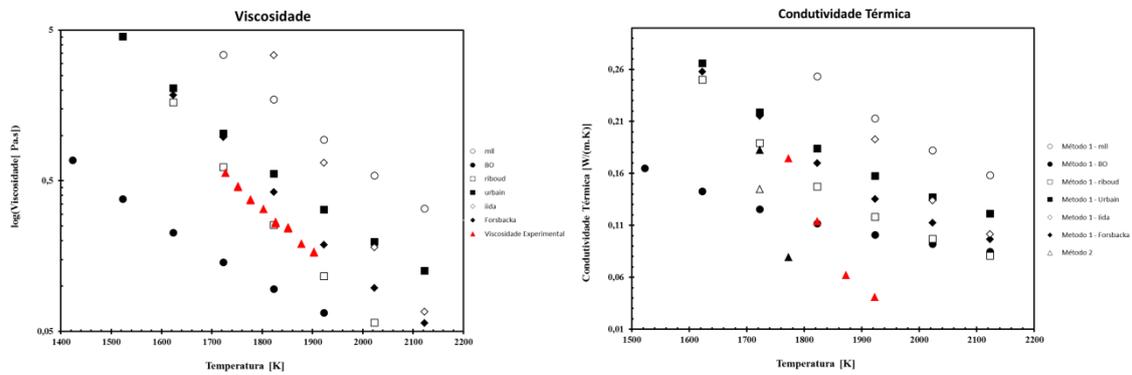


Figura 30. Comparação entre modelos e valores experimentais para Viscosidade e Condutividade Térmica.

Observa-se que o modelo Riboud para viscosidade foi o modelo que aproximou-se melhor dos dados experimentais, em contra partida para a condutividade térmica, nenhum deles mostrou-se totalmente adequado. Dado este fato, utilizou-se na simulação os próprios valores experimentais para a viscosidade da escória perfeitamente líquida.

Foram utilizadas para as escórias ES1 e ES2, de acordo com a literatura indicada e parte da simulação, as seguintes propriedades termofísicas:

**ES1:**

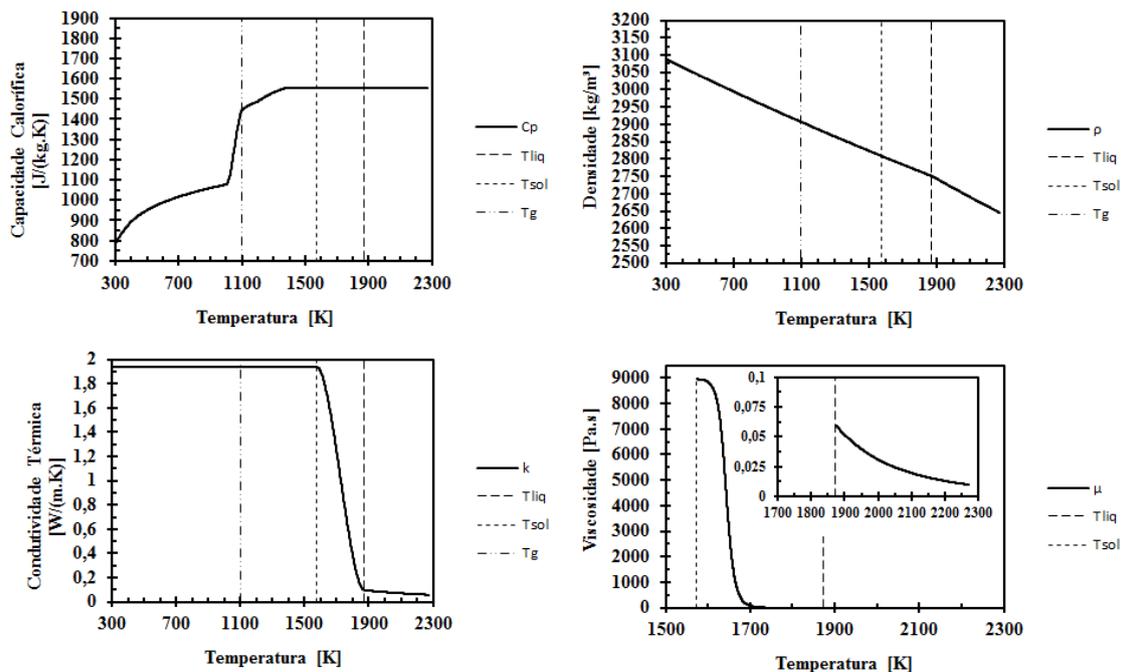


Figura 31. Propriedades da escória ES1.

Tabela 6. Parâmetros e Propriedades da Escória ES1.

Temperaturas			MMol. [g/mol]	NBO/T	Q	Λ	Δh <sub>fus</sub> [J/g]
T <sub>liq</sub> [K]	T <sub>sol</sub> [K]	T <sub>g</sub> [K]					
1873,15	1573,15	1102,324	57,96511	2,802199	1,197801	0,70432	720,6303

O modelo para a viscosidade utilizado foi o modelo de Riboud, e a condutividade térmica determinada pelo Método 1, com a viscosidade de Riboud. Ainda, a condutividade térmica para a fase cristalina é de duas vezes a condutividade térmica calculada para a fase vítrea. A densidade e a capacidade calorífica, calculadas para esta escória, foram consideradas sobre a fase vítrea, além de garantir-se que caso esses valores no intervalo de solidificação ultrapassassem os valores da fase líquida, esses o atingiriam como patamar. Observa-se, portanto, que há um aumento da capacidade calorífica em  $T_g$  devido à entalpia de vitrificação, e que a densidade da fase sólida tende à densidade na temperatura de liquidus. Para a viscosidade foi utilizada a função  $A(T)$  para garantir que na solidificação, a viscosidade aumente o suficiente para que o sistema deixe de se comportar como um fluido.

Sabendo que a condutividade térmica efetiva é aquela somada à condutividade radiativa, e dado o fato de que esse parâmetro, devido à sua complexidade para ser determinado sem parâmetros experimentais, optou-se por, dentre os métodos para determinar a condutividade térmica da escória em fase sólida, aquele que produzisse o valor mais alto.

**ES2:**

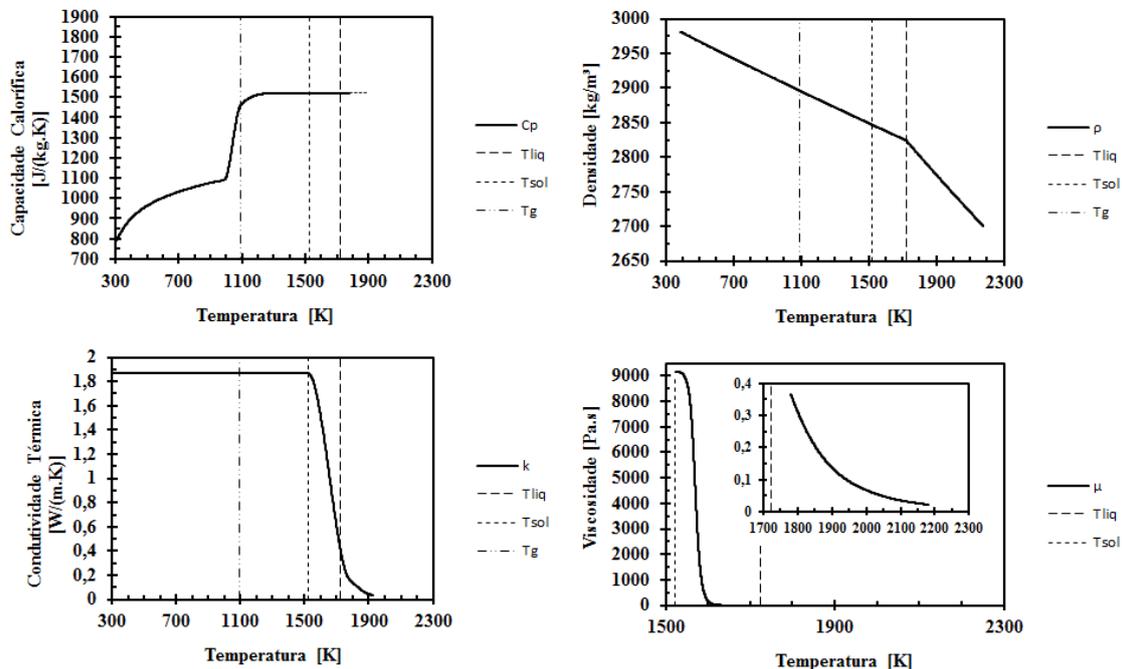


Figura 32. Propriedades da Escória ES2.

Tabela 7. Parâmetros e Propriedades da Escória ES2.

Temperaturas			MMol. [g/mol]	NBO/T	Q	Λ	Δh <sub>fus</sub> [J/g]
T <sub>liq</sub> [K]	T <sub>sol</sub> [K]	T <sub>g</sub> [K]					
1723,15	1523,15	1089,915	62,94449	1,447321	2,552679	0,667253	690,0616

Foram utilizadas para ES2 as propriedades encontradas em [42, 43], e extrapoladas para as correlações mais próximas destes valores. Dessa forma o modelo para a viscosidade utilizado foi o modelo de Riboud, e as demais propriedades obtidas analogamente à escória ES1. Parte do sucesso deste modelo para escórias sintéticas entende-se pelo fato de que o mesmo, assim como o modelo de Urbain, terem sido originalmente desenvolvidos sobre óxidos fundidos para diferentes sistemas, como o sistema ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Escória de Alto Forno:

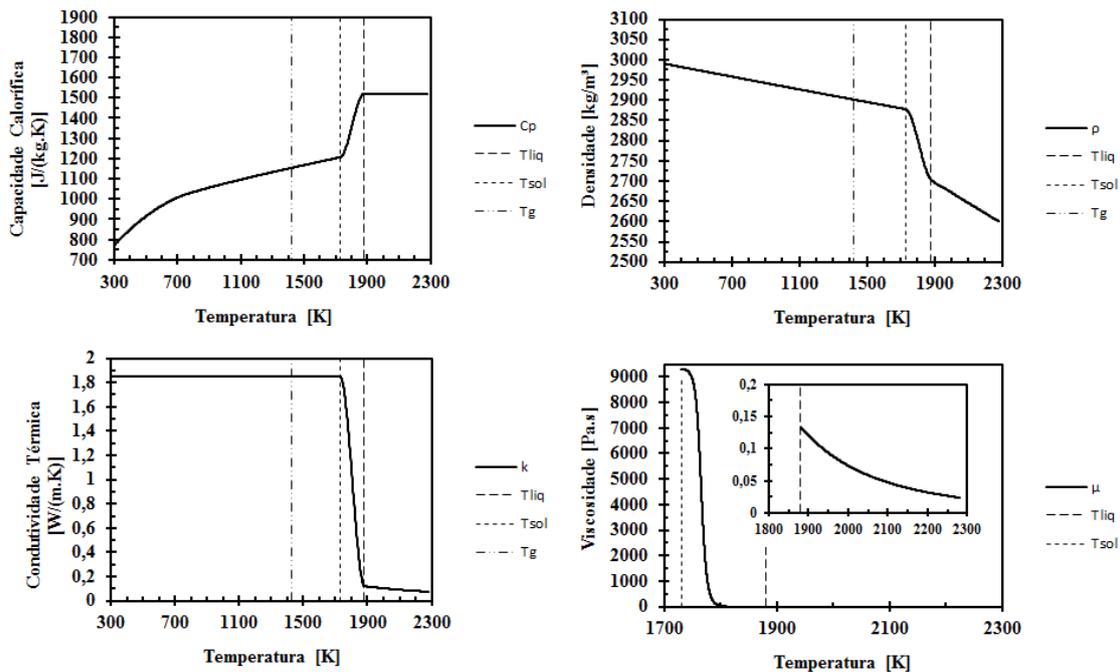


Figura 33. Propriedades da Escória de Alto Forno.

Tabela 8. Parâmetros e Propriedades da Escória de Alto Forno.

Temperaturas			MMol. [g/mol]	NBO/T	Q	Λ	Δh <sub>fus</sub> [J/g]
T <sub>liq</sub> [K]	T <sub>sol</sub> [K]	T <sub>g</sub> [K]					
1880,744	1730,744	1424,5	57,67657	2,321182	1,678818	0,670251	608,9027

As propriedades da escória de Alto Forno foram calculadas sobre composições típicas para a mesma. Devido a pouca formação de fase vítrea em comparação à fase cristalina nas corridas experimentais com a mesma, a capacidade calorífica e a densidade foram calculadas para escórias desta natureza. O modelo de viscosidade utilizado foi o lida, devido ao sucesso reportado na literatura para este modelo sobre escórias de alto forno [19]. Novamente, corrigiram-se os valores de viscosidade do líquido sobre o intervalo de solidificação com a função  $A(T)$ .

### Escória de Aciaria LD:

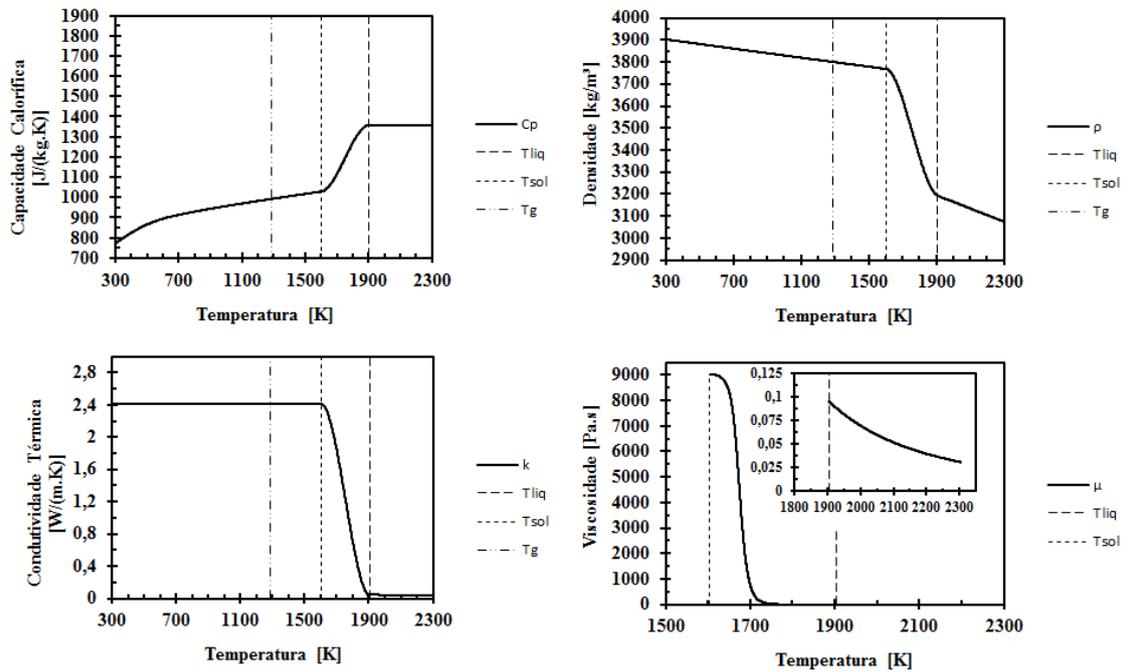


Figura 34. Propriedades da Escória LD.

Tabela 9. Parâmetros e Propriedades da Escória LD.

Temperaturas			MMol. [g/mol]	NBO/T	Q	Λ	Δhfus [J/g]
Tliq [K]	Tsol [K]	Tg [K]					
1904,435	1604,435	1289,176	64,60903	4	0	0,832057	557,5853

O tratamento sobre essas escórias foi similar ao realizado para escórias de alto forno. Entretanto escórias de aciaria apresentam um problema particular, com relação a todas as outras escórias aqui trabalhadas: sua faixa de composições. Devido a sua composição, as escórias de aciaria apresentam basicidades muito baixas, basicidade ótica alta e NBO/T alto. O que significa que este sistema de escórias apresenta caráter iônico muito elevado, constantemente interrompendo a formação de cadeias tetraédricas estruturadas. Os valores de NBO/T calculados pela correlação aqui apresentada são tão elevados que ultrapassam seu máximo valor plausível igual a quatro e, portanto, forçou-se a condição de que o valor desse parâmetro fosse justamente esse valor máximo, o que significaria que não existem oxigênios ligados não havendo assim formação de cadeia polimérica.

Note também que para essa faixa de composição, não há propriedade cuja correlação esteja dentro da faixa de validade, sendo necessária assim uma forçosa extrapolação de todos os métodos apresentados no trabalho. O modelo considerado para a viscosidade foi o modelo Urbain, que para escórias dessa natureza pode ser adequado [16], a condutividade térmica calculada com o método 1 utilizando viscosidade calculada com o mesmo método.

### Outros Materiais:

As Propriedades da luva refratária foram adquiridas do catálogo do fornecedor:

$$C_{p_{m\u00e9dio}} = 1100 \text{ [J/(kg.K)]}, \rho_{m\u00e9dio} = 2200 \text{ [kg/m}^3\text{]}, k_{m\u00e9dio} = 1,5 \text{ [W/(m.K)]}$$

As Propriedades do aço SAE 1020 foram obtidas nos sites de fornecedores deste material:

$$C_{p_{m\u00e9dio}} = 486 \text{ [J/(kg.K)]}, \rho_{m\u00e9dio} = 7872 \text{ [kg/m}^3\text{]}, k_{m\u00e9dio} = 51,9 \text{ [W/(m.K)]}$$

As Propriedades do Cobre e da Água utilizadas foram funções internas do banco de dados do COMSOL Multiphysics<sup>tm</sup>.

- Condições de Contorno

1. Plano de Simetria Central. (Modelo 3D)

Eixo de Simetria Axial. (Modelo 2D)

2. Radiação: Presença de Perda de Calor por Radiação na escória em sua face superior (em contato com o ar), utilizando emissividade média de  $\varepsilon = 0.85$  [22] e temperatura externa de 25 [°C].

$$-\vec{n}(-k\nabla T) = \varepsilon\sigma(T_{ambiente}^4 - T^4)$$

$\vec{n}$  = Vetor Normal à Superfície impondo que o calor seja perdido para o ambiente.

$\sigma$  = Constante de Stefan-Boltzmann =  $5.670373 \times 10^{-8}$  [W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>].

3. Força volumétrica: Presença das forças volumétricas nos fluidos, contabilizadas no termo Vetor Força Volumétrica  $\vec{F}$  na equação de quantidade de movimento. Para ambos os fluidos (escória e água) esta força foi considerada como igual à:

$$\vec{F} = -\rho_{fluido}\vec{g}$$

$\vec{g}$  = Aceleração da Gravidade, constante = 9.81[m/s<sup>2</sup>].

$\rho_{fluido}$  = Densidade do Fluido [kg/m<sup>3</sup>].

4. A Vazão de água de resfriamento foi medida durante o experimento e utilizada na Simulação. Temperatura da água de entrada constante igual a 25 [°C].

$$\vec{u}_{entrada} = 0.55 \text{ [m/s]}$$

5. Para os fluidos foi considerado condição de não escoramento nas paredes. Todas as superfícies que não trocam calor foram admitidas em um primeiro momento como termicamente isoladas (ausência de convecção natural do ar externo).

6. Troca de calor por Convecção Natural Externa na parede e no topo da luva refratária. O coeficiente de transferência térmica  $h$  [W/(m<sup>2</sup>.K)] é determinado pelo COMSOL através da seguinte correlação:

$$h = \begin{cases} \frac{k}{L} \left( 0,68 + \frac{0,67Ra_L^{1/4}}{\left( 1 + \left( \frac{0,492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right)^{4/9}} \right) & Ra_L \leq 10^9 \\ \frac{k}{L} \left( 0,825 + \frac{0,387Ra_L^{1/6}}{\left( 1 + \left( \frac{0,492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right)^{8/27}} \right) & Ra_L > 10^9 \end{cases}$$

Parede Horizontal:

$$\begin{aligned} \text{se } T > T_{ext} \quad h &= \begin{cases} \frac{k}{L} 0,54Ra_L^{1/4} & Ra_L \leq 10^7 \\ \frac{k}{L} 0,15Ra_L^{1/3} & Ra_L > 10^7 \end{cases} \\ \text{se } T \leq T_{ext} \quad h &= \frac{k}{L} 0,27Ra_L^{1/4} \end{aligned}$$

$Ra_L$  é o Número de Rayleigh, adimensional definido por  $Ra_L = \frac{g|(\partial p/\partial T)_p| \rho C_p |T - T_{ext}| L^3}{k\mu}$ , em que  $T_{ext}$  é a temperatura do ambiente externo 25 [°C] e  $L$  é o comprimento da Parede Horizontal ou Vertical.

#### 2.2.4. Resultados:

Primeiramente é realizada a comparação entre os métodos 3D e 2D, pois se ambos reproduzirem resultados equivalentes, opta-se pelo 2D devido ao ganho na velocidade de cálculos.

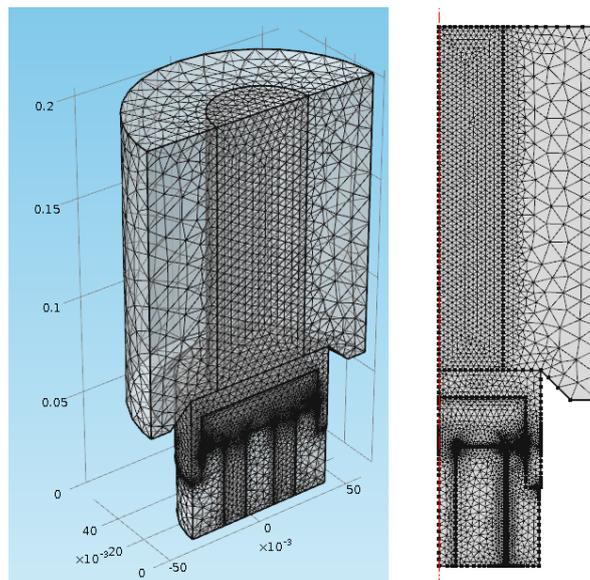


Figura 35. Malha gerada para a simulação das Geometrias 3D (esquerda) e 2D (direita).

A geração de malha foi realizada através do software COMSOL<sup>tm</sup> com refino adequado ao conjunto de equações presentes em cada domínio, sendo assim pré-selecionando as malhas dos domínios da escória e da água para a física fluidodinâmica e o restante para a transferência de calor em sólidos.

A geometria da malha é de tetraedros livres na geometria 3D e triângulos livres na geometria 2D, refinada com elementos de no máximo 0,0044 [m] e no mínimo  $8,38 \times 10^{-4}$  [m] para os fluidos e coquilha, e máximo de 0,0163 [m] e mínimo de 0,00204 [m] para a luva refratária. Utilizou-se refino nos contornos da geometria para um fator de escala de 0,35 o tamanho de cada elemento. Para a geometria 2D foram também realizadas simulações com refino de malha com um fator duas vezes maior, devido à pouca diferença no tempo de compilação comparado à geometria 3D.

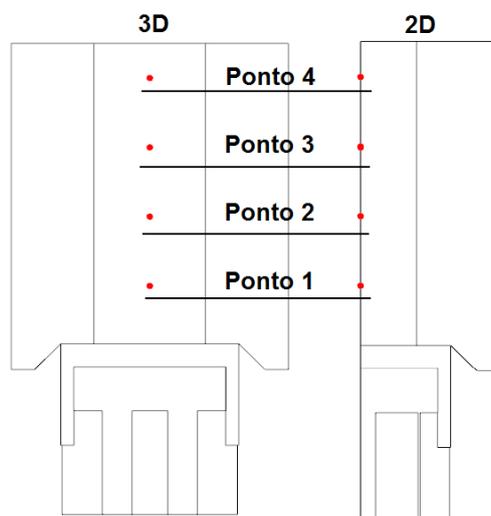


Figura 36. Pontos de Medida de Temperatura equivalentes à colocação dos termopares para as Geometrias 3D e 2D.

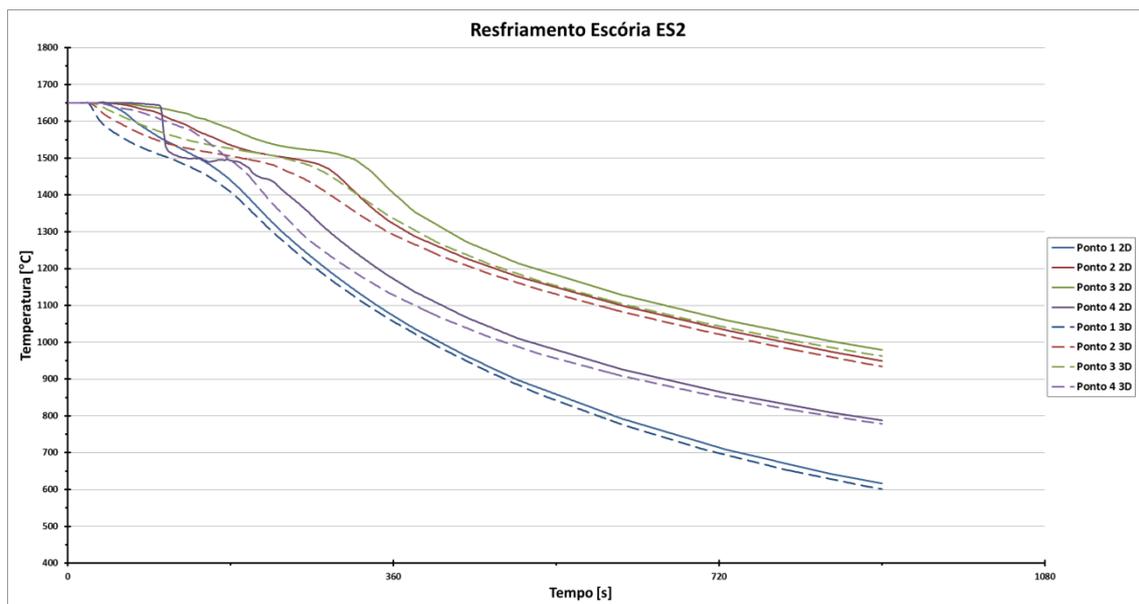


Figura 37. Comparação entre as Simulações 3D (linha pontilhada) e 2D (linha sólida) para a escória ES2.

Observa-se que o comportamento das curvas é similar para ambas às geometrias. Entretanto nos instantes iniciais observa-se uma grande perturbação nas medições do ponto 4 para a geometria 2D. Apesar deste fato, optou-se por realizar as simulações no modelo 2D devido ao ganho no tempo de análise devido à enorme diferença no tempo de compilação e pós-processamento dos dados (em escala de horas ou mesmo dias).

Os resultados aqui apresentados referem-se aos obtidos na geometria axissimétrica 2D:

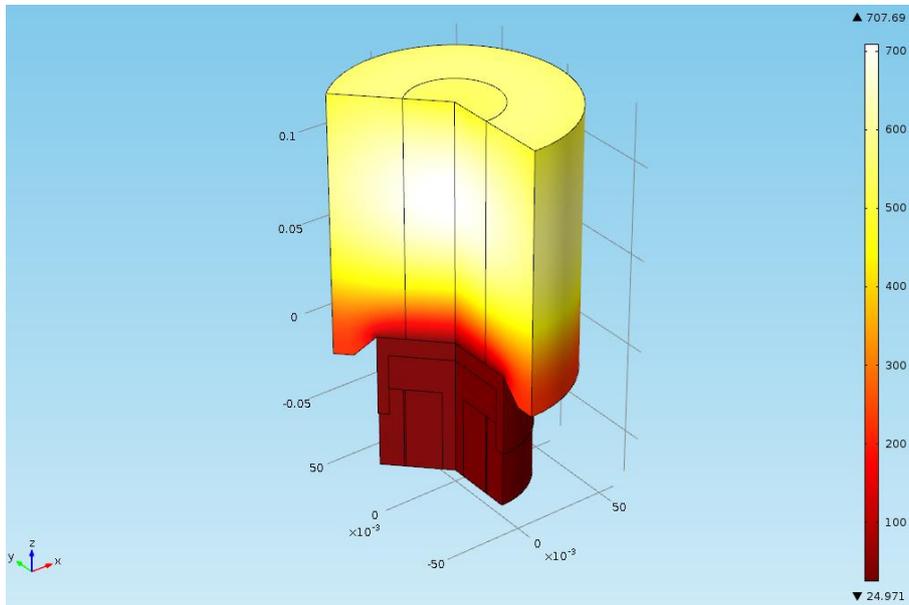


Figura 38. Perfil de Temperaturas da escória ES2 no instante  $t = 1800$  [s] em geometria 2D. Escala de Temperatura em  $^{\circ}\text{C}$

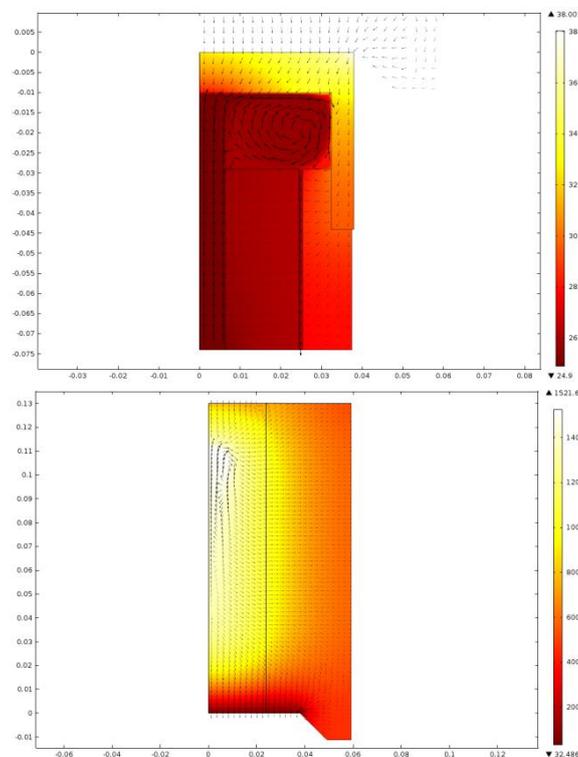


Figura 39. Perfil de Temperaturas da escória ES2 para o instante  $t = 300$  [s] em geometria 2D. Escala de Temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ .

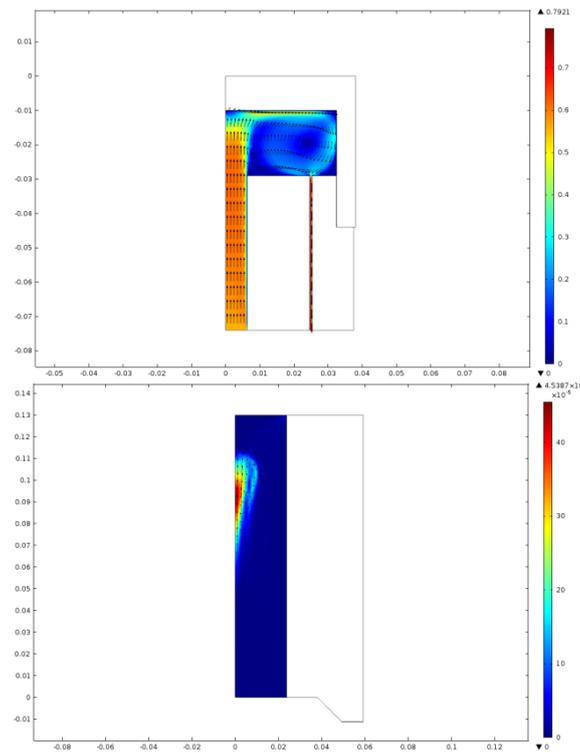


Figura 40. Perfil de Velocidades para escória ES2 no instante  $t = 300$  [s] em geometria 3D. Escala de Velocidades em [m/s].

Nas figuras acima, temos a coquilha de resfriamento na parte superior das imagens e o conjunto molde-escória na parte inferior, com as flechas indicando o Fluxo de Calor Total em proporção logarítmica. Observa-se na parte superior das imagens, que a troca de calor é intensa na água, proporcionada pela convecção forçada causada pela vazão de água, como observado na figura 40 superior. Essa intensa troca corrobora para que a temperatura do sistema de resfriamento mantenha-se baixa ao longo do tempo, permitindo o resfriamento da escória.

Para a escória, observa-se também o fenômeno de convecção natural, causado pela diferença de densidades proporcionada pelo gradiente de temperatura. Os valores de velocidade desta convecção na escória são muito mais discretos, mas corroboram para a uniformização da temperatura da mesma. Nota-se na figura 39 inferior que certas regiões apresentam perfil de fluxo de calor linear, estas estão associadas à parcela de escória solidificada, onde há apenas transferência de calor por condução, fenômeno predominante nas regiões próximas à base de resfriamento, em contato com a luva ou com o ar, regiões onde a troca de calor é mais intensa.

Com os resultados acima, primeiramente realizou-se a verificação dos balanços térmicos e quantidade de movimento, para certificar que as conservações de energia e de quantidade de movimento estão sendo respeitadas. Em seguida foram analisados os gráficos de temperatura versus tempo em pontos próximos aos pontos correspondentes aos termopares.

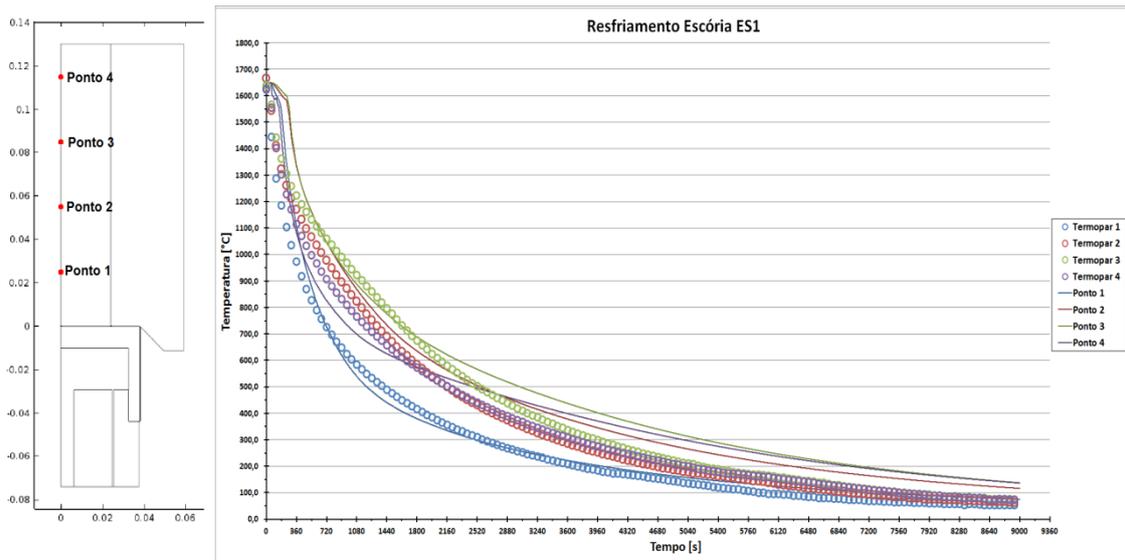


Figura 41. Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES1.

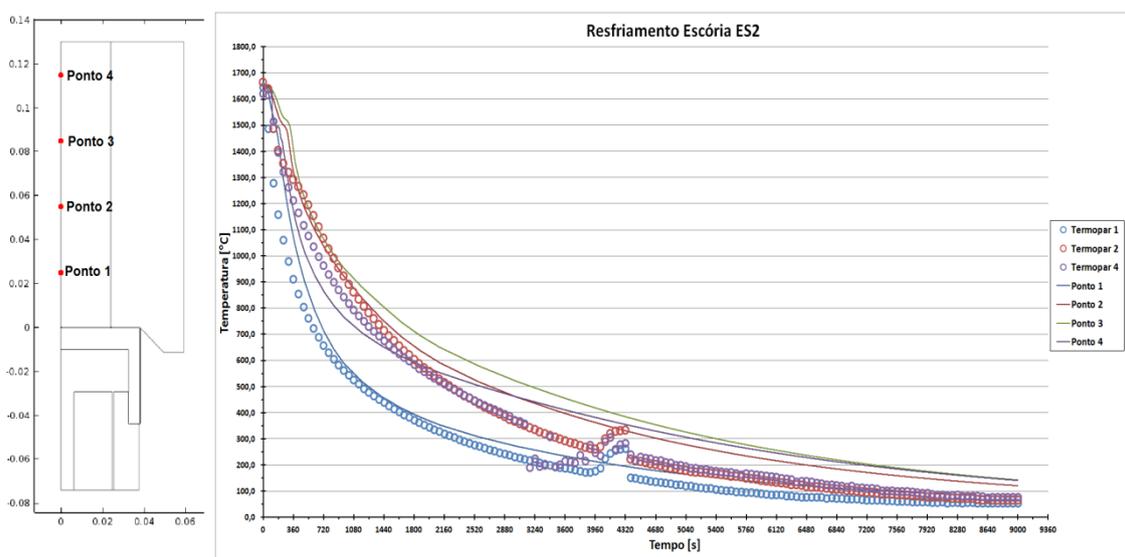


Figura 42. Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES2.

Nos gráficos, as curvas de resfriamento correspondem aos pontos indicados à esquerda. Observa-se que quando comparados aos termopares do procedimento experimental, ambas as simulações para escória sintética apresentaram resultados que reproduziram o comportamento geral das curvas de resfriamento. Os resultados mais satisfatórios encontrados referem-se ao primeiro termopar, o mais próximo da coquilha de resfriamento. Em compensação, à medida que o tempo avança para os demais, o erro entre a simulação e os dados experimentais aumenta. Isto deriva do fato dos valores experimentais utilizados como base para a determinação das propriedades serem determinados em temperaturas mais altas, além da incerteza na condutividade térmica devido à condutividade radiativa, fato abordado anteriormente.

Detalhando o início do resfriamento temos:

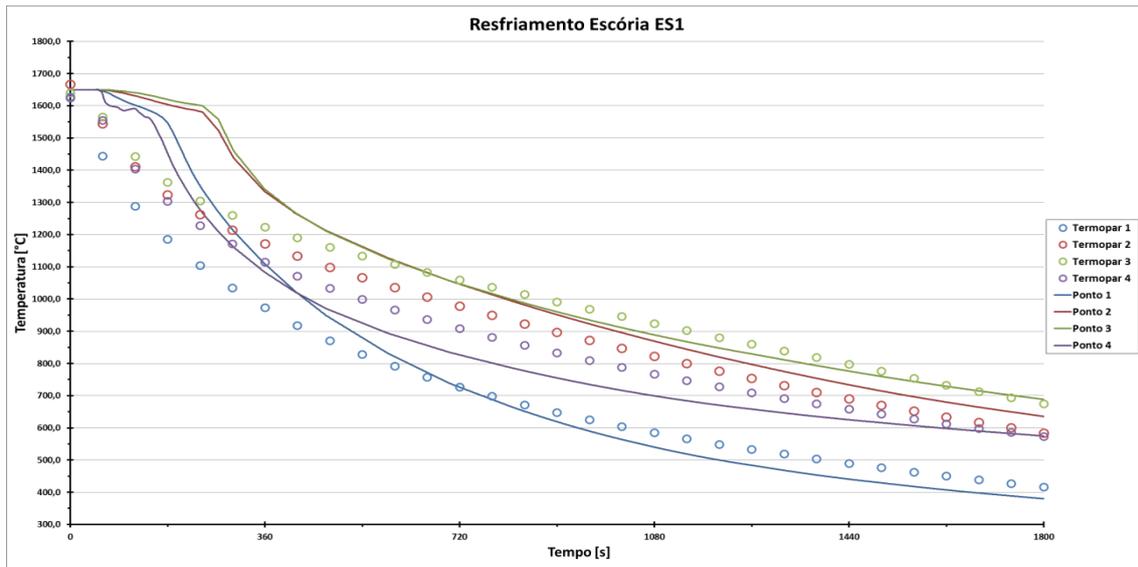


Figura 43. Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES1 durante os primeiros 30 minutos de resfriamento.

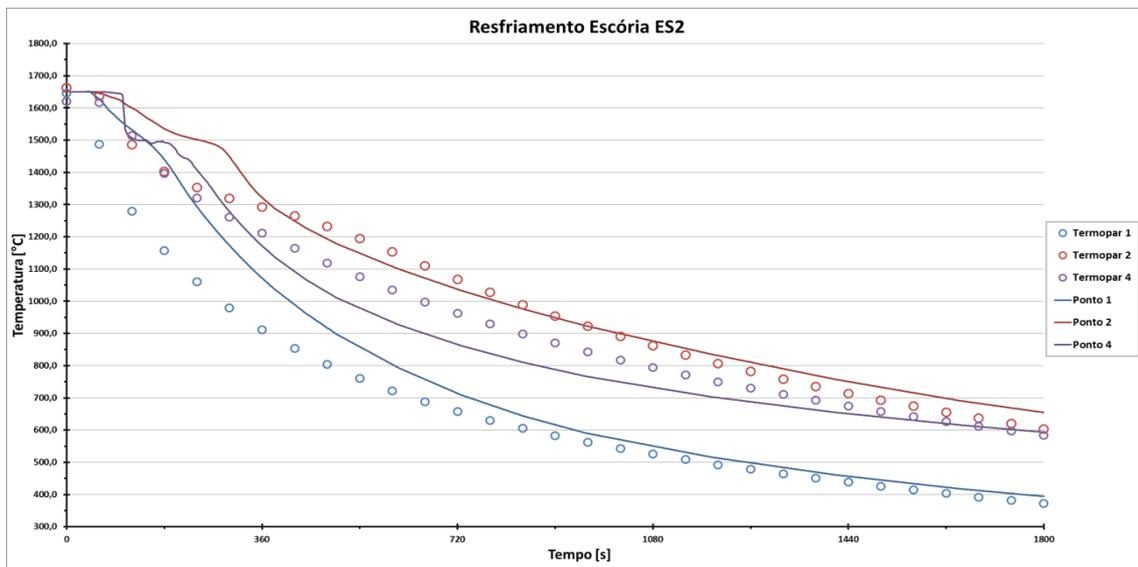


Figura 44. Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória ES2 durante os primeiros 30 minutos de resfriamento.

Os resultados para ES2 em comparação com ES1 durante os primeiros 720 segundos revelam-se mais precisos, fato esperado devido ao fato de uma maior quantidade de propriedades para a composição de ES2 ter sido encontrada na literatura e utilizada para sua modelagem. Apesar desse fato, os primeiros segundos para ambas as simulações apresentam comportamento que ainda recai sobre a limitação encontrada para as simulações em duas dimensões.

Esperava-se que as temperaturas para o ponto 4 apresentassem dificuldades de reproduzir as temperaturas do quarto termopar, devido a incerteza nos valores corretos de emissividade das escórias. Apesar de próximo às curvas experimentais, os resultados simulados para esse ponto são os que mais se distinguem das mesmas, pois se observa uma taxa de resfriamento menor que a taxa real, com possível causa referente à proximidade da

região em contato com o ar e da zona de maior convecção da escória simultaneamente, observável na figura 40.

Para as escórias reais obtiveram-se os seguintes resultados:

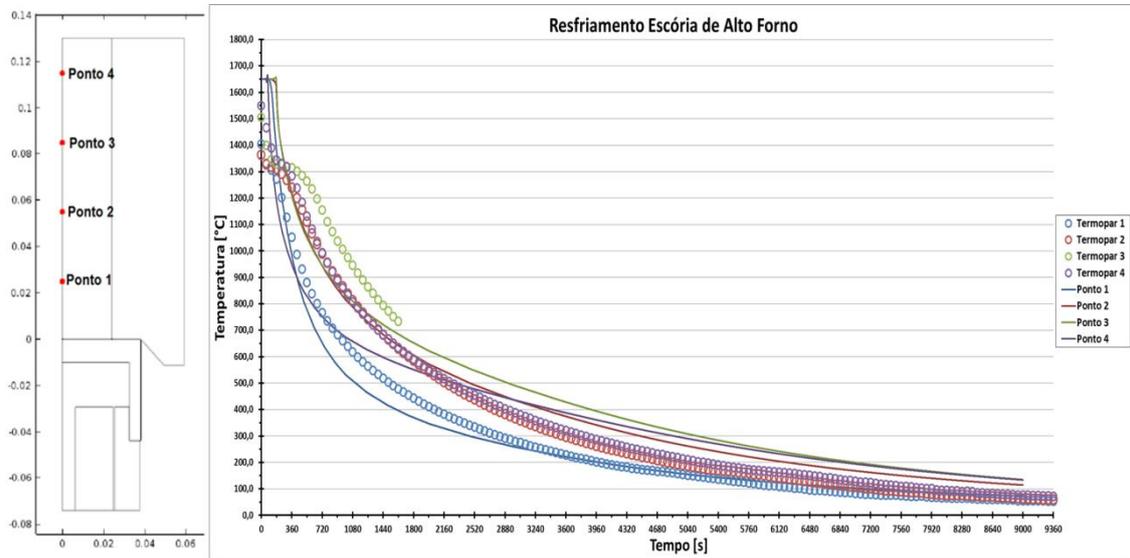


Figura 45. Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a Escória de Alto Forno.

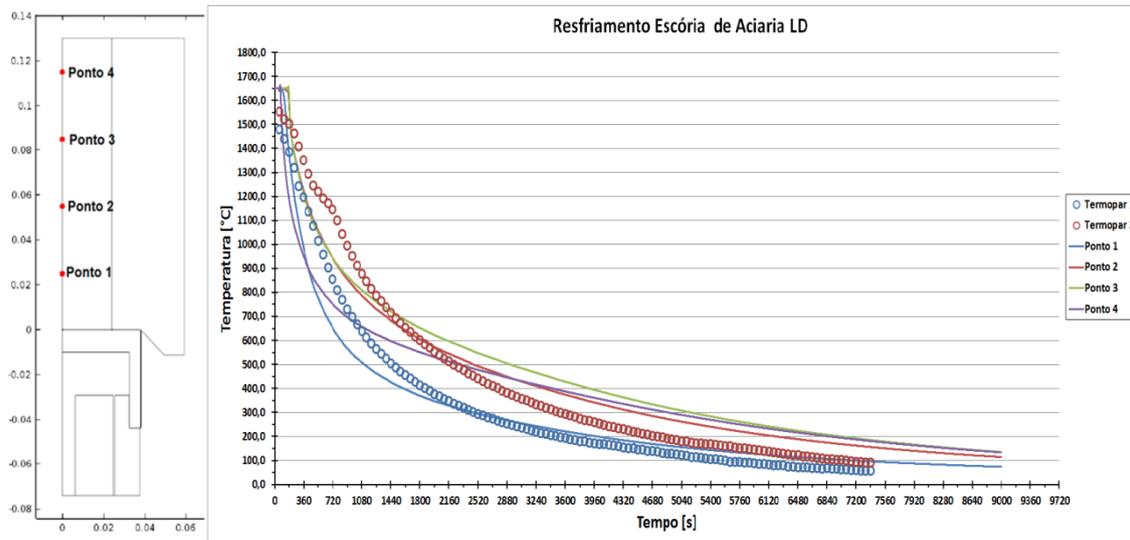


Figura 46. Gráfico Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a Escória LD.

Para as escórias reais, apesar de reproduzido o comportamento geral das curvas de resfriamento, pontualmente as escórias não apresentaram grande sucesso quando comparadas aos valores experimentais, sugerindo que a grande incerteza na determinação das propriedades para estas escórias, em especial da escória LD. Ainda que para ambas as simulações os valores do Ponto 1 mostrem-se próximos aos do Termopar 1, para os demais este fato só existe apenas durante os primeiros instantes do resfriamento.

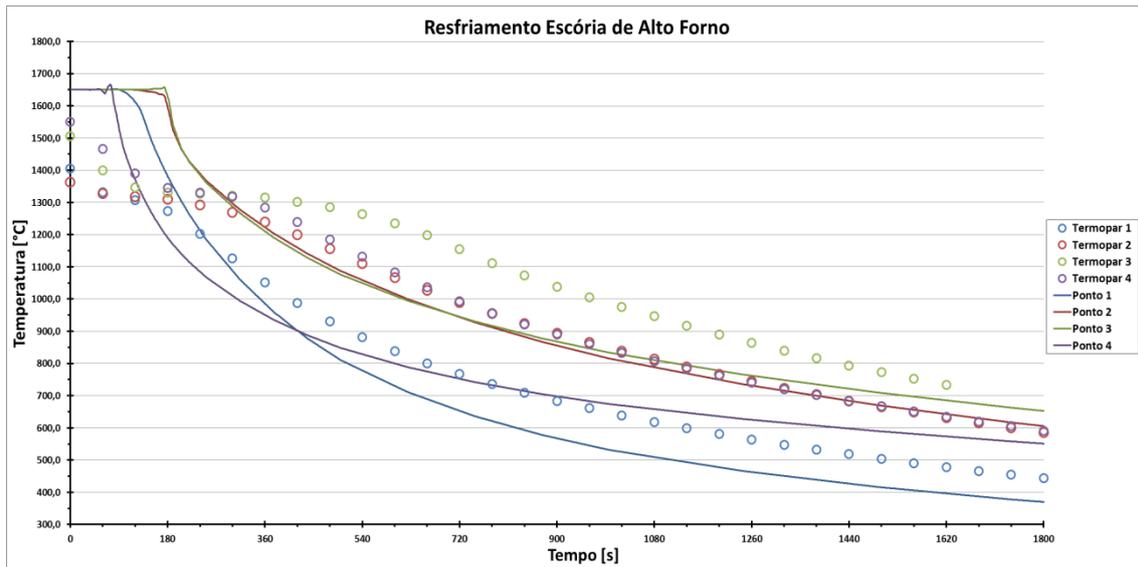


Figura 47. Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória de Alto Forno durante os primeiros 30 minutos de resfriamento.

Observando mais atentamente os instantes iniciais do resfriamento, percebe-se que de fato o resfriamento simulado não corresponde ao resfriamento real. Assim como nas escórias sintéticas, observa-se com exceção do Ponto 1 uma mudança na curvatura da curva provavelmente ocasionada pelo erro na determinação da condutividade térmica da escória.

Observa-se que as temperaturas iniciais da escória no resfriamento estão abaixo dos valores simulados na condição inicial, iguais à temperatura de vazamento das escórias medida pelo pirômetro ótico. Neste caso, especula-se que a emissividade desta escória seja menor do que  $\varepsilon = 0,85$  e desta forma, estando o pirômetro calibrado para este valor, o valor medido é maior do que o valor real da escória. Ainda, como o fluxo de calor devido à radiação é proporcional a emissividade, caso esta diminua, espera-se que as temperaturas simuladas para o Ponto 4 se elevem, podendo assim estar mais próximas dos valores experimentais.

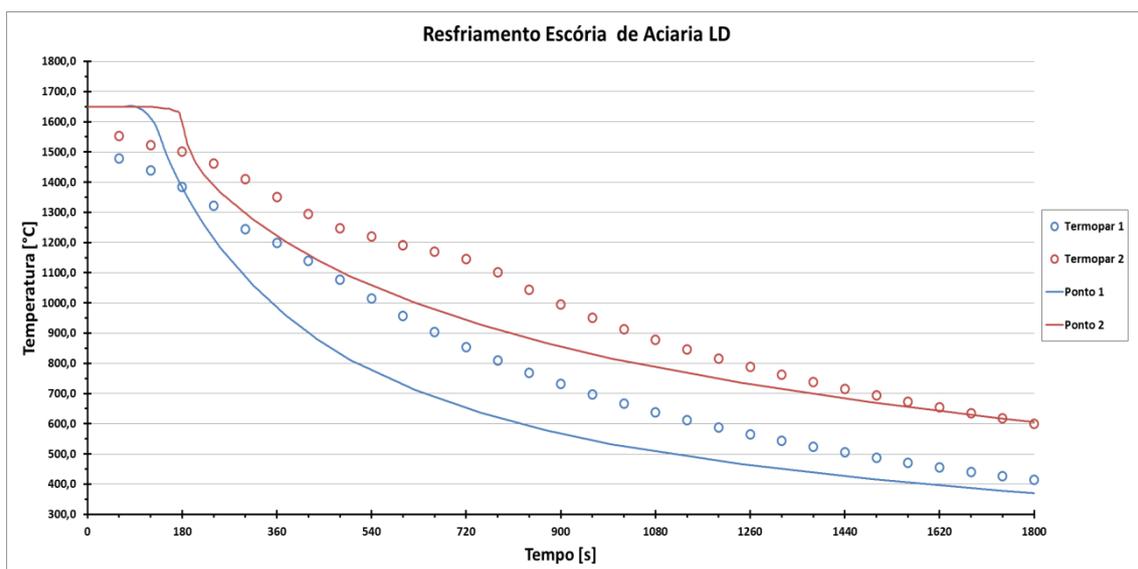


Figura 48. Temperatura [°C] versus Tempo [s] para a escória de Aciaria LD durante os primeiros 30 minutos de resfriamento.

Neste caso, observa-se que os valores simulados são inferiores aos valores experimentais, cuja provável causa é a superestimação de propriedades que favorecem o transporte de calor, como a condutividade térmica, que para esta escória os valores estimados são os maiores dentre os valores utilizados para esta propriedade nas demais escórias.

A mudança de inclinação das curvas não é necessariamente dependente das propriedades da escória, mas pode ser também ocasionada pelas condições de contorno impostas para que o sistema resfrie, neste caso: a simulação da coquilha de resfriamento, a radiação térmica, a temperatura inicial do refratário e a convecção natural externa.

Sabe-se de antemão que o método para determinação do coeficiente de troca térmica  $h$  para a convecção natural pode não ser o mais adequado, entretanto foi utilizado pela praticidade de existir como função interna ao software, e verifica-se que os resultados com a existência desta condição de contorno garante que o aspecto das curvas de resfriamento prossigam similares às curvas experimentais mesmo em valores de tempo altos.

A temperatura inicial do refratário é uma questão chave, pois é de difícil controle experimental, uma vez que os termopares não a medem diretamente, medindo efetivamente a temperatura do ar confinado no interior da luva refratária. A chama aquece o refratário durante todo o aquecimento da escória no forno, para garantir que a luva e o ar na região de vazamento, estejam à mesma temperatura, o que não é necessariamente verdade devido à baixa condutividade térmica da luva. Não obstante, os termopares foram escolhidos para operar numa faixa de temperaturas muito maior do que a temperatura de aquecimento da luva, portanto a incerteza nos valores medidos pode ser muito alta.

No entanto, das condições de contorno apresentadas, as mais significantes para a troca térmica da escória com o sistema são a coquilha de resfriamento e a radiação térmica. Para contornar este problema, foi realizada uma simulação para a escória sintética ES1 diferenciada, pelo fato da simulação anterior apresentar bons resultados. A nova simulação trata-se de um sistema que considera apenas o trecho da luva entre os termopares 1 e 4.

Determinou-se como condição de contorno que a temperatura na escória variasse nos Pontos 1 e 4 com os mesmos valores registrados nos respectivos termopares. Avalia-se assim a simulação nos Pontos 2 e 3 em comparação com os termopares respectivos aos mesmos. Caso as temperaturas experimentais e simuladas sejam análogas, então independentemente da forma com que é resfriado, o modelo de propriedades da escória mostrou-se adequado para que fosse reproduzido o resfriamento.

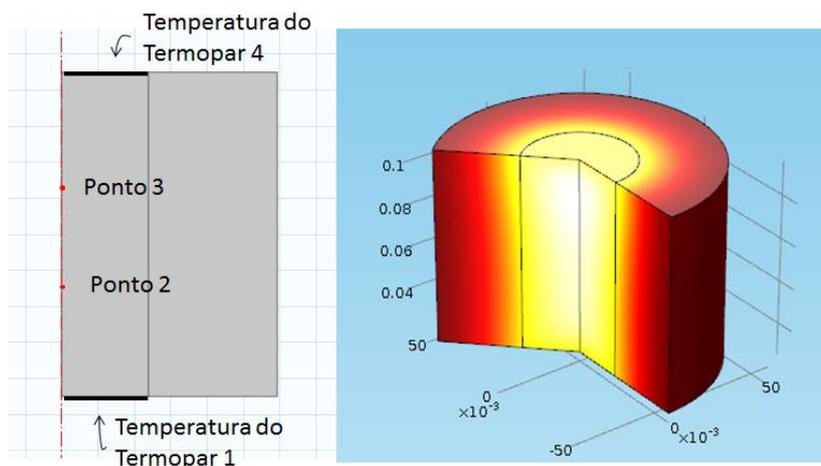


Figura 49. Geometria para o trecho da luva refratária entre os termopares 1 e 4.

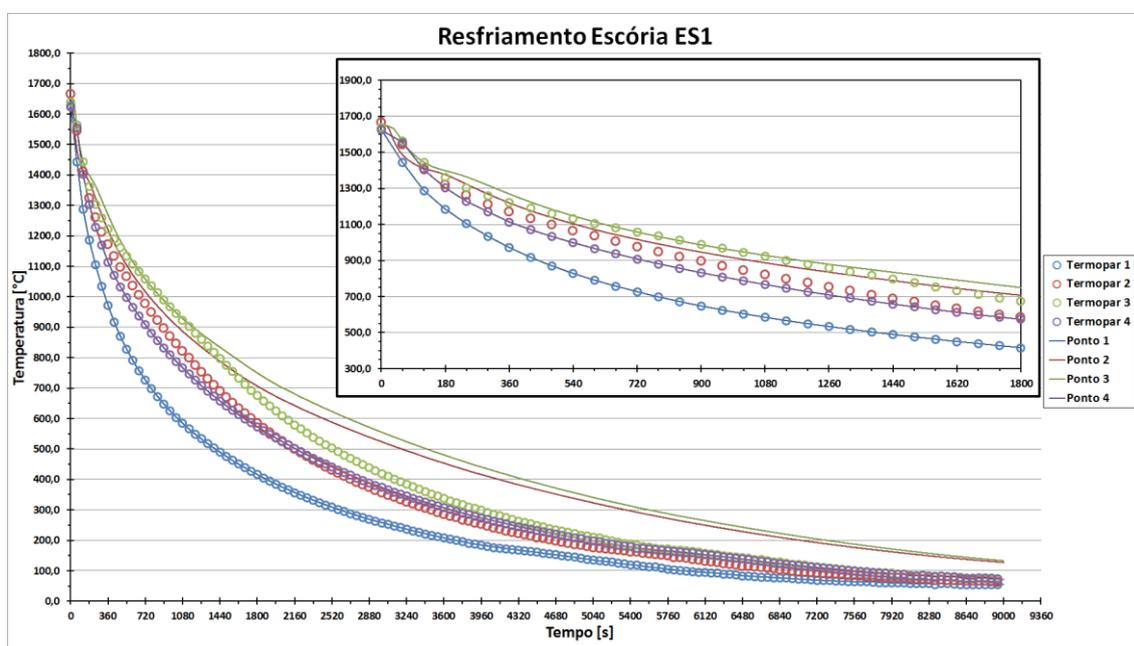


Figura 50. Temperatura [°C] versus Tempo [s] para o trecho da luva refratária entre os termopares 1 e 4.

A figura acima contém os resultados da simulação eliminada a radiação e a coquilha de refrigeração. De acordo com os resultados observados, os resultados apresentam boa similaridade com os dados experimentais apenas nos primeiros instantes do resfriamento, e em seguida a taxa de resfriamento simulada torna-se mais baixa do que os valores encontrados na experiência. Esta perda de calor pode estar associada às condições iniciais de temperatura da luva e convecção externa natural.

Entretanto é mais provável que esta diferença dê-se pelo erro na determinação das propriedades desta escória, em especial nas fases sólida cristalina e vítrea, no qual existe uma literatura muito restrita a cerca das propriedades termofísicas nestas temperaturas. Na ampliação observa-se que o termopar 3 é o que melhor aproxima-se dos valores experimentais nestas condições, sendo o termopar 2 ligeiramente mais alto que os valores medidos.

# Conclusão e Bibliografia

## Conclusão

O trabalho concentrou-se inicialmente no estudo dos fundamentos acerca das propriedades das escórias metalúrgicas, através da utilização de diferentes modelos para aplicação em simulações do resfriamento de diferentes composições de escórias. Com relação a este estudo de propriedades, pode-se dizer que este pode possuir um enorme impacto sobre os resultados da simulação.

Para melhor controle dos valores destas propriedades e validação das simulações, foram realizados ensaios experimentais de resfriamento de escórias reais e sintéticas, estas últimas com uma mistura de componentes significativos no estudo de escórias metalúrgicas, com intervalos de composição cujas propriedades pudessem ser encontradas e comparadas com dados de literatura já existente.

Com isso foi possível reduzir-se o número de variáveis para verificação das simulações das taxas de resfriamento para diferentes escórias. Quanto aos resultados observados, obtiveram-se curvas cujo resfriamento assemelha-se ao comportamento observado nos dados experimentais.

Considerando a grande quantidade de variáveis que afetam o modelo, os valores exatos das simulações para as escórias sintéticas mostraram-se favoravelmente próximos aos valores experimentais, fato que não se pode afirmar com relação às escórias reais, cujo número de componentes é muito maior, ainda que o comportamento geral das curvas de resfriamento seja observado nas simulações.

O trabalho partiu da vontade de realizar simulações em escória metalúrgica, sistemas altamente complexos. Através da revisão de suas propriedades termofísicas, análise de diferentes composições, simulação computacional, e diversas corridas experimentais com escórias reais e sintéticas, foi possível reproduzir com certa fidelidade o comportamento do resfriamento destes sistemas complexos.

Escórias são vistas como insumo e estão presentes em diferentes aplicações industriais como reprocessamento para obtenção de metais, e fabricação de cimento e fertilizantes. Desta forma é natural que a necessidade de simulação térmica e fluidodinâmica sobre processos que a envolva aumente, apesar das dificuldades encontradas para tanto devido a sua complexidade. Sobre esta ótica, o material apresentado pode servir como abordagem para que trabalhos desta natureza possam ser desenvolvidos.

## Bibliografia

- [1] F. F. Chotoli, "Obtenção de Clínquer de Cimento a Partir de Escória de Aciaria a Oxigênio: estudo em escala laboratorial.," *Diss. MEng. Thesis São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas*, 2006.
- [2] A. E. Polisseni, "Estudo da viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica micronizada como material cimentício.," *Diss. PhD Thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2012.
- [3] L. F. Zettermann, "Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço.," *Diss. MEng. Thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2001.
- [4] L. F. Arrivabene, "Adição de resíduo da indústria de granito em escória de aciaria BOF visando sua utilização na produção de cimento.," *Diss. PhD Thesis, Universidade de São Paulo*, 2012.
- [5] E. T. Turkdogan, *Fundamentals of steelmaking.*, London: Institute of Materials, 1996.
- [6] M. Allibert e V. D. Eisenhüttenleute, *Slag Atlas*, Düsseldorf: ed. VDEh. Verlag Stahleisen GmbH, 1995.
- [7] K. C. Mills, "The Estimation of Slag Properties," em *Short course presented as part of Southern African Pyrometallurgy*, 2011.
- [8] S. Seetharaman, *Fundamentals of Metallurgy.*, Taylor & Francis, 2005.
- [9] K. Mills, L. Yuan e R. Jones, "Estimating the physical properties of slags," *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 111, pp. 649-658, 2011.
- [10] M. Y. Mohassab-Ahmed e H. Y. Sohn, "Application of Spectroscopic Analysis Techniques to the Determination of Slag Structures and Properties: Effect of Water Vapor on Slag Chemistry Relevant to a Novel Flash Ironmaking Technology.," *JOM*, vol. 65, n. 11, pp. 1559-1565, 2013.
- [11] M. Sakamoto, Y. Yanaba, H. Yamamura e K. Morita, "Relationship between Structure and Thermodynamic Properties in the CaO—SiO<sub>2</sub>—BO<sub>1.5</sub> Slag System.," *ISIJ international*, vol. 53, n. 7, pp. 1143-1151, 2013.
- [12] D. Ghosh, V. Krishnamurthy e S. Sankaranarayanan, "Application of Optical Basicity to Viscosity.," *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, vol. 46, n. 1, pp. 41-49, 2010.
- [13] I. Datta e M. Parekh, "Filler Metal Flux Basicity Determination Using the Optical Basicity

- Index," *Welding Journal*, vol. 68, n. 2, pp. 68-74, 1989.
- [14] K. C. Mills, "The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags.," *ISIJ international*, vol. 33, n. 1, pp. 148-155, 1993.
- [15] S. Seetharaman, K. Mukai e D. Sichen, "Viscosities of slags—an overview.," *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 31-42, 2004.
- [16] M. Kekkonen, Oghbasilasie, H. e S. Louhenkilpi, "Viscosity models for molten slags.," *School of Chemical Technology, Aalto University. Diss. PhD Thesis*, 2012.
- [17] G. Urbain, "Viscosity estimation of slag," *Steel Research*, 58(3), pp. 111-116, 1987.
- [18] P. Riboud, Y. Roux, L.-D. Lucas e H. Gaye, "Improvement of continuous casting powders.," *Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung*, vol. 19, pp. 858-869, 1981.
- [19] T. Iida, H. Sakai, Y. Kita e K. Shigeno, "An Equation for Accurate Prediction of the Viscosities of Blast Furnace Type Slags from Chemical Composition.," *ISIJ International*, vol. 40, pp. 110-114, 2000.
- [20] L. Forsbacka, L. Holappa, T. Iida, Y. Kita e Y. Toda, "xperimental study of viscosities of selected CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> slags and application of the Iida model," *Scandinavian journal of metallurgy*, vol. 32, n. 5, pp. 273-280, 2003.
- [21] K. C. Mills, "Thermal Conductivity and Heat Transfer in Coal Slags," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 188, pp. 136-203, 1984.
- [22] K. C. Mills, "Estimation of Physico-Chemical Properties of Coal Slags and Ashes," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 188, pp. 136-203, 1984.
- [23] K. Nishioka, T. Maeda e M. Shimizu, "Application of square-wave pulse heat method to thermal properties measurement of CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system fluxes," *ISIJ International*, vol. 46, pp. 427-433, 2006.
- [24] K. C. Mills e B. J. Keene, "Physical Properties of BOS Slags," *International Materials Reviews*, vol. 32, n. 1-2, pp. 1-120, 1987.
- [25] M. Persson, "Investigations of Slag Properties and Reactions," *KTH School of Industrial Engineering and Management, Royal Institute of Technology, Diss. PhD Thesis*, 2007.
- [26] M. Persson, T. Matsushita, J. Zhang e S. Seetharaman, "Estimation of molar volumes of some binary slags from enthalpies of mixing.," *Steel Research International*, vol. 78, n. 2, pp. 192-108, 2007.
- [27] H.-G. Lee, *Materials Thermodynamics: With Emphasis on Chemical Approach*, World

Scientific Publishing Company, Incorporated., 2012.

- [28] D. R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, Washington, DC: Taylor & Francis, 1995.
- [29] P. Biwolé, P. E. e F. Kuznik, "Improving the Performance of Solar Panels by the Use of Phase-Change Materials," *World Renewable Energy Congress*, 2011.
- [30] J. N.-W. Chiu, "Heat Transfer Aspects of Using Phase Change Material in Thermal Energy Storage.," *KTH School of Industrial Engineering and Management, Royal Institute of Technology, Diss. Licentiate Thesis*, 2011.
- [31] D. Groulx e W. Ogoh, "Solid-Liquid Phase Change Simulation Applied to a Cylindrical Latent Heat Energy Storage System," em *Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference*, Boston, 2009.
- [32] M. Muhieddine, E. Canot e R. March, "Various approaches for solving problems in heat conduction with phase change," *International Journal on Finite Volumes* , vol. 6, n. 1, pp. 1-20, 2012.
- [33] D. Groulx, F. Samara e P. Biwolé, "Natural Convection Driven Melting of Phase Change Material: Comparison of Two Methods.," em *Proceedings of the 2012 COMSOL Conference*, Boston, MA, 2012.
- [34] Y. Bilotsky e M. Gasik, "Modelling multilayers systems with time-depended heaviside and new transition functions.," em *Proceedings of the 2006 Nordic COMSOL Conference.*, 2006.
- [35] E. W. Weisstein, "Heaviside Step Function.," *MathWorld--A Wolfram Web Resource.* , [Online]. Available: <http://mathworld.wolfram.com/HeavisideStepFunction.html>.
- [36] Y. Belhamadia, S. K. Abdoulaye e A. Fortin, "A Mixed Finite Element Formulation for Solving Phase Change Problems with Convection.," em *Proceedings of the 20th Annual Conference of the CFD Society of Canada.*, 2012.
- [37] B. A. Vazquez, A. Caballero e P. Pena, "Quaternary System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>: I, Study of the Crystallization Volume of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n. 12, pp. 2195-2199, 2003.
- [38] D. Durinck, P. T. Jones, B. Blanpain, P. Wollants, G. Mertens e J. Elsen, "Slag solidification modeling using the Scheil-Gulliver assumption.," s. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n. 4, pp. 1177-1185, 2007.
- [39] E. F. Osborn, K. H. Gee, A. Muan, P. L. Roeder e G. C. Ulmer, "Studies of phase equilibria in the systems: CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> : Pt. I - IV," *Bulletin of the Earth and Mineral Sciences Experiment Station, College of Earth and Mineral Sciences*,

The Pennsylvania State University, Pennsylvania , 1969.

- [40] L. Kriskova, Y. Pontikes, L. Pandelaers, Ö. Cizer, P. T. Jones, K. Van Balen e B. Blanpain, "Effect of High Cooling Rates on the Mineralogy and Hydraulic Properties of Stainless Steel Slags," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 45, n. 5, pp. 1173-1184, 2013.
- [41] COMSOL Multiphysics, "User Guide, Version 4.3," Stockholm, Sweden, 2012.
- [42] M. Song, Q. Shu e D. Sichen, "Viscosities of the Quaternary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Slags," *steel research international*, vol. 82, n. 3, pp. 260-268, 2011.
- [43] B. Glaser, "A Study on the Thermal State of Steelmaking Ladles," *Diss. PhD Thesis. KTH, School of Industrial Engineering and Management* , 2012.
- [44] J. Gran, B. Yan e D. Sichen, "Experimental determination of the liquidus in the high basicity region in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30 mass%)-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system," *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 35, pp. 249-254, 2011.
- [45] F. Dahl, J. Brandberg e D. Sichen, "Characterization of Melting of Some Slags in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Quaternary System," *ISIJ international*, vol. 46, n. 4, pp. 614-616, 2006.
- [46] J. R. Beckett, "Role of basicity and tetrahedral speciation in controlling the thermodynamic properties of silicate liquids, part 1 The system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 66, n. 1, pp. 93-107, 2002.
- [47] Xu-long, T. A. N. G., Z. T. Zhang, G. Min, M. Zhang e W. A. N. G. Xi-dong, "Viscosities Behavior of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag With Low Mass Ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> and Wide Range of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content," *Journal of Iron and Steel Research, Internatonal*, vol. 18, n. 2, pp. 1-6, 2011.