

CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES PARA AÇOS¹

Felipe Fardin Grillo²
José Roberto de Oliveira³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴
Raphael de Alcântara Sampaio⁵
Denise Croce Romano Espinosa⁶

Resumo

O objetivo deste trabalho é realizado um estudo termodinâmico do uso escórias sintéticas dessulfurantes a base de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ para serem utilizadas no refino secundário do aço, visando a substituição da fluorita do processo e dessulfuração do aço para teores entre 1 ppm e 10 ppm. A passagem da escória do convertedor para a panela prejudica significativamente a dessulfuração na panela, pois aumenta a atividade do oxigênio no banho metálico. Além disso, a adição de sucata e fluxantes aumenta os teores de enxofre do aço. Para isso, utilizou-se o programa termodinâmico *Thermo-calc* para a realização de uma análise das escórias formuladas. Pela análise baseada no *software* termodinâmico *Thermocalc*, parece ser possível substituir a fluorita por uma mistura de CaO , MgO e Al_2O_3 .

Palavras-chave: Escórias; Dessulfuração de aço; Termodinâmica computacional.

CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC SLAG FOR DESULFURIZATION OF STEEL

Abstract

The aim of this paper is perform a thermodynamic study of the use of synthetic slag the basis of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ for use in secondary refining of steel, aiming to replace the fluorite in process desulfurization and reach levels of sulfur between 1 ppm and 10 ppm in steel. The passerby of slag the converter for pot affects significantly the desulfurization, because it increases the activity of oxygen in the metal. Furthermore, the addition of scrap and fluxes increases the sulfur content of the steel. For this, we used the thermodynamic *Thermo-calc* program for performing an analysis of slag formulated. The results generated by the software thermodynamic indicated the possibility of replacing of fluorite by slag CaO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 .

Key words: Slag; Desulfurization of steel; Computational thermodynamics.

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

² Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Doutorando em Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

³ Prof. Dr., graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), ES, Brasil.

⁴ Professor Titular, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

⁵ Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM), IFES, ES, Brasil.

⁶ Professora Associada, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

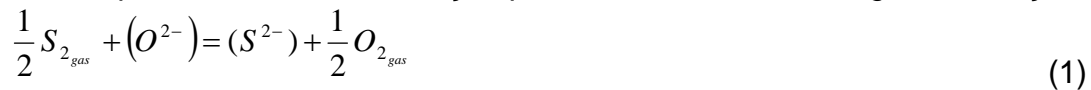
O enxofre é considerado uma impureza no metal, uma vez que, em concentração suficiente no mesmo, ele afeta significativamente as suas propriedades. A fim de removê-lo, é necessária a realização do processo de dessulfuração, o qual consiste na remoção do enxofre através da adição de agentes químicos pré-determinados que geram um ambiente redutor adequado para a remoção.

Entre a dessulfuração do ferro-gusa na etapa de pré-tratamento até a etapa de refino no conversor, ocorre uma reversão do enxofre para o metal devido a contaminação presente na sucata, refrigerantes e fluxantes no conversor, o que não permitem garantir especificações abaixo de 50 ppm no produto final.

Segundo Ghosh,⁽¹⁾ algumas décadas atrás, para classes comuns de aços moldados através de lingotes, o enxofre máximo permissível era 0,04%. Com o lingotamento contínuo, este teor teve de ser reduzido a 0,02%. Em chapas (grossas) de aços especiais, a especificação normal para enxofre é atualmente 0,005%, entretanto existe uma demanda para aços ultra baixo enxofre com teores tão pequenos quanto 10 ppm (0,001%), como por exemplo, aços utilizados na construção de oleodutos, aços resistentes a fratura induzida por hidrogênio e aços ligados para forjamento.

Por este motivo, muitas vezes é necessário realizar uma nova etapa de dessulfuração do aço, seja durante o vazamento ou em uma das etapas do refino secundário. Nestes casos, escórias do sistema CaO-Al₂O₃-MgO se apresentam como uma boa alternativa, pois além de possuir uma alta capacidade de sulfeto, podem estar 100% líquida, dependendo da composição química usada, favorecendo a cinética do processo. Além disso eliminam a utilização de escória a base de CaO-CaF₂.⁽²⁾

Uma análise termodinâmica da dessulfuração sempre se inicia pela definição de capacidade de sulfeto, que é definida como a capacidade da escória absorver o enxofre. No processo de dessulfuração pode-se considerar as seguintes reações:⁽³⁾



Somando-se as reações 1, 2 e 3 pode-se obter a seguinte relação para a capacidade de sulfeto.

$$C_s^{2-} = \frac{K_{123} \cdot (a_{O^{2-}})}{(f_{S^{2-}})} = \frac{(\%S)}{[\%S]} \cdot \frac{[h_o]}{[f_s]} \quad (4)$$

Os valores entre colchetes são respectivos ao aço líquido e aqueles entre parênteses correspondem ao elemento na escória, f_s é o coeficiente de atividade do enxofre e h_o é a atividade do oxigênio.

Devido a dificuldade de se obter alguns dados de equilíbrio, Gaye et al.⁽⁴⁾ propuseram a seguinte relação para a determinação da capacidade de sulfeto de escórias:

$$\log C'_S = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82 \quad (5)$$

Onde:

$$B = 5,62.\%CaO + 4,15.\%MgO - 1,15.\%SiO_2 + 1,46.\%Al_2O_3 \quad (6)$$

$$A = \%CaO + 1,39.\%MgO + 1,87.\%SiO_2 + 1,65.\%Al_2O_3 \quad (7)$$

A partir da equação 4, pode-se relacionar a capacidade de sulfeto com o coeficiente de partição de equilíbrio (L_S), o qual representa a medida da distribuição do enxofre entre escória e metal.⁽²⁾

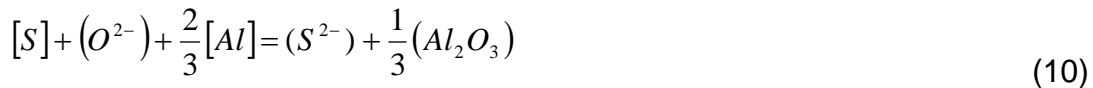
$$L_S = C_S^{2-} \cdot \frac{[f_S]}{[h_O]} \quad (8)$$

A partir da Equação 5 pode-se observar que valores elevados de capacidade de sulfeto da escória e coeficiente de atividade do enxofre afetam positivamente o valor de L_S . Entretanto, é necessária que a atividade de oxigênio dissolvido no aço seja a menor possível, a fim de se obter um alto valor de L_S .

A fim de diminuir a atividade de oxigênio no aço, torna-se necessário desoxidá-lo. Tal processo geralmente é realizado com alumínio e, a reação de desoxidação do aço através do alumínio na interface metal-escória é mostrada na Equação 9.⁽⁵⁾



Somando-se as reações 1, 2, 3 e 6 obtém-se a seguinte reação global.



A partir da qual se pode determinar o coeficiente de partição de equilíbrio do enxofre.

$$L_S = C_S^{2-} \cdot \frac{[f_S] \cdot [f_{Al}]^{2/3}}{(a_{Al_2O_3})^{1/3}} \cdot [\%Al]^{2/3} \quad (11)$$

Este resultado indica que, dado uma temperatura e composição do aço (coeficientes de atividade do Al e do S constantes), o valor do coeficiente de partição cresce com o aumento da capacidade de sulfeto da escória e com a redução da atividade da alumina na mesma. Além disso, L_S é favorecido com elevados teores de Al dissolvido no aço.

Portanto, este trabalho avaliou o processo de dessulfuração de aço e a avaliação da utilização de escórias sintéticas a partir do *software* de termodinâmica computacional *Thermo-Calc*. A utilização desta ferramenta tem como objetivo auxiliar o estudo termodinâmico da dessulfuração do aço, uma vez que entre outras variáveis, ela fornece a atividade e composição química de equilíbrio do aço e as fases formadas e a temperatura de fusão da escória.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização da Matéria-Prima

As escórias sintéticas propostas neste trabalho são constituídas de uma fonte de alumina, cal calcítica e alumínio para desoxidação. Em alguns testes, houve a consideração de passagem de escória do Convertedor para a panela no processo industrial. A Tabela 1 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Tabela 1. Composição química da matéria-prima

Materiais	Composição Química (%)							
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂
Fonte de Alumina	74	3	5	-	-	2	-	10
Cal	-	92	-	-	-	-	-	-
Escória do Convertedor	1,4	40	8,55	4,65	32	-	1,7	10

Os testes e simulações realizadas tiveram como base uma quantidade de escória adicionada de aproximadamente 11 kg/ton. de aço. Além disso, adicionou-se 700 kg de alumínio ao aço com a função de desoxidá-lo. A quantidade das matérias-primas, escória proveniente do convertedor (escória passante), aço e alumínio utilizados nas simulações são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidade dos materiais adicionados ao banho metálico

Situação	Quantidade dos materiais (kg)			
	Fonte de Alumina	Cal	Escória passante	Alumínio
1	800	2.800	-	700
2	1.000	2.600	-	700
3	800	2.800	1.000	700
4	800	2.800	2.000	700
5	1.000	2.600	1.000	700
6	1.000	2.600	2.000	700

A composição química inicial do aço utilizado nas simulações termodinâmicas foi: C = 0,04%; Mn = 0,7%; P = 0,015%; S = 0,01%; Si = 0,2% e O = 0,009%. Já a temperatura de tratamento foi de 1.600°C.

2.2 Cálculos Termodinâmicos

A fim de avaliar a capacidade dessulfurante das escórias através dos parâmetros termodinâmicos clássicos, foi calculada a basicidade ótica e a capacidade de sulfeto das mesmas. Além disso, mediante as composições químicas das misturas presentes nas Tabelas 1 e 2 e a composição química do aço, foram realizadas simulações termodinâmicas no ThermoCalc a fim de identificar as variáveis no equilíbrio termodinâmico, quais são a concentração de enxofre de equilíbrio no metal, bem como a temperatura de fusão, fases presentes e quantidade de líquido presente na escória.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através da composição química dos materiais presentes na Tabela 1 e a quantidade adicionada presente na Tabela 2, foi possível determinar a composição química inicial das escórias sintéticas propostas neste trabalho.

Tabela 3. Composição química inicial das escórias sintéticas

Situação	Composição Química (%)							
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂
1	17,50	78,50	1,18	-	-	0,47	-	2,36
2	21,86	73,10	1,48	-	-	0,59	-	2,95
3	14,00	70,27	2,81	1,03	7,07	0,37	0,37	4,06
4	11,75	65,00	3,86	1,69	11,62	0,30	0,62	5,15
5	17,42	66,06	3,05	1,03	7,07	0,46	0,37	4,52
6	38,72	50,69	1,34	0,9	7,02	0,32	0,30	0,71

Mediante a composição presente na tabela acima, foi possível determinar a basicidade ótica e a capacidade de sulfeto das escórias. A Tabela 4 mostra tais resultados.

Tabela 4. Basicidade Ótica e Capacidade de Sulfeto das Escórias Sintéticas

Situação	Basicidade Ótica	Capacidade de Sulfeto
1	0,870	0,712
2	0,843	0,342
3	0,840	0,557
4	0,820	0,466
5	0,819	0,301
6	0,753	0,295

Observa-se a partir da tabela acima que a escória sintética que possui maior basicidade ótica e capacidade de sulfeto é a aquela apresentada pela situação 1, a qual apresenta basicidade ótica de 0,870 e C_S de 0,712. Entretanto, pode-se observar que os valores principalmente da basicidade ótica são muito próximos, podendo implicar em avaliações erradas da capacidade dessulfurante das escórias sintéticas. Sendo assim, utilizou-se a termodinâmica computacional com a finalidade de avaliar qual escória possui maior poder dessulfurante.

Inicialmente, foram geradas curvas de aquecimento através do ThermoCalc das escórias cuja composição é dada na Tabela 3. Com exceção da escória referente a situação 6, as demais apresentaram certa similaridade entre as curvas de aquecimento e, portanto, é apresentada apenas uma curva para as situações 1 a 5 e outra para a situação 6 com a finalidade de avaliar as características físicas e químicas das escórias.

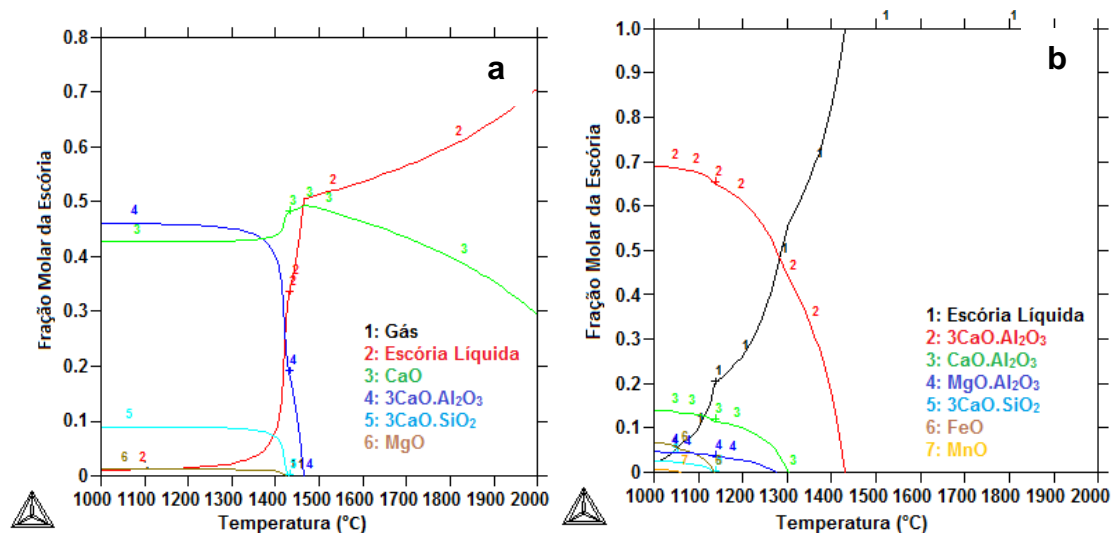


Figura 1. Curva de aquecimento das escórias (a) situação 1 a 5; e (b) situação 6.

Observa-se a partir da Figura 1a que as escórias propostas nas situações 1 a 5 estão saturada em CaO, uma vez que na temperatura de tratamento (1.600°C), coexistem apenas escória líquida e CaO sólido. A Figura 1b mostra que a escória proposta na situação 6 está totalmente líquida a 1.600°C . Além disso, os compostos aluminato de cálcio ($n\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e silicato de cálcio ($n\text{CaO}.\text{SiO}_2$) que podem se formar ao redor de uma partícula de CaO e limitar a capacidade dessulfurante da mesma⁽⁶⁾ fundem a temperaturas inferiores a 1.500°C, não afetando a dessulfuração do aço.

Tendo em vista o exposto acima, a Tabela 5 mostra a concentração de enxofre de equilíbrio no aço mediante adição das escórias propostas, bem como a quantidade de escória líquida e sólida formada no processo.

Tabela 5. Teor de enxofre de equilíbrio no aço e quantidade de escória líquida e sólida formada

Situação	S_{eq} (ppm)	% Líquido	% Sólido
1	1,367	60,31	39,69
2	1,165	73,64	26,36
3	0,980	69,32	30,68
4	0,895	75,68	24,32
5	0,877	79,79	20,21
6	0,830	100,00	-

Comparando as situações 1 e 2, onde não houve a consideração de escória proveniente do convertedor, obteve-se menor concentração de enxofre de equilíbrio mediante maior quantidade de líquido formado na escória. Já nas situações de 3 a 6 houve a consideração da passagem de escória do convertedor e nestes casos também houve influência da quantidade de escória líquida sobre o teor de enxofre de equilíbrio no aço. Vale ressaltar que a escória sólida formada é constituída unicamente de CaO, conforme mostrado na Figura 1.

A partir do exposto anteriormente, pode-se afirmar que a melhor mistura dessulfurante é aquela que apresenta maior fração de escória líquida e, conseqüentemente, menor fração de escória sólida. A Figura 2 mostra tal fenômeno.

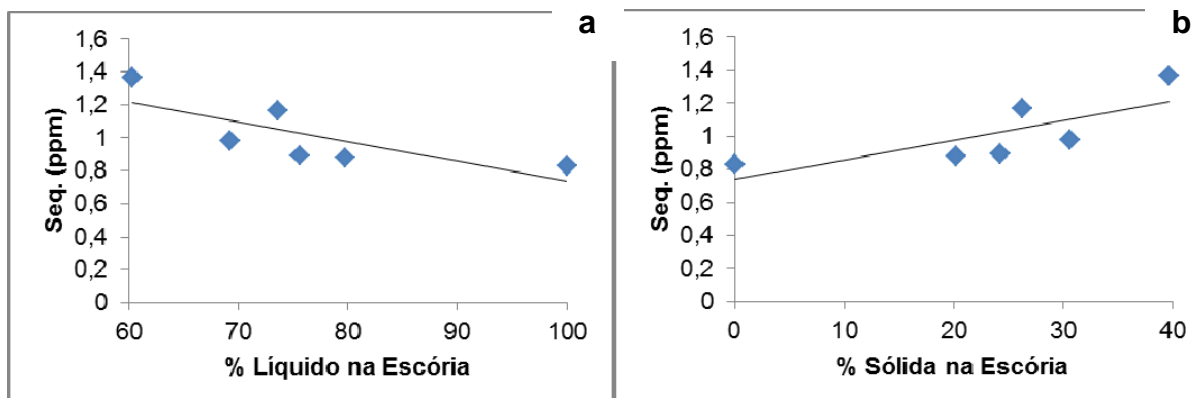


Figura 2. Influência da (a) % Líquido; e (b) % Sólido sobre o teor de enxofre de equilíbrio no aço.

Observa-se a partir da figura acima que o teor de enxofre de equilíbrio no aço diminui com o aumento da quantidade de escória líquida e, conseqüentemente, com a diminuição da quantidade de escória sólida. Tal efeito não era esperado, uma vez que, termodinamicamente, quanto maior a quantidade de CaO, maior o poder dessulfurante da escória, ou seja, esperar-se-ia um menor teor de enxofre de equilíbrio no aço. Entretanto, cineticamente, a dessulfuração é favorecida por escórias com quantidade significativa de líquido.

Portanto, pode-se inferir que a análise da real dessulfuração das escórias somente poderá ser realizada com maior acurácia a partir de testes experimentais.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- em algumas situações, os parâmetros termodinâmicos clássicos de análise da capacidade dessulfurante de escórias podem nos levar a conclusões erradas sobre o rendimento dessulfurante das mesmas;
- entre as escórias em que não foi considerada a passagem de escória do Convertedor, aquela correspondente a situação 2 apresentou melhores condições termodinâmicas e cinéticas a partir do ThermoCalc, uma vez que apresentou menor teor de enxofre de equilíbrio no aço e maior quantidade de escória líquida formada, com 1,165 ppm e 73,64%, respectivamente;
- entre as escórias em que considerou-se a passagem de escória do Convertedor, aquela correspondente a situação 3 apresentou melhores condições termodinâmicas e cinéticas a partir do ThermoCalc, uma vez que apresentou menor teor de enxofre de equilíbrio no aço e maior quantidade de escória líquida formada, com 0,830 ppm e 84,61%, respectivamente;
- as escórias propostas no presente trabalho são saturadas em CaO, uma vez que a quantidade de escória sólida formada é constituída unicamente de CaO; e
- a termodinâmica computacional permite avaliar com maior abrangência as reações que ocorrem na interface metal-escória e, em alguns casos, os *softwares* termodinâmicos auxiliam até mesmo na determinação de fases formadas que podem afetar negativamente a cinética da reação de dessulfuração.

Agradecimentos

A Fapesp – Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- 1 GHOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press LLC, p. 180, 184 e 198, 2001.
- 2 WANG, H.; LI, G. "CA -OB Refining Ladle Slag Modifying with CaO-CaF₂", 17th IAS Steelmaking Conference, 2009, Buenos Aires, Argentina
- 3 TURKDOGAN, E. T. "Fundamentals of teelmaking," The Institute of Materials, London, 1996.
- 4 GAYE, H. et al. Réaction métal-laitier et contrôle de la composition des inclusions résiduelles em métallurgie secondaire. In: Clean Steel, 3th, 1986, Balatonfured, Hungria.
- 5 KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. In. Making Shaping and Treating of Steel: Ladle refining and vacuum degassing, Cap. 11. p:661-713. Pittsburg, PA. The AISE steel foundation, 1998.
- 6 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. Reaction Mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron. Metalurgical Transactions B, v. 19B, p. 261-268, 1988.