## DETERMINAÇÃO DA 'CAPACIDADE DE SULFETO' DE ESCÓRIAS DOS SISTEMAS CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO E -SiO<sub>2</sub> POR MEIO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL<sup>1</sup>

Nestor Cezar Heck<sup>2</sup> Antônio Cezar Faria Vilela<sup>3</sup> Jeferson Leandro Klug<sup>4</sup>

#### Resumo

Um 'modelo computacional' abrangente do sistema aço-escória em uma panela submetida a processos de refino, que leva em conta a *dinâmica dos fluidos* e a *termodinâmica química*, está sendo desenvolvido. O principal objetivo do presente trabalho é avaliar a capacidade computacional termodinâmica para simular o processo de refino de dessulfuração – o primeiro processo de refino a ser considerado. O conhecimento quantitativo da solubilidade do enxofre em escórias é fundamental para a compreensão deste processo de refino. Com essa finalidade, as capacidades de sulfeto,  $C_s$ , de escórias dos sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> em temperaturas próprias da produção de aços foram determinadas por meio da termodinâmica computacional e comparadas com dados da literatura.

## Palavras-chave: Refino de aços; Escória; Dessulfuração; Capacidade de sulfeto.

# DETERMINATION OF SULFIDE CAPACITY OF SLAGS FROM CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO AND -SiO<sub>2</sub> SISTEMS BY MEANS OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS

#### Abstract

A comprehensive 'computational model' of a metallurgical ladle undergoing refining processes is currently under development which takes into account the fluid dynamics and the chemical thermodynamics. The main purpose of the present work is to evaluate the computational thermodynamic ability in dealing with the refining process of desulfurization – the first refinig process under consideration. Quantitative knowledge of sulfur solubility in slags is fundamental for the understanding of this refining process. To this purpose, sulphide capacities,  $C_s$ , of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags at steelmaking temperatures were determined by means of the computacional thermodynamics and compared with data from the literature. **Key words**: Steel refining; Slag; Desulfurization; Sulfide capacity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64 ° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Dr.-Ing., professor, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dr.-Ing. professor, Laboratório de Siderurgia, LASID; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)

 <sup>&</sup>lt;sup>4</sup> MSc., aluno de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

## 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Escopo

Um bom entendimento dos processos de produção e refino dos aços leva a uma produção mais econômica e eficiente, além da obtenção de produtos de maior qualidade. Modelos – matemáticos e físicos – têm ajudado no aperfeiçoamento do nosso conhecimento sobre os processos de refino dos aços – entre outros temas importantes.

Com a finalidade de se obter um modelo matemático abrangente dos fenômenos que acontecem durante os processos de refino, torna-se necessária a concorrência de várias disciplinas. Especialmente dignas de nota, nesse particular, são: a *termodinâmica química* e a *fluidodinâmica* (na verdade, 'fenômenos de transporte'). A primeira delas é capaz de fornecer uma espécie de 'caso limite', ou, o *estado* que se atinge quando não há resistências de natureza cinética a impedir a marcha das reações. A fluidodinâmica, por sua vez, pode representar adequadamente a dificuldade para a transferência de massa no reator, ou seja, a 'cinética macroscópica' – uma vez que, nas temperaturas normais dos processos de refino, basicamente todas as reações ativadas pelo calor tendem a apresentar suas taxas máximas. Assim também, pela alta condutividade do metal líquido, não há severos problemas com a transferência de calor.

Um 'modelo matemático-computacional' multidisciplinar de uma panela metalúrgica submetida a um processo de refino, que considera simultaneamente as duas disciplinas mencionadas, está atualmente em desenvolvimento em nosso programa e promete, por este motivo, apresentar maior eficiência quando comparado a outro que tome qualquer uma delas isoladamente.

O modelo considera o acoplamento de dois softwares 'temáticos', dedicados, respectivamente, ao campo da termoquímica e dos fenômenos de transporte, além de um aplicativo capaz de gerenciar todo o sistema.

O principal objetivo do presente trabalho, considerando-se a dupla natureza do modelo, é avaliar a área da termodinâmica computacional, ou seja, a capacidade do aplicativo de simular o processo termoquímico de refino. Outras avaliações como, por exemplo, aquela do aplicativo da área de fluidodinâmica, bem como a análise do modelo matemático-computacional completo, estão em desenvolvimento e serão apresentadas oportunamente.

Embora não necessariamente acoplados, é prática comum, para o desenvolvedor do aplicativo especializado na termoquímica, oferecer tanto o *software* quanto os dados termoquímicos (das fases e seus constituintes) ao mercado, como se fossem um produto único. Assim, no decorrer desta investigação, acaba-se por avaliar integralmente o 'sistema' aplicativo-dados.

Pela sua importância, o primeiro processo de refino selecionado para ser implementado no modelo foi o de dessulfuração. Para efetuar a análise, resultados de determinações termodinâmicas (simulações) serão comparados com dados experimentais publicados na literatura. Na área da dessulfuração, os resultados frequentemente citados são as 'capacidades de sulfeto' das escórias – cuja base será recordada adiante.

Na dessulfuração, as escórias utilizadas têm como base, praticamente, a CaO. Pela razão que o aço é geralmente desoxidado com alumínio, uma escória CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acaba por se formar durante o processo. Por outro lado, MgO dos refratários tende a se dissolve na escória CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assim, o sistema ternário CaO-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO foi analisado e incluído neste estudo. A presença de SiO<sub>2</sub> na escória é igualmente comum, por causa da desoxidação levada a cabo com liga ferrosilício, o que também motivou o estudo do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

#### **1.2 Fundamentos**

Para que o leitor tenha o entendimento da dessulfuração facilitado, os fundamentos da dessulfuração serão relembrados aqui de modo sucinto.

No que diz respeito à dessulfuração sob condições *redutoras*, onde o S se dissolve na escória como sulfeto ( $S^{2-}$ ) ao invés de sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), o equilíbrio entre a *escória* e a *atmosfera* (o único tipo de equilíbrio a ser considerado no presente trabalho) pode ser escrito – usando-se a teoria iônica – como segue:

$$\frac{1}{2}S_2(g) + (O^{2-}) = \frac{1}{2}O_2(g) + (S^{2-}).$$
 (1)

Esta reação sugere que, sob uma  $pO_2$  baixa, o enxofre se dissolve na escória substituindo o íon  $O^{2^-}$  no sub-reticulado aniônico. A expressão correspondente para a constante de equilíbrio é:

$$K_1 = \frac{a_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}}$$

Contudo, as atividades dos íons S<sup>2-</sup> e O<sup>2-</sup> não podem ser medidas isoladamente nas escórias. Em vista deste fato, Fincham e Richardson<sup>(1)</sup> propuseram um coeficiente – a *capacidade de sulfeto* –, em um trabalho clássico publicado em 1954, para avaliar as propriedades físico-químicas (em relação ao poder dessulfurante) das escórias. Estes pesquisadores basearam seu trabalho em dois pressupostos: (i) a concentração de O<sup>2-</sup> é tomada como 'praticamente constante' (pois o número de átomos de oxigênio nas escórias excede largamente o número de outros ânions potenciais, incluindo o S<sup>2-</sup>); e, (ii) a atividade do enxofre na escória é proporcional ao seu teor (verdadeiro para baixas concentrações).

Assim, a capacidade de sulfeto ponderal,  $C_s$ , pode, então, ser definida como segue (há uma variante molar,  $C_s$ ):

$$C_{S} = K_{1} \frac{a_{o^{2-}}}{f_{S^{2-}}} = (S\%) \cdot \sqrt{\frac{p_{O_{2}}}{p_{S_{2}}}}$$

ou

$$\log C_{s} = \log(S\%) + \log \sqrt{\frac{p_{O_{2}}}{p_{S_{2}}}}$$
.

Como resultado, a capacidade de sulfeto depende exclusivamente da *composição* e da *temperatura* da escória, e é independente do seu teor de enxofre.

Há que se observar, contudo, que o coeficiente  $C_s$ , mesmo sob temperatura e composição fixas, somente tem significado enquanto a concentração de enxofre na escória (como S<sup>2-</sup>) for proporcional ao quociente  $(p_{S2}/p_{O2})^{0,5}$ . Nzotta, Sichen e Seetharaman<sup>(2)</sup> mostraram que o valor de  $K_1$  pode ser

Nzotta, Sichen e Seetharaman<sup>(2)</sup> mostraram que o valor de  $K_1$  pode ser calculado a partir de:

 $\Delta G^{\circ} = 118\ 535 - 58,8157 \cdot T (J/mol)$ 

(*T* em Kelvin), no entanto, para sistemas multicomponentes, o quociente entre a atividade do íon oxigênio e o coeficiente de atividade do íon sulfeto de uma escória não é simples de ser determinado (é uma função da temperatura e da composição).

Se, por um lado, conforme a Reação 1, uma pressão de  $O_2$  baixa favorece a dessulfuração, por outro, a atividade do íon oxigênio deve ser elevada.

A atividade do íon oxigênio em escórias é frequentemente relacionada com a *basicidade* da escória – geralmente dada como o quociente (mássico ou molar) de óxidos 'básicos' (CaO, MnO, FeO, etc) para óxidos 'ácidos' (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc) – quanto maior a basicidade, maior a atividade do íon oxigênio. Por essa razão, para a dessulfuração do aço faz-se necessária uma escória com elevada basicidade.

Por fim, para o metalurgista, o objetivo principal da teoria é o conhecimento do equilíbrio do enxofre entre a *escória* e o *aço líquido*. Para este caso, uma segunda reação, similar àquela do primeiro equilíbrio, pode ser escrita:

$$[S] + (O2-) = [O] + (S2-).$$
(2)

Subtraindo-se da reação (2) a reação (1), obtém-se:

$$[S] + \frac{1}{2}O_{2}(g) = [O] + \frac{1}{2}S_{2}(g) , \qquad (3)$$

$$K_{3} = \sqrt{\frac{p_{S_{2}}}{p_{O_{2}}}} \cdot \frac{a_{O}}{[S\%] f_{S}} .$$

Como resultado, o *coeficiente de distribuição do enxofre*,  $L_s$ , é definido como a razão entre as concentrações de enxofre em cada uma das duas fases (aço líquido e escória). Quando o valor da raiz quadrada do quociente entre as pressões (da expressão da constante de equilíbrio  $K_3$ ) é substituído na expressão do  $C_s$ ,  $L_s$  pode, então, ser escrito:<sup>(3)</sup>

$$L_{S} = \frac{(S\%)}{[S\%]} = C_{S} \cdot \frac{K_{3} \cdot f_{S}}{a_{O}} .$$

Reformulada, essa equação proporciona uma outra base para a determinação experimental de  $C_s$ :

$$C_s = L_s \cdot \frac{a_o}{K_3 \cdot f_s}$$

O coeficiente,  $L_s$ , será necessário como dado de entrada para o aplicativo que trata dos fenômenos de transporte entre os fluidos do modelo (metal líquido e escória), possibilitando o acoplamento dos fatores termoquímicos no 'modelo computacional' da panela. Neste trabalho, contudo, serão considerados apenas equilíbrios entre a *escória* e a *atmosfera* para a determinação de  $C_s$ .

#### 2 METODOLOGIA

#### 2.1 Aplicativo e Bancos de Dados

O banco de dados termodinâmicos 'FToxid' do grupo canadense FACT foi usado neste trabalho. O banco FToxid-*soluções* (FToxid53Soln.sda) contém dados de soluções de óxidos e o banco FToxid-*compostos* (FToxid53Base.cdb) contém dados de todos compostos óxidos estequiométricos sólidos e líquidos. Ambos foram avaliados e, sempre que possível, otimizados pelo grupo FACT e, segundo os fornecedores, são termodinamicamente compatíveis entre si.

A *fase* mais importante do banco FToxid-*soluções* é a solução escória líquida FToxid-SLAGA. Os óxidos mais importantes, constituintes desta solução, são os óxidos de AI, Ca, Fe(II), Fe(III), Mg, e Si. Todos os dados disponíveis para subsistemas binários, ternários e quaternários foram totalmente otimizados e avaliados em conjunto, em todas as composições, pelo grupo FACT.

Ainda de acordo com o grupo FACT, para esta escória: (i) o teor de enxofre (como sulfeto) pode ser determinado 'razoavelmente bem' para um conteúdo total de sulfeto (em peso) de até ~12%; e, (ii) embora os resultados de determinações com o 'módulo de equilíbrio' do *software* forneçam o sulfeto como sendo um 'constituinte' da escória do tipo CaS, FeS, MgS, etc., isto é apenas um *formalismo*, pois o modelo realmente trata o enxofre como um íon sulfeto em solução, que não está associado a qualquer cátion em particular.

Dados termodinâmicos dos gases (Ar, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.) são oriundos do banco de dados FACT53. Os gases utilizados nos cálculos não se limitaram a estas seis espécies químicas principais.

O aplicativo germânico-canadense 'FactSage' (versão 5.5) foi usado em todas as determinações termodinâmicas do estado de equilíbrio do trabalho.

#### 2.2 Condições das Simulações

As determinações efetuadas nesta investigação têm como objetivo oferecer uma base sólida para se avaliar a capacidade do conjunto aplicativo-dados em simular a dessulfuração do aço por meio de escória. Ela se dá por comparação direta entre resultados das simulações com os da literatura. Por questões de manutenção da simplicidade e da objetividade, as simulações do processo de dessulfuração foram limitadas tão somente aos casos onde as seguintes condições eram verdadeiras:

- temperatura igual a 1.600°C;
- composição da escória expressa numericamente no texto;
- valor da 'capacidade de sulfetos' da escória expressa numericamente no texto; E
- ausência de banho de ferro em contato com a escória.

A comparação com resultados experimentais foi feita especialmente com foco sobre os trabalhos de Hino, Kitagawa e Ban-Ya,<sup>(4)</sup> e Hino *et al.*<sup>(5)</sup> tendo-se em vista os sistemas por eles adotados, e a sua descrição completa. Estes pesquisadores, da Universidade Tohoku, no Japão, também fizeram uma ampla revisão da literatura e a apresentaram juntamente com os resultados dos seus trabalhos experimentais. O conjunto desses motivos transformou-os em uma referência fundamental para esta investigação.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 3.1 Sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

Para os experimentos de dessulfuração, Hino *et al.*<sup>(4)</sup> escolheram algumas composições de escórias condizentes com os objetivos das suas investigações. Dentre elas, algumas se localizavam integralmente dentro do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, foram ensaiadas à temperatura de 1.600<sup>o</sup>C, e serão utilizadas neste trabalho.

Nas composições informadas, contudo, a soma dos teores dos componentes das escórias não resultava em 100%, sendo maior ou – na maioria das vezes – menor. Assim, para que as composições utilizadas pudessem ser mostradas de forma correta sobre o diagrama ternário (Figura 1), elas tiveram que ser recalculadas de modo que, na consolidação dos teores, o valor total fosse 100%.

É importante salientar, contudo, que essa manipulação não comprometeu a determinação de  $C_s$ , pois a relação entre os componentes não é afetada por ela, mantendo-se, evidentemente, a mesma.



Figura 1. Diagrama do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO mostrando as composições (corrigidas); os valores ao lado dos pontos representam a designação original dada por Hino *et al.*<sup>(4)</sup> e, entre parêntesis, o valor de -log( $C_s$ ) encontrado experimentalmente pelos autores citados; a área branca (determinada com o auxílio do aplicativo FactSage, para a temperatura de 1.600°C) corresponde à região onde há apenas líquido no sistema (escória)

No que diz respeito à cinética da dessulfuração, um fator importante é uma baixa viscosidade – uma propriedade que é favorecida quando se mantém a 'escória' livre de fases sólidas. Por esse fator, conseqüentemente, composições onde apenas a escória líquida está presente são as mais importantes. Para as outras (a 1.600°C), as fases sólidas passíveis de precipitação – sempre em relação às composições mostradas na Figura 1 – são as fases CaO e MgO.



Figura 2. Teores de enxofre da escória (no estado de equilíbrio) em função da raiz do quociente das pressões parciais dos gases  $S_2 e O_2$ , para a composição indicada como '60-5' do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (linha tracejada), e 'inclinação limite' (linha contínua)

Verificou-se, durante a determinação da capacidade de sulfeto, que o valor encontrado era uma função da atmosfera utilizada. Fincham e Richardson alertam (veja a definição de  $C_s$ ) que isso deve ser motivo de atenção. Para a composição denominada '60-5', desse sistema (Figura 2), por exemplo, o negativo do logaritmo do coeficiente de sulfeto variou desde 2,036 até 2,070 – dependendo da atmosfera utilizada. Assim, com a finalidade de uniformizar as determinações, utilizou-se, para o cálculo de  $C_s$  de todas as composições, sempre a *maior* inclinação – que correspondeu ao *menor* valor de -log( $C_s$ ).

Os resultados das simulações (FactSage), para as mesmas composições (nominais) e temperaturas utilizadas por Hino *et al.*, podem ser vistos na Tabela 1.

Amostra*	Temp. [K]	CaO [%, massa]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%, massa]	MgO [%, massa]	-log (C <sub>s</sub> ) exper.	-log (C₅) FactSage
60-C2**	1.873	56.48	39.30	3.92	2.007	1.773
60-5	1.867	50.93	45.77	4.28	2.344	2.036
60-6	1.868	45.53	51.19	3.44	2.642	2.383
60-7	1.867	39.91	55.49	3.19	3.044	2.703
60-8	1.867	33.53	61.72	2.76	3.340	3.167
60-C3**	1.868	53.73	34.63	8.56	2.038	1.782
60-9	1.868	45.66	45.01	9.20	2.405	2.061
60-10	1.867	39.61	53.08	9.56	2.706	2.493
60-11	1.868	35.38	56.26	7.18	3.004	2.789

 Tabela 1: Capacidade de sulfetos de escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO; resultados experimentais e de simulações (via FactSage)

\* Denominação original segundo Hino et al.<sup>(4)</sup>\*\* Cadinho de CaO (restante das amostras: cadinho de platina)

Uma comparação entre os resultados mostra que os valores de  $-\log(C_s)$  obtidos experimentalmente são sempre menores que os valores calculados no presente trabalho (simulações empregando FactSage) (Figura 3).



Figura 3. Comparação entre valores de  $-\log(C_s)$  obtidos experimentalmente, descritos na literatura,<sup>(4)</sup> e por simulações via FactSage (este trabalho) – sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO.

#### 3.2 Sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

As composições escolhidas por Hino *et al.*<sup>(4)</sup> como representativas do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> também foram utilizadas nas simulações.

À semelhança do sistema anterior, para que as composições pudessem ser mostradas de forma correta sobre o diagrama ternário (Figura 4), elas tiveram que ser recalculadas de modo que, na consolidação dos teores, o valor total fosse 100%.



CaO [%, massa]

Figura 4. Diagrama do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mostrando as composições (corrigidas); os valores ao lado dos pontos representam a designação original dada por Hino *et al.*<sup>(4)</sup> e, entre parêntesis, o valor de  $-\log(C_s)$  encontrado experimentalmente pelos autores citados; a área branca (determinada com o auxílio do aplicativo FactSage, para a temperatura de 1.600<sup>o</sup>C) corresponde à região onde há apenas líquido no sistema (escória).

Amostra*	Temp. [K]	CaO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	-log (Cs)	-log (Cs)
		[%, massa]	[%, massa]	[%, massa]	exper.	FactSage
6-CS2**	1.873	56.12	30.04	6.92	1.962	1.699
6-1	1.872	52.68	36.07	6.64	2.293	2.071
6-2	1.872	48.81	42.46	6.00	2.624	2.373
6-3	1.872	42.31	46.22	5.39	3.002	2.684
6-4	1.872	38.85	52.18	4.83	3.472	2.975
6-CS3**	1.873	59.59	24.22	10.70	2.040	1.662
6-CSS**	1.873	55.90	27.09	7.79	2.510	1.687
6-5	1.872	46.76	35.13	13.22	2.774	2.584
6-6	1.872	43.31	40.60	11.95	3.101	2.814
6-7	1.872	38.15	46.80	10.75	3.440	3.163

**Tabela 2**: Capacidade de sulfetos de escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; resultados experimentais e de simulações (via FactSage)

\* Denominação original segundo Hino *et al.*<sup>(4)</sup>\*\* Cadinho de CaO (restante das amostras: cadinho de platina)

A maioria das composições se localiza na região onde apenas a escória líquida está presente, o que favorece a obtenção de uma baixa viscosidade – conforme mencionado anteriormente.

As composições fora dessa região, ao contrário do que acontece no sistema anterior, tendem a apresentar somente a CaO como fase sólida em equilíbrio com a escória líquida.

O Quadro 2 mostra os valores do negativo do logaritmo da capacidade de sulfeto, para escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, determinados tanto experimentalmente quanto por simulação, para todas as composições nominais, para temperaturas próximas a 1.600ºC.

Uma comparação entre os resultados mostra que os valores de  $-\log(C_s)$  obtidos experimentalmente são novamente sempre menores que os valores calculados no presente trabalho (simulações empregando FactSage) (Figura 5).



**Figura 5**. Comparação entre valores de  $-\log(C_s)$  obtidos experimentalmente, descritos na literatura,<sup>(4)</sup> e por simulações via FactSage (este trabalho) – sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Uma comparação direta entre escórias dos dois sistemas é possível, se um quociente CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qualquer for mantido constante. Ela mostra que a 'troca' do MgO pelo SiO<sub>2</sub> sobre a escória base CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produz efeitos importantes sobre a capacidade de sulfeto da esc2ória ternária.

Assim, para um quociente CaO /  $Al_2O_3 \sim 0.7$ , utilizando-se resultados já mostrados nas Tabelas 1 e 2, pode-se ver que, para escórias contendo os mesmos teores do óxido adicionado à escória base, adições de SiO<sub>2</sub> aumentam o valor de  $-log(C_s)$  (Figura 6).

Em relação às escórias contendo MgO isso significa dizer que essas escórias diminuem a quantia de enxofre que nelas dissolve, saturando-se mais facilmente.



**Figura 6.** Influência do tipo de óxido (MgO ou SiO<sub>2</sub>) adicionado à escória base CaO -  $Al_2O_3$  sobre o valor de  $-log(C_s)$ ; relação mássica entre CaO /  $Al_2O_3 \sim 0.75$ ; valores determinados com o auxílio do aplicativo FactSage para a temperatura de 1600°C; nomes identificam as composições utilizadas

#### 4 CONCLUSÕES

A capacidade de sulfeto,  $C_s$ , de escórias dos sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, à 1.600°C, foram determinadas por meio da termodinâmica computacional, simulando-se experimentos reais.

O negativo do logaritmo dos valores de  $C_s$  de escórias dos sistemas citados se mantiveram um pouco abaixo dos valores relatados na literatura por Hino *et al.*<sup>(4)</sup>.

Em relação ao teor de enxofre, isso significa dizer que as escórias das simulações tenderam a conter mais enxofre do que aquelas dos experimentos. Esse fato permite levantar a hipótese de que os teores de enxofre nas escórias reais seriam menores apenas por razões de natureza cinética – o que resta a ser comprovado.

O modelo 'matemático-computacional' teria, por esse motivo, uma capacidade maior que a de um reator real de dessulfurar o aço.

De qualquer modo, conforme salientado pelos produtores dos dados termodinâmicos empregados, o teor de enxofre (como sulfeto) é calculado apenas 'razoavelmente bem' nos sistemas pesquisados (ressalta-se que os níveis de S nas escórias estiveram *dentro* dos limites preconizados).

Por último, foi possível observar que escórias contendo MgO têm maior capacidade de absorver enxofre em condições redutoras do que escórias contendo os mesmos teores de SiO<sub>2</sub>.

### REFERÊNCIAS

- 1 FINCHAM, C. J. B.; RICHARDSON, F. D. The behavior of sulphur in silicate and aluminate melts. **Proceedings of the Royal Society of London**, Serie A 223, p.40–62,1954
- 2 NZOTTA, M.M.; SICHEN, D.; SEETHARAMAN, S. Sulphide Capacities in Some Multi Component Slag Systems. **ISIJ International**, vol. 38, nr. 11, p. 1170-1179, 1998
- 3 ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metalurgy. McGraw-Hill, Tokyo, 1974
- 4 HINO, M.; KITAGAWA, S.; BAN-YA, S. Sulphide Capacities of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Slags. **ISIJ International**. vol. 33, nr. 1, p. 36-42,1993
- 5 BAN-YA, S; HOBO, M; KAJI, T.; ITOH T.; HINO, M. Sulphide Capacity and Sulphur Solubility in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> Slags. **ISIJ International**, vol. 44, nr. 11, p. 1810-1816, 2004