

DETERMINAÇÃO DA ‘CAPACIDADE DE SULFETOS’ DE ESCÓRIAS DO SISTEMA CaO-Al₂O₃-MgO-CaF₂ POR MEIO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL¹

Nestor Cezar Heck²
Antônio Cezar Faria Vilela³
Jeferson Leandro Klug⁴
Cristiano Varzim⁵

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 atualmente em desenvolvimento. 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 CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-MgO e CaO-Al₂O₃-CaF₂ 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 sulfetos.

DETERMINATION OF SULFIDE CAPACITIES OF SLAGS FROM CaO-Al₂O₃-MgO-CaF₂ SYSTEM BY MEANS OF THE 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 refining process under consideration. Quantitative knowledge of sulfur solubility in slags is fundamental for the understanding of this refining process. To this purpose, sulphide capacity, C_s , of CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-CaF₂ slags at steelmaking temperatures were determined by means of the computational thermodynamics and compared with data from the literature.

Key words: Steel refining; Slag; Desulfurization; Sulfide capacity.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Dr.-Ing., Núcleo de Termodin. Comp. para a Metalurgia - NTCm, PPGEM, UFRGS, heck@ufrgs.br

³ Dr.-Ing., Laboratório de Siderurgia, Lasid, PPGEM, UFRGS

⁴ MSc., Eng. Met., est. de doutorado, PPGEM, UFRGS

⁵ Físico, est. de Eng. Met., UFRGS

1 INTRODUÇÃO

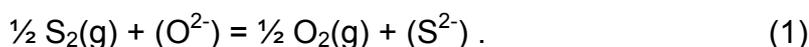
É necessária a consideração simultânea da *termodinâmica química* e a *fluidodinâmica*, a fim de se obter um completo entendimento dos processos de refino dos aços. Por este motivo, um ‘modelo computacional’ abrangente de uma panela metalúrgica submetida a um processo de refino, que leva em consideração as duas disciplinas acima mencionadas, está atualmente em desenvolvimento.

O principal objetivo do presente trabalho, considerando-se a dupla natureza do modelo, é avaliar, no campo da termodinâmica computacional, a capacidade do *software* de simular o processo químico de refino. Outras avaliações como, por exemplo, aquela do *software* da área de fluidodinâmica, bem como a análise do modelo completo, estão sendo realizadas e serão apresentadas oportunamente.

Devido à sua grande importância, o primeiro processo de refino selecionado para o ‘modelo computacional’ foi o de dessulfuração. Escórias utilizadas na dessulfuração têm, praticamente, como base, a CaO. Pela razão que o aço é geralmente desoxidado com alumínio, uma escória CaO-Al₂O₃ tende a se formar no processo. Por causa disso, este sistema foi escolhido para ser o primeiro a ser investigado neste trabalho. MgO, dos refratários, tende a se dissolve na escória CaO-Al₂O₃ no processo, assim, um segundo sistema, CaO-Al₂O₃-MgO, também foi incluído neste estudo. A adição de CaF₂ à escória é igualmente comum, o que também motivou o estudo do sistema (simples) CaO-Al₂O₃-CaF₂.

Obviamente, o ‘modelo computacional’ será essencialmente afetado pelos dados termodinâmicos; no entanto, a influência dos atributos matemáticos do *software* não pode ser excluída e será analisada conjuntamente. Embora não necessariamente acoplados, é uma prática comum, para o desenvolvedor do *software*, oferecer ambos ao mercado como se ambos fossem um único ‘produto’. A fim de se avaliar o sistema completo, será feita uma comparação entre os dados experimentais da literatura e os resultados determinados. Para este efeito, as determinações da capacidade de sulfeto e da solubilidade do CaS nos sistemas de escórias citados foram escolhidos como objetivos para esta investigação.

No que diz respeito à dessulfuração sob condições redutoras, onde o S dissolve-se na escória como sulfeto (S²⁻) ao invés de sulfato (SO₄²⁻), o equilíbrio entre a escória e atmosfera (o único tipo de equilíbrio a ser considerado no presente trabalho) pode ser escrito – usando-se a teoria iônica – como segue:



Esta reação sugere que, a uma baixa pO_2 , o enxofre dissolve-se na escória substituindo o íon O²⁻ no sub-reticulado aniônico. A expressão correspondente para a constante de equilíbrio é:

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

No entanto, pelo fato de que as atividades dos íons S²⁻ e O²⁻ não podem ser medidas isoladamente nas escórias, a constante de equilíbrio permanece desconhecida. Em vista disto, Fincham e Richardson⁽¹⁾ propuseram, em um trabalho clássico de 1954, um coeficiente para avaliar as propriedades físico-químicas (em relação ao poder dessulfurante) das escórias. Estes pesquisadores basearam seu trabalho em dois pressupostos: primeiro, a concentração de O²⁻ é tomada como

'praticamente constante', pois o número de átomos de O nas escórias excede largamente o número de outros ânions potenciais, incluindo o S^{2-} ; segundo, o comportamento físico-químico do enxofre na escória satisfaz a lei de Henry.

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

$$C_s = K_1 \frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}} = (S\%) \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}}$$

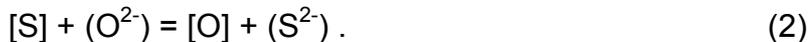
ou

$$\log C_s = \log(S\%) + \log \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}}$$

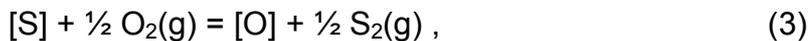
como resultado, a 'capacidade de sulfeto' depende exclusivamente da *composição* da escória e da *temperatura* e é independente do teor de enxofre da escória. No entanto, para uma determinada temperatura e composição, o coeficiente C_s somente tem significado enquanto a concentração de enxofre (como S^{2-}) na escória permanecer proporcional ao quociente $(p_{S_2}/p_{O_2})^{0,5}$.

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' (SiO₂, Al₂O₃, 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.

Para a metalurgia, no entanto, o objetivo final será sempre o conhecimento do equilíbrio do enxofre entre a escória e aço líquido. Para este caso, uma segunda reação, similar àquela do primeiro equilíbrio, pode ser escrita:



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



$$K_3 = \sqrt{\frac{p_{S_2}}{p_{O_2}}} \cdot \frac{a_O}{[S\%] f_S}$$

Como resultado, o coeficiente de distribuição de 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⁽²⁾ como:

$$L_s = \frac{(S\%)}{[S\%]} = C_s \cdot \frac{K_3 \cdot f_S}{a_O};$$

ou, também, de forma inversa:

$$C_s = L_s \cdot \frac{a_O}{K_3 \cdot f_S}$$

O coeficiente, L_s , será necessário como *input* para o *software* de fluidodinâmica, possibilitando o acoplamento de ambos no 'modelo computacional' da panela. Neste trabalho inicial, contudo, serão considerados apenas equilíbrios entre a escória e a atmosfera para o cálculo de C_s .

2 SOFTWARE 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 coerentes um com o outro.

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 Al, Ca, Fe(II), Fe(III), Mg, and Si. Todos os dados disponíveis para sub-sistemas 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) é determinado 'razoavelmente bem' para um conteúdo total de sulfeto (em peso) de até ~12%; (ii) embora o *output* do 'módulo de equilíbrio' do *software* informe o sulfeto como sendo um 'constituente' da escória do tipo CaS, FeS, MgS, etc., isto é apenas um *formalismo*, o modelo realmente trata o enxofre como um íon sulfeto dissolvido, que não está associado a qualquer cátion em particular.

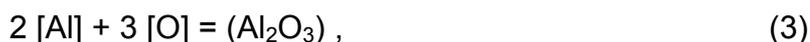
Dados termodinâmicos dos gases – Ar, CO, CO₂, SO₂, S₂, O₂ – são oriundos do banco de dados FACT53. Os gases utilizados nos cálculos não se limitaram a estas cinco espécies químicas principais.

O *software* germânico-canadense 'FactSage' (versão 5.5) foi usado em todas as determinações termodinâmicas.

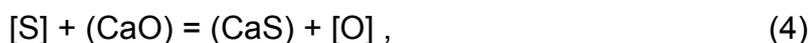
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema CaO-Al₂O₃

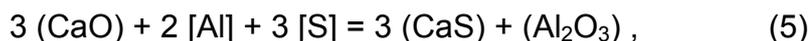
Considerando que o nível de oxigênio no aço líquido é reduzido com o uso do alumínio, segundo a reação:



e, considerando que escórias com base na CaO reagem com o enxofre do banho segundo



a reação química global de dessulfuração do aço é, portanto:



e a fase escória resultante é composta principalmente dos constituintes CaO-Al₂O₃.

No que diz respeito à cinética da dessulfuração, o fator mais importante é a baixa viscosidade – uma propriedade que pode ser alcançada quando se mantém a escória livre de fases sólidas. Conseqüentemente, intervalos de composição do sistema binário CaO-Al₂O₃ onde a escória é líquida, em diferentes temperaturas, foram determinados em primeiro lugar e podem ser vistos na Figura 1. CaO (denotada como 'monóxido') e CaAl₂O₄ (ou CaO.Al₂O₃) são fases sólidas bem

conhecidas, que podem precipitar em escórias líquidas, ricas em CaO ou Al₂O₃, respectivamente.

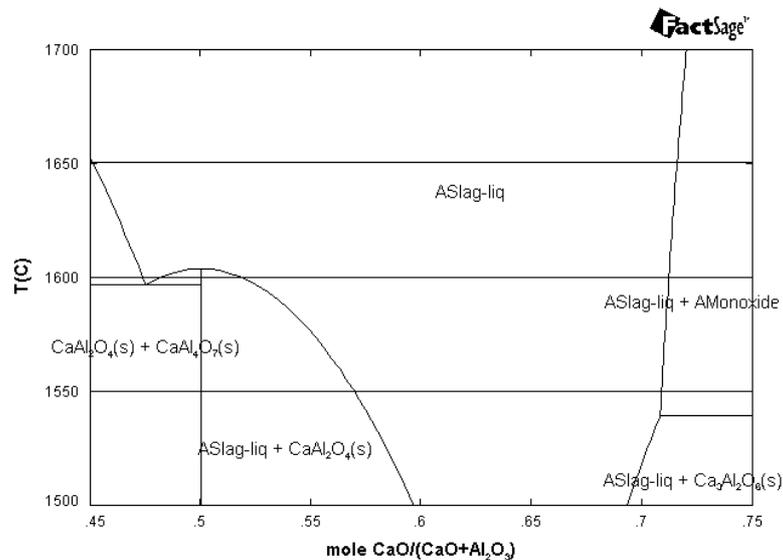


Figura 1. Diagrama de fases CaO-Al₂O₃

A Figura 2 mostra o logaritmo da ‘capacidade de sulfetos’ molar para as escórias CaO-Al₂O₃ homogêneas e saturadas em CaO ou CaAl₂O₄ para as temperaturas 1.550 °C, 1.600 °C e 1.650°C.

O valor de log C_s’ determinado para esta escória aumenta a uma taxa fixa com o aumento da concentração de CaO e da temperatura. Estes resultados sugerem um incremento da atividade do íon oxigênio com o aumento da fração molar de CaO, a uma temperatura constante; e, de um aumento dos valores de K₁ para temperaturas mais altas, a uma composição fixa.

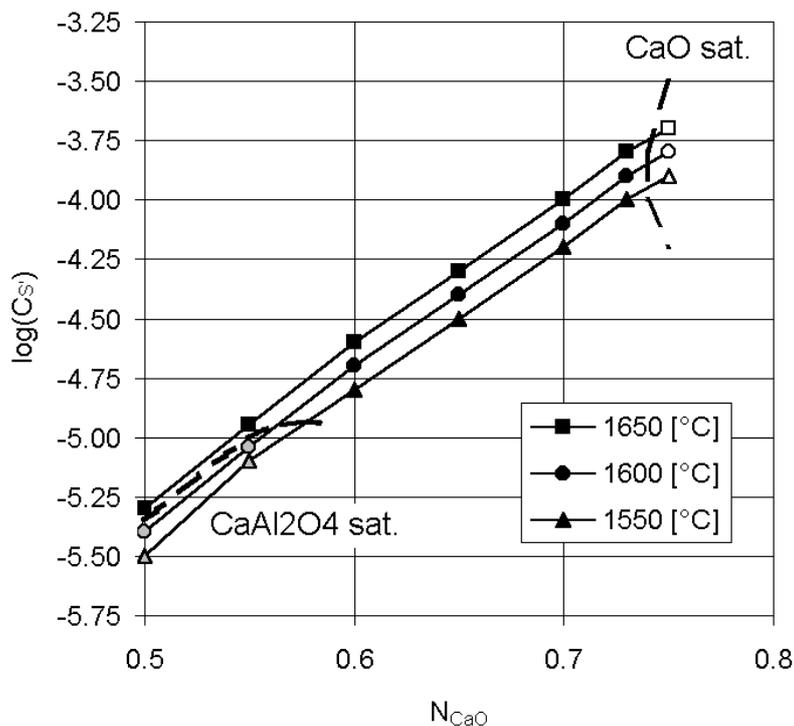


Figura 2. Logaritmo dos valores C_s’ para escórias CaO-Al₂O₃ em equilíbrio com a atmosfera

A comparação com trabalhos anteriores foi feita principalmente com o foco sobre o recente documento do Prof Hino et al.⁽³⁾ (Figura 3). Estes pesquisadores, da Universidade Tohoku, no Japão, fizeram uma ampla revisão da literatura e a apresentaram juntamente com resultado do seu trabalho experimental, o que, por conseguinte, transformou seu trabalho em uma referência muito importante para esta investigação. A comparação entre os resultados mostra um acerto razoável entre os valores reportados e aqueles determinados no presente trabalho.

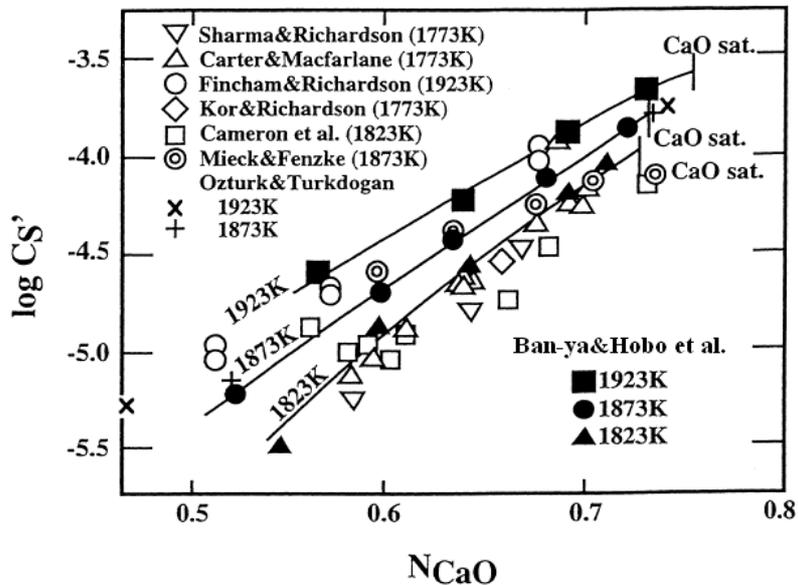


Figura 3. Logaritmo dos valores C_s' para escórias do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.⁽³⁾

Os valores C_s' para escórias do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ foram determinados para 1600°C e duas razões molares $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ fixas – de 2,2 e 1,4 (que correspondem aos teores molares iniciais de CaO de $\sim 69\%$ e $\sim 58\%$, respectivamente) –, como uma função da fração molar de CaS , Figura 4, e são comparáveis aos valores reportados por Hino et al.⁽³⁾.

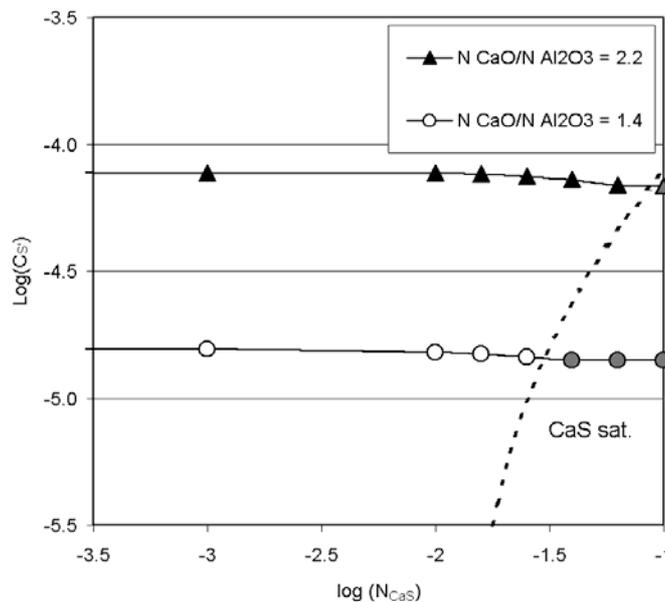


Figura 4. Logaritmo dos valores C_s' para escórias do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ à 1600°C , para duas razões molares $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$, como uma função da fração molar de CaS

O limite de solubilidade do CaS, quando mostrado em um diagrama de fases pseudo-ternário CaO-Al₂O₃-CaS, apresentado na Figura 5, mostram alguns valores semelhantes (fronteira) – mas uma tendência um pouco diferente – quando comparado com os dados medidos por diversos autores (alguns em diferentes temperaturas) (Figura 6).

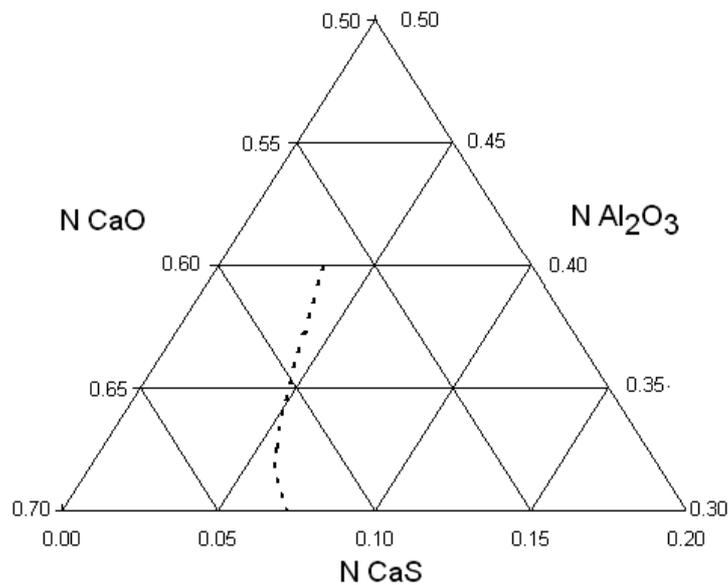


Figura 5. Fronteira da saturação do CaS, 1600°C

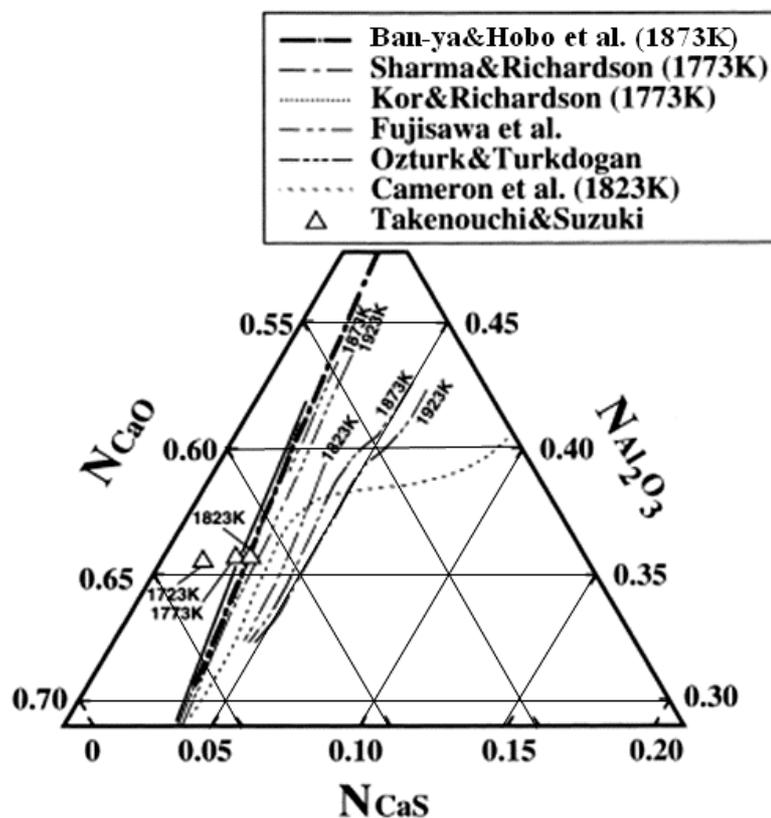


Figura 6. Limite de solubilidade do CaS, da literatura, em diferentes temperaturas.⁽³⁾

3.2 Sistema CaO-Al₂O₃-MgO

Para a dessulfuração, uma escória com um índice elevado de basicidade é desejada. Em face desta propriedade, são necessários refratários básicos para a 'linha da escória'. Por este motivo, apesar de caro, um revestimento à base de MgO é frequentemente utilizado. Uma escória dessulfurante ideal, contudo, é um fluido turbulento e agressivo para os refratários. Como resultado dessa forte ação, MgO pode ser incorporado à escória inicialmente binária.

A faixa de escória líquida em relação ao sistema ternário CaO-Al₂O₃-MgO, à 1600°C – significativa pelas razões mencionadas anteriormente –, foi determinada e pode ser vista na Figura 7. Os limites calculados mostram uma boa aproximação com os dados relatados na literatura.⁽⁴⁾

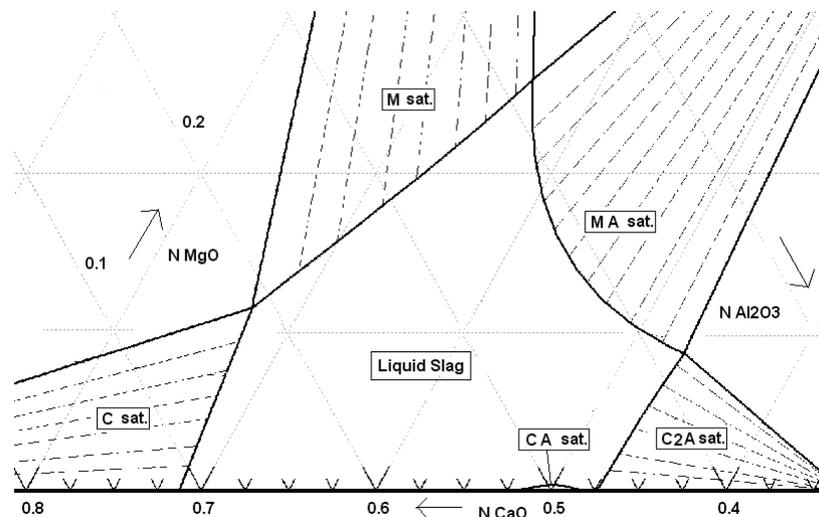


Figura 7. Diagrama de fases do sistema CaO-Al₂O₃-MgO, à 1600°C, enfatizando a zona de escória líquida (fase 'Liquid Slag'); legenda: M= MgO, A= Al₂O₃, C= CaO

Os valores C_s para escórias do sistema CaO-Al₂O₃-MgO foram calculados a 1.600°C, em duas relações %CaO/%MgO – nominalmente, 9/1 e 8/2 –, e estão apresentados na Figura 8. Os resultados são parcialmente comparáveis aos reportados por Hino et al.⁽⁴⁾

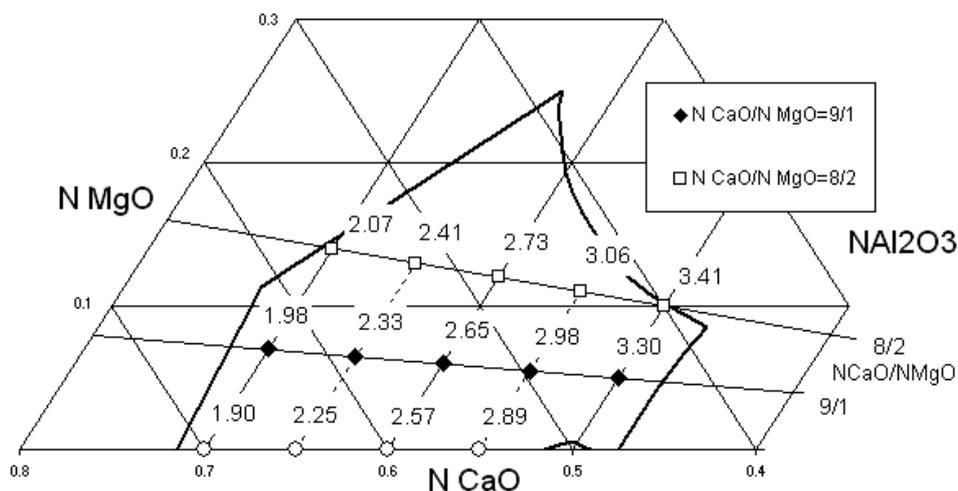


Figura 7. Diagrama de fases CaO-Al₂O₃-MgO, à 1600°C, mostrando valores $-\log C_s$

3.3 Sistema CaO-Al₂O₃-CaF₂

O logaritmo dos valores C_s para escórias do sistema CaO-Al₂O₃-CaF₂ foram calculados para 1.600°C, a três razões molares fixas Al₂O₃/CaF₂ – nominalmente, 28/72, 54/46 e 77/23 –, e estão apresentados na Figura 9.

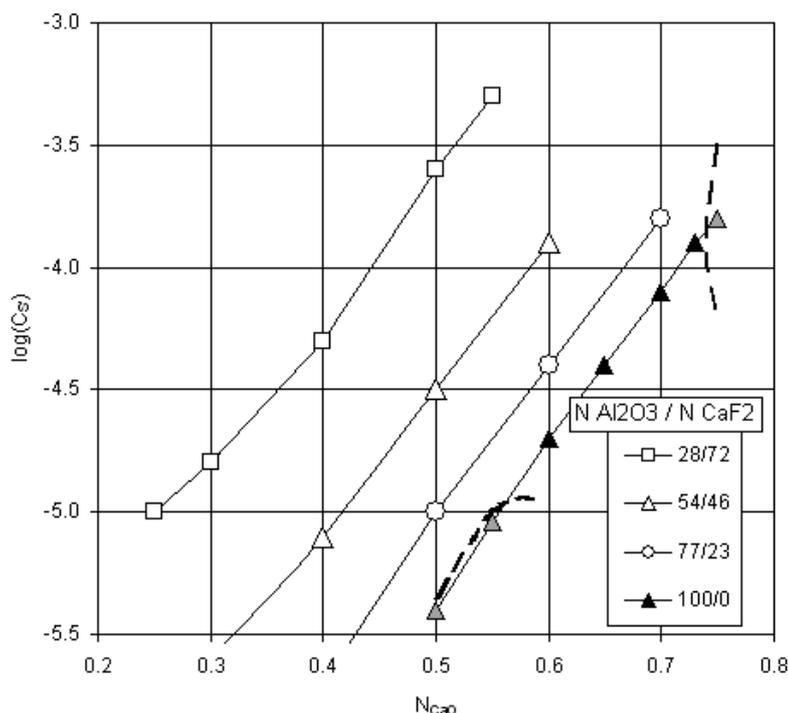


Figura 9. Variação de C_s com o teor de CaO para escórias CaO-Al₂O₃-CaF₂ a três relações molares Al₂O₃/CaF₂

De uma forma geral, os valores são notadamente inferiores aos reportados na literatura por Hino et al.⁽³⁾

4 CONCLUSÕES

A ‘capacidade de sulfetos’, C_s , à 1.550°C, 1.600°C e 1.650°C, a solubilidade da CaS nas escórias CaO-Al₂O₃, à 1.600°C, e, também, a ‘capacidade de sulfetos’ em escórias dos sistemas CaO-Al₂O₃-MgO e CaO-Al₂O₃-CaF₂, à 1.600°C, foram determinadas por meio da termodinâmica computacional.

O logaritmo dos valores de C_s de escórias CaO-Al₂O₃ são comparáveis aos valores relatados na literatura por Hino et al.⁽³⁾

Valores limites da saturação da fase CaS, mostram-se algo semelhantes (a fronteira) – mas um pouco diferentes na tendência – quando comparado com os dados apresentados na literatura por diversos autores.

Os limites da escória líquida no sistema ternárias CaO-Al₂O₃-MgO sistema em 1600°C estão em boa aproximação com os dados relatados na literatura, mas os valores C_s mostram-se parcialmente comparáveis aos de Hino.

Os valores de C_s para o sistema ternário CaO-Al₂O₃-CaF₂ não mostram um ajuste muito bom em comparação com os dados relatados na literatura.

De uma forma geral, como salientado pelos produtores dos dados termodinâmicos, o teor de enxofre (como sulfeto) é calculado apenas ‘razoavelmente bem’ (níveis de S estão dentro dos limites preconizados) nos sistemas pesquisados.

Agradecimentos

Um dos autores, Jeferson Leandro Klug, expressa a sua gratidão ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa concedida.

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 ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. McGraw-Hill, Tokyo, 1974.
- 3 BAN-YA, S; HOBBO, M; KAJI, T.; ITOH T.; HINO, M. Sulphide Capacity and Sulphur Solubility in CaO-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃-CaF₂ Slags. **ISIJ International**, v. 44, n. 11, p. 1810-1816, 2004.
- 4 HINO, M.; KITAGAWA, S.; BAN-YA, S. Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags. **ISIJ International**. v. 33, n. 1, p. 36-42,1993.