

## ESTUDO DA CINÉTICA DA DESSULFURAÇÃO DO AÇO EM FORNO PANELA\*

Viviane Lima Freitas da Silva<sup>1</sup>  
Antônio Carlos Sant'Anna da Silva<sup>2</sup>  
André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva<sup>3</sup>

### Resumo

O controle de residuais é essencial na produção de aços. Processos de refino primário e secundário têm sido desenvolvidos com este objetivo. O refino secundário permite o controle efetivo do teor de enxofre, especialmente na metalurgia de panela. Para garantir a eficiência do processo é necessário compreender sua termodinâmica e cinética. O conhecimento termodinâmico permite otimizar as condições de processo e o estudo da cinética aprimorar a eficiência e desenvolver modelos para controle do processo. Neste trabalho são avaliadas expressões para a partição de enxofre entre metal e escória (Ls) e formulado um modelo cinético simples para dessulfuração no forno panela (FP). A escolha da função que define a partição de enxofre influencia no ajuste do coeficiente cinético (Ak) no modelo. A comparação dos Ls permite avaliar qual poderia ser mais adequado e quais resultam em descrições similares. O ajuste do coeficiente Ak permite desenvolver um modelo simples para o controle do processo. Os resultados indicam que o modelo é adequado. As variáveis do processo são discutidas, assim como limitações e oportunidades no modelamento da dessulfuração no FP.

**Palavras-chave:** forno panela, dessulfuração, cinética, termodinâmica.

### STUDY OF THE KINETICS OF STEEL DESULFURIZATION IN THE LADLE FURNACE

#### Abstract

Controlling residual elements is essential in steelmaking. Both primary and secondary steelmaking processes have been developed with this objective. Secondary refining makes it possible effective control of sulfur content, in special in ladle furnace. To guarantee the process efficiency, understanding its thermodynamics and kinetics is essential. Understanding thermodynamics make it possible to optimize process conditions while understanding kinetics makes it possible to improve efficiency and develop process control models. In this work, different expressions for sulfur partition between slag and metal (Ls) are evaluated and a simple kinetic model for de-S in ladle furnace is formulated. The choice of the Ls predicting equation influences the adjustment of the kinetic coefficient (Ak) in the model. Comparing Ls equations make it possible evaluating which would be more adequate and which lead to similar results. Adjusting the Ak coefficient makes it possible to develop a simple control model. The results indicate that the model is adequate. Process variables are discussed, as well as the limitations and opportunities in desulfurization modeling in ladle furnace.

**Keywords:** ladle furnace, desulfurization, kinetics, thermodynamics .

<sup>1</sup> Engenheira Metalúrgica, Aluna de Pós-Graduação da EEL-USP. Lorena, SP.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Engenheiro Especialista, CSN, Volta Redonda, RJ

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, MASC, PhD, Professor Titular, EEIMVR-UFF, Volta Redonda, RJ.

## 1. INTRODUÇÃO

O controle do teor de enxofre é essencial em vários aços para aplicações mais sofisticadas. Em usinas integradas, o gusa é dessulfurado, mas em várias aplicações a redução de enxofre obtida não é suficiente. Por outro lado, quando se emprega o Forno Elétrico a Arco (FEA), a dessulfuração no forno ficou ultrapassada por ocupar o refino primário com atividades de menor produtividade. A prática usual, atual, consiste na dessulfuração em forno panela (FP), liberando os equipamentos de refino primário. Para que se tenha sucesso na dessulfuração é importante conhecer e controlar as condições termodinâmicas e cinéticas que influenciam este processo no FP.

A cinética dos processos em FP tem sido estudada por vários autores [1-3] e modelada [2,4-7]. De forma geral, há consenso em que os fenômenos de transporte, em geral na fase metálica, controlam a cinética destes processos [8]. No sistema metal-escória, a Equação 1 apresenta a reação de dessulfuração do aço e a Figura 1 apresenta o esquema de etapas do processo de dessulfuração. É frequente assumir, simplificada, que o transporte do enxofre no metal é a etapa controladora da cinética do processo ( p.ex. [2,5-7,9])

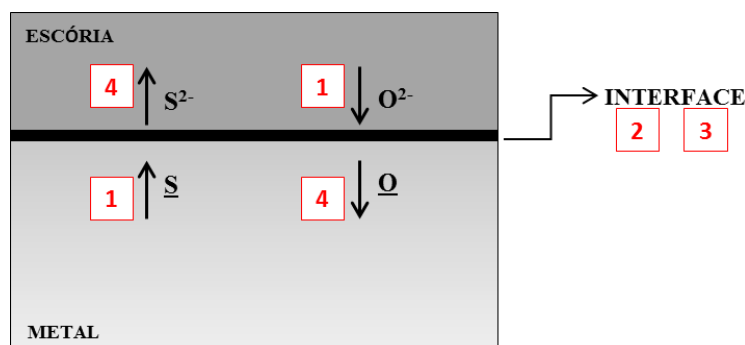


Figura 1 - Etapas da reação de dessulfuração ocorrendo na interface metal-escória. Transporte dos reagentes (1), reação química (2), fenômenos interfaciais (3) transporte dos produtos (4)

Esta premissa é especialmente adequada quando a escória tem condições viscosidade relativamente baixa e basicidade alta e o metal é bem desoxidado. o transporte do enxofre no metal é considerado a etapa mais lenta do processo. O transporte por convecção pode ser descrito de forma simplificada por uma equação de fluxo como a Equação (2). [10,11]

$$j_S = k \left( \%S_{aço}(t) - \%S_i(t) \right) \quad (2)$$

onde,  $k$  é o coeficiente de transporte de massa,  $\%S_{aço}(t)$  é o percentual de enxofre dissolvido no aço no instante  $t$ ,  $\%S_i(t)$  é o percentual de enxofre no metal, na interface metal-escória no instante  $t$  e  $\%S_{eq}(t)$  é percentual de enxofre em equilíbrio com a escória, no mesmo instante. Como o transporte de enxofre no metal controla o processo, pode-se assumir que  $\%S_i(t) = \%S_{eq}(t)$ , e, portanto:

$$j_S = k \left( \%S_{aço}(t) - \%S_i(t) \right) = k \left( \%S_{aço}(t) - \%S_{eq}(t) \right) \quad (3)$$

A diferença entre teor de enxofre contido no aço e na interface metal-escória expressa a força motriz para a o transporte do enxofre até a interface, o que origina a existência do fluxo de enxofre do metal para a escória. Esta diferença é uma medida do “desequilíbrio” do sistema. Formulando-se balanços de massa do enxofre no metal (Equações 4 e 5) e na escória (Equação 6) é possível obter equações para a evolução

do teor de enxofre no aço e na escória ao longo do tempo, supondo que as demais condições da Equação (1) permaneçam constantes.

$$[Massa\ de\ S\ no\ aço\ em\ t] - [Massa\ de\ S\ que\ sai\ em\ dt] = [Massa\ de\ S\ no\ aço\ em\ t + dt] \quad (4a)$$

Logo

$$\frac{W_{aço} \%S_{aço}(t)}{100} - j_S \cdot A \cdot dt = \frac{W_{aço} \%S_{aço}(t + dt)}{100} \quad (4b)$$

onde,  $W_{aço}$  é a massa de aço,  $A$  é a área da interface. Substituindo a Equação (3) em (4), tem-se

$$\frac{W_{aço} \%S_{aço}(t)}{100} - Ak \left( \%S_{aço}(t) - \%S_{eq}(t) \right) \cdot dt = \frac{W_{aço} \%S_{aço}(t + dt)}{100} \quad (5)$$

De maneira análoga, o balanço de massa de enxofre na escória resulta em:

$$\frac{W_{esc} \%S_{esc}(t)}{100} + Ak \left( \%S_{aço}(t) - \%S_{eq}(t) \right) \cdot dt = \frac{W_{esc} \%S_{esc}(t + dt)}{100} \quad (6)$$

onde,  $W_{esc}$  é a massa de escória e  $\%S_{esc}$ , o percentual de enxofre na escória.

Rearranjando as equações (5) e (6) e considerando que a partição de enxofre da escória possa ser considerada constante  $L_S = \frac{\%S_{esc,eq}}{\%S_{eq}}$ , tem-se um sistema de equações diferenciais. Este sistema pode ser resolvido numericamente. A forma mais simples é pelo método de Euler, convertendo  $dt$  em  $\Delta t$ :

$$\%S_{aço}(t + \Delta t) = \%S_{aço}(t) - \frac{100 \cdot Ak}{W_{aço}} \left( \%S_{aço}(t) - \frac{\%S_{esc}(t)}{L_S} \right) \Delta t \quad (7)$$

$$\%S_{esc}(t + \Delta t) = \%S_{esc}(t) + \frac{100 \cdot Ak}{W_{esc}} \left( \%S_{aço}(t) - \frac{\%S_{esc}(t)}{L_S} \right) \Delta t \quad (8)$$

A partição de enxofre, que depende da capacidade de sulfeto, só será constante se a composição da escória for razoavelmente constante ao longo do processo e o nível de desoxidação for mantido constante, também [9,12]. A premissa de que a escória permanece com composição constante é razoável, no caso: ao longo do processo no FP algum FeO proveniente da escória passante do conversor ainda é reduzido e há um leve aumento do teor de alumina, por conta da desoxidação ao longo do processo. Considerar o teor de oxigênio constante também é razoável: embora a Equação (1) introduza um átomo de oxigênio no aço por átomo de enxofre removido, no caso em estudo, o aço é acalmado ao alumínio (teores da ordem de 0,03%) que mantém o oxigênio em solução baixo e constante ao longo do processo. Em alguns casos, inclusive, adições complementares de alumínio são realizadas durante a dessulfuração no FP. Assim, a partir das Equações (7) e (8) uma solução numérica permite obter o teor de enxofre no aço e na escória em função do tempo decorrido com razoável precisão. O termo  $Ak$ , nessas equações, caracteriza a cinética da dessulfuração. Logo, sua quantificação é importante no estudo da cinética da remoção do enxofre.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Corridas de aço acalmado ao Al, com baixo teor de enxofre visado (máx 0.007%), foram acompanhadas. No acompanhamento foram obtidas análises do metal e da escória em diferentes etapas do processo, além de medidas de temperatura e

potencial de oxigênio (através de células de eletrólito sólido, CELOX®): na chegada da panela à estação de tratamento, em aproximadamente 15 minutos de tratamento e ao final do tratamento; uma amostra de aço foi ainda obtida aos 25 minutos de tratamento), a fim de se definir a composição química completa do aço. Em parte das corridas foram adicionados 1200kg de escória sintética sinterizada comercial, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da escória sintética sinterizada aplicada em algumas corridas de tratamento dos aços objetos de estudo.

Componente	Composição
CaO	61,55%
CaF <sub>2</sub>	20,44%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,86%
SiO <sub>2</sub>	5,36%

Em cada corrida a massa total de escória foi calculada como a soma da massa de escória passante do conversor, massa de escória sintética, quando adicionada e massa de escória formada no forno panela a partir dos agentes formadores de escória adicionados.

A solução numérica do modelo acoplado as equações (7) e (8) foi montada em Excel®. Foi empregado um valor de 1s para  $\Delta t$ . Em cada corrida, ao menos três medidas do teor de enxofre no aço e na escória em função do tempo foram empregadas. As amostras foram retiradas, normalmente, no momento de chegada ao FP, em um momento intermediário da dessulfuração e próximo ao fim da operação. Valores do coeficiente de partição do enxofre  $L_s$  foram determinados a partir de medidas ao final do tratamento utilizando diferentes modelos (ver item 3). Para cada corrida e cada  $L_s$ , o valor de  $A_k$  foi ajustado para minimizar o desvio entre os teores de enxofre medidos no aço e os teores calculados pelo modelo em Excel® nos tempos amostrados, empregando a rotina SOLVER do Excel®.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 apresenta os pesos de aço, escória e temperatura de final de processo para cada corrida acompanhada.

Tabela 2 - Dados das corridas estudadas. Adição de escória sintética, peso de aço, peso de escória e temperatura do aço.

Corrida	Escória Sintética	W <sub>aço</sub> (kg)	W <sub>esc</sub> (kg)	T (°C)
3695	Não	228200	2503	1570
3697	Sim	226200	3736	1574
3699	Sim	223400	3798	1572
3700	Sim	224000	3817	1575
3707	Não	225400	3782	1581
3708	Não	225200	3502	1575
3571	Não	225000	3867	1586
3728	Não	224000	3471	1588
4070	Não	230700	2724	1622
4072	Não	213600	4588	1603
4443	Não	229100	4206	1585
4697	Sim	227700	3364	1587
5043	Não	220900	3295	1583

#### 3.1 Avaliação do coeficiente de partição de Enxofre ( $L_s$ )

Os modelos de Sosinsky e Sommerville [13] (Equação 9), Faral e Gaye [14] (Equação 10) e Tsao e Katayama [15] (Equação 11) foram empregados para obter a partição de enxofre de equilíbrio entre o metal e a escória. No caso do modelo de Sosinsky a basicidade ótica foi calculada como proposto por Sommerville [13]. Para o

modelo de Gaye a atividade de oxigênio medida através do CELOX foi empregada para converter a capacidade de sulfeto em partição de enxofre. A partição de enxofre foi também calculada utilizando-se o software Thermo-Calc [16] e banco de dados SLAG3 [17].

$$\log L_S = \log \frac{(\%S)}{[a_S]} = \left( \frac{21920 - 54640A}{T} \right) + 43,6A - 23,9 - \log[a_O] \quad (9)$$

$$\log C'_S = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82 \quad (10)$$

$$L_S = \frac{C'_S}{[a_O]}$$

Onde

$$B=5.623(\%CaO)+4,15(\%MgO)-1,152(\%SiO_2)+1,457(\%Al_2O_3)$$

e

$$A=(\%CaO)+1,392(\%MgO)+1.867(\%SiO_2)+1,65(\%Al_2O_3)$$

$$\log L_S = 3,59(N_{CaO} + 0,1N_{MgO} - 0,8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) - 0,905 \log N_{FeO} - \frac{4640}{T} + 0,385 \quad (11)$$

A Tabela 3 apresenta os teores de enxofre dissolvido no aço e na escória para cada corrida.

Tabela 3 – Resultados do percentual de enxofre no aço e na escória.

Corrida	%S <sub>aço</sub> Chegada	%S <sub>aço</sub> 15 min	%S <sub>aço</sub> 25 min	%S <sub>aço</sub> Final	%S <sub>esc</sub> Chegada	%S <sub>esc</sub> 15 min	%S <sub>esc</sub> Final
3695	-	0,0080	0,0049	0,0049	-	0,057	0,120
3697	-	0,0051	-	0,0039	-	0,062	0,101
3699	-	0,0072	0,0044	0,0038	-	0,106	0,162
3700	-	0,0028	0,0047	0,0019	-	0,138	0,130
3707	0,0075	0,0061	0,0043	0,0049	0,060	0,066	0,053
3708	0,0097	0,0075	0,0041	0,0046	0,070	0,060	0,110
3571	0,0105	0,0104	0,0059	0,0084	0,037	0,052	0,052
3728	0,0093	0,0049	0,0065	0,0047	0,080	0,050	0,080
4070	-	0,0038	-	0,0032	0,040	0,080	0,110
4072	0,0054	0,0047	-	0,0031	0,025	0,064	0,132
4443	0,0061	0,0045	-	0,0046	0,050	0,040	0,060
4697	0,0053	0,0049	-	0,0038	0,050	0,060	0,080
5043	0,0072	0,0046	-	0,0048	0,060	0,062	0,060

Os valores do coeficiente de partição de enxofre calculados são apresentados na Tabela 4.



Tabela 4 - Resultados do coeficiente de partição de enxofre ( $L_S$ ) no final do tratamento, calculados via Equações (9), (10) e (11), e software Thermo-Calc.

Corrida	Ls (Final do Tratamento)			
	Equação (9)	Equação (10)	Equação (11)	Thermo-Calc
3695	638,1	96,6	220,2	228,0
3697	1148,3	117,5	280,8	473,2
3699	346,3	68,1	170,0	170,4
3700	715,2	117,5	290,6	296,2
3707	87,5	13,2	21,3	32,5
3708	359,5	59,8	127,5	131,4
3571	204,7	32,0	64,9	78,3
3728	1579,8	185,8	426,2	471,4
4070	195,0	22,9	45,2	45,7
4072	230,6	41,2	91,3	1276,1
4443	595,2	58,9	142,4	148,8
4697	456,3	68,6	153,7	156,5
5043	959,1	97,5	234,7	37,6

As variações de  $L_S$  calculadas pelo mesmo método para diferentes corridas são causadas por variações na composição química das escórias finais do FP e, em menor escala, variações do nível de desoxidação do aço.

Os resultados obtidos para  $L_S$  pelos diferentes métodos são comparados graficamente na Figura 2. A correlação entre os métodos de Faral e Gaye (FS) [14] e Tsao e Katayama (TK) [15] (Figura 2a) indicam que são baseados, possivelmente, nos mesmos dados e teoria.

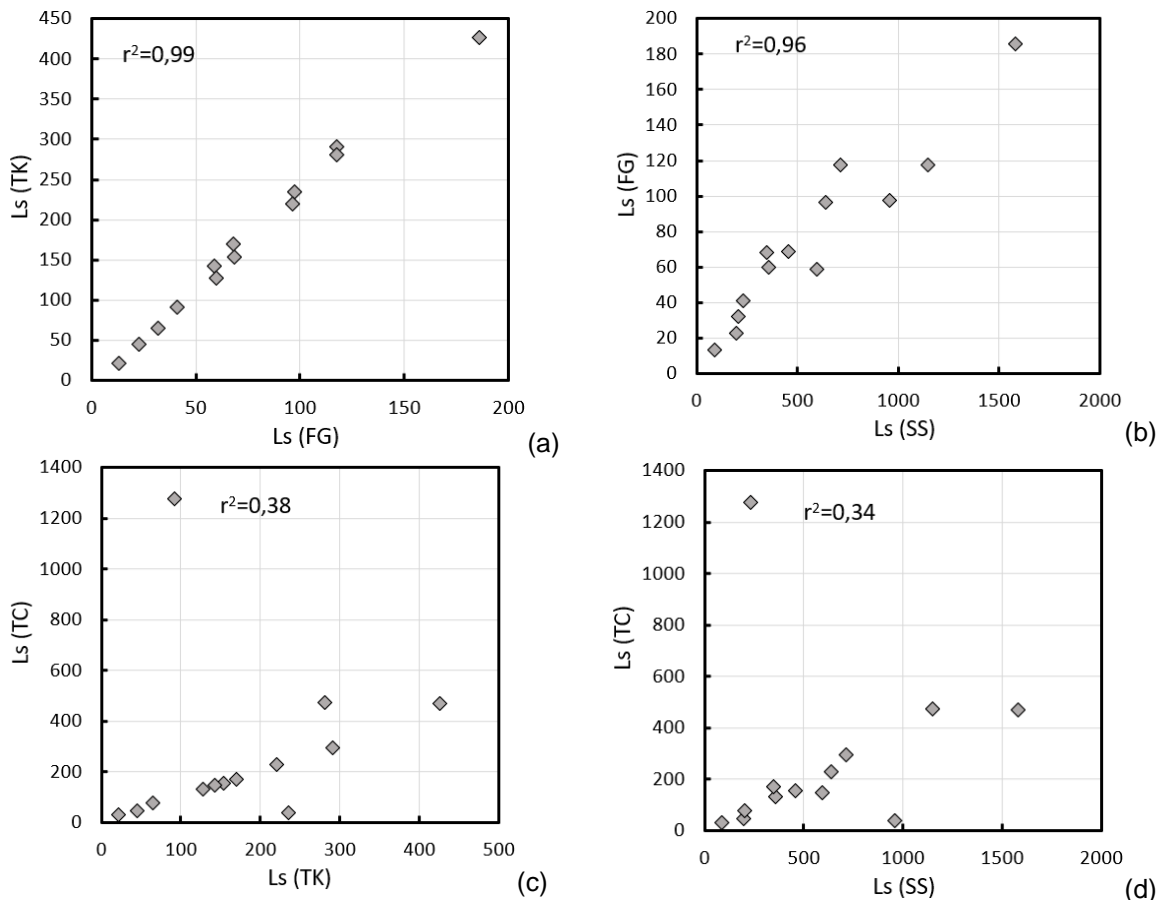


Figura 2 - Comparação entre os resultados de partição de enxofre calculados: (a) Faral e Gaye (FS) [14] e Tsao e Katayama (TK) [15]. (b) Faral e Gaye [14] e Sosinsky e Sommerville [13]; (c) Tsao e Katayama [15] e Thermo-calc (TC); (d) Sosinsky e Sommerville (SS) [13] e Thermo-calc (TC).

A correlação destes com o método de Sosinsky e Sommerville é razoavelmente boa, como exemplificado na Figura 2b. As correlações com os valores calculados através da termodinâmica computacional (TC) apresentam alguns pontos com desvio muito elevado, que reduzem a correlação do ponto de vista estatístico (Figuras 2c e d). O motivo para estes desvios está sendo investigado. Embora os valores numéricos sejam significativamente diferentes, aparentemente todos os métodos avaliados podem ser empregados no caso. Evidentemente, os coeficientes do modelo cinético seriam distintos, em cada caso.

O valor médio da partição de enxofre foi calculado para cada um dos métodos de cálculo utilizados para escórias sem e com adição de escória sintética. Os resultados estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Coeficientes de partição de enxofre (Ls) médios para cada método de cálculo utilizado.

Ls		SS	FG	TK	TC
Sem escória sintética	Média	539	68	153	272
	$\sigma$	451	50	119	378
Com escória sintética	Média	667	93	224	274
	$\sigma$	356	28	72	147

Não há diferença significativa entre as médias dos coeficientes de partição de enxofre com ou sem adição de escória sintética. As variações de composições das escórias finais resultam em variações elevadas dos Ls, que aumentam os desvios padrão. A análise cinética poderia vir a revelar alguma contribuição favorável da adição de escória sintética, como discutido no próximo item.

Como as fórmulas de Ls e Cs são determinadas empiricamente através de regressões às composições das escórias estudadas, não é completamente inesperado que, quando aplicadas a composições industriais, não resultem no mesmo valor. Entretanto, o fato de que todas apresentaram correlações positivas entre si e, em algumas, correlação forte, é positivo. A verificação do valor de Ls dependeria do atingimento do equilíbrio metal escória nas corridas estudadas. Isto é discutido na próxima seção.

### 3.2 MODELO CINÉTICO DA DESSULFURAÇÃO

Aplicou-se a solução numérica do modelo cinético de dessulfuração descrito pelas Equações (7) e (8) para determinar o coeficiente  $Ak$  de cada corrida, para cada Ls calculado. A Figura 3 apresenta um exemplo da solução numérica para o teor de enxofre do aço e da escória em função do tempo.

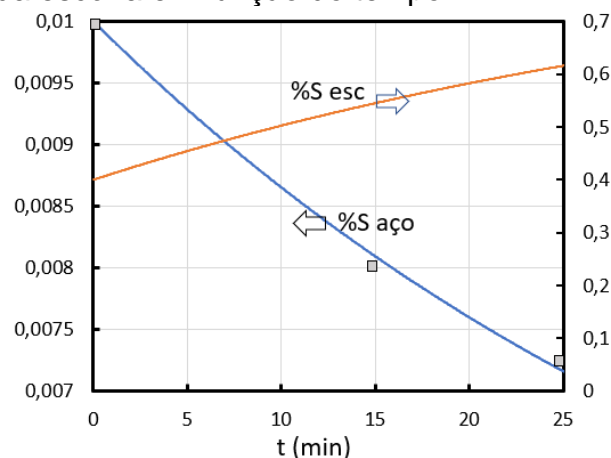


Figura 3. Exemplo da solução numérica do modelo para  $W_{aço}$  220000kg,  $W_{esc}$  3000kg,  $L_s=228$ ,  $Ak=0.7$ . Escória com 0.4% e aço com 0.01% no instante  $t=0$ .

De forma geral, especialmente no caso de corridas com baixos teores de enxofre já na chegada ao forno panela, observa-se que: (1) a taxa de dessulfuração foi relativamente baixa e (2) o equilíbrio metal-escória não foi atingido na grande maioria das corridas durante o tempo de processamento no forno panela.

A Tabela 6 apresenta os coeficientes cinéticos  $Ak$  obtidos para cada corrida através da partição de enxofre obtida por cada um dos métodos descritos.

Tabela 6 - Resultados do termo  $Ak$  obtido através do ajuste ao modelo cinético, utilizando os resultados para partição de enxofre ( $L_s$ ) calculados por diferentes métodos.

Corrida	$Ak$ (kg/s)			
	Ls via eq. (9)	Ls via eq. (10)	Ls via eq. (11)	Ls via T-Calc
3695	0,335	0,557	0,381	0,378
3697	0,298	0,364	0,318	0,307
3699	0,996	167,256	1,203	1,202
3700	0,554	1,567	0,670	0,666
3707	0,615	13,800	27,600	1,387
3708	0,806	1,397	0,992	0,968
3571	0,125	0,156	0,135	0,133
3728	0,398	0,514	0,432	0,427
4070	0,101	0,197	0,137	0,202
4072	0,296	0,411	0,327	0,281
4443	0,436	0,706	0,500	0,496
4697	0,335	0,440	0,365	0,365
5043	0,273	0,393	0,304	-
Média	0,428	0,609	0,480	0,568
Desvio Padrão	0,257	0,459	0,325	0,407
Corridas Excluídas do cálculo da média e desvio "outliers"	-	3699 e 3707	3707	-

Comparando-se as médias dos valores do coeficiente cinético  $Ak$  não foi possível observar efeito favorável da adição de escória sintética na cinética de dessulfuração, em função dos elevados desvios padrão. Algumas corridas, citadas na tabela, foram eliminadas do cálculo de média e desvio padrão, por serem consideradas "outliers", estatisticamente. O motivo da discrepância dos resultados destas corridas está sendo investigado.

Na Figura 4 são comparados os resultados do coeficiente  $Ak$  calculados para todas as corridas, para os diferentes  $L_s$ . (Tabela 6). Verifica-se que os valores de  $Ak$  calculados possuem correlação bastante boa e tem valores comparativamente próximos. Isto indica que os valores do  $L_s$ , na situação atual, têm influência relativamente baixa no modelo cinético. Isto é razoável em vista de todas as corridas terem ficado longe do equilíbrio termodinâmico metal-escória, indicado pelo  $L_s$ . Entretanto, os dados não foram suficientes para identificar os fatores que conduzem aos valores mais elevados de  $Ak$ , buscados neste projeto. Isto possivelmente se deve a variação elevada na composição química das escórias e na dificuldade em assegurar que a mesma condição de agitação é empregada em todas as corridas, visto que a injeção de gás inerte é ajustada pelo operador para garantir a abertura de um "olho" na escória.



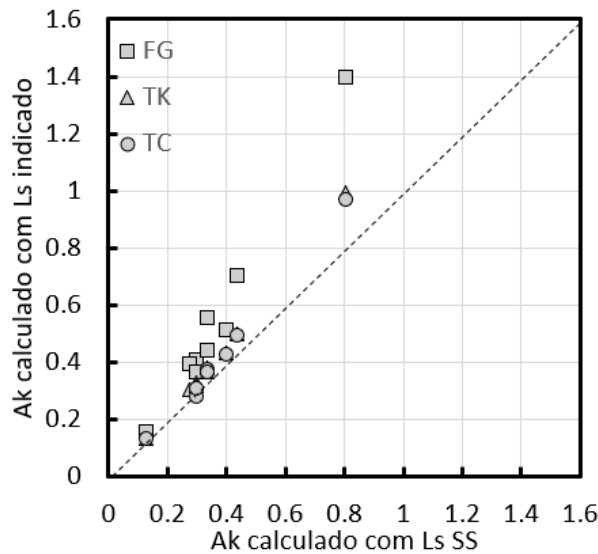


Figura 4 - Comparação entre os Ak calculados empregando diferentes Ls

O estudo mostrou que a dispersão nas várias condições que influenciam a dessulfuração (agitação, composição, viscosidade e Ls da escória, controle da desoxidação, etc.) tem grande influência na cinética do processo. Para a implantação de um modelo cinético de controle estas dispersões precisam ser reduzidas.

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo da cinética das corridas de tratamento de aço em forno panela, permitiu obter-se as seguintes conclusões:

a) Para as composições de escória estudadas, os métodos de cálculo da partição de enxofre aplicados resultam em valores bastante diferentes, embora com boa correlação. A melhor correlação para o Ls foi observada entre os resultados obtidos via equação (10), de Faral e Gaye e a equação (11) de Tsao e Katayama.

b) Em todos os métodos de cálculo, observa-se uma dispersão significativa dos valores de partição de enxofre calculados, possivelmente associada a combinação de variação da composição da escória e do nível de oxidação do banho metálico entre corridas.

c) A dessulfuração no forno panela pode ser descrita satisfatoriamente por um modelo cinético simples. Observou-se que o equilíbrio metal-escória não é atingido para o enxofre. Isto indica que o tempo de tratamento de dessulfuração no forno panela, nas condições cinéticas atuais não pode ser diminuído.

d) Os valores das constantes cinéticas calculadas foram razoáveis e indicaram uma taxa de dessulfuração relativamente baixa, compatível com o baixo teor de enxofre inicial com que as corridas chegam ao Forno Panela.

e) Após os ajustes previstos para reduzir as dispersões indicadas em (b), acima, é conveniente repetir a avaliação para determinar uma combinação de Ls e Ak adequada para a previsão da cinética do processo.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CSN pelo apoio para a realização deste trabalho. André Costa e Silva agradece a CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio em diferentes etapas deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. Pehlke RD, Fuwa T. Control of sulphur in liquid iron and steel. *International Metals Reviews*. 1985;30(1):125–40.
2. Andersson MAT, Jonsson LTI, Jonsson PG. A Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace. *ISIJ International*. 2000;40(11):1080–1088.
3. Bannenberg N, Bergmann B, Gaye H. Combined decrease of sulphur, nitrogen, hydrogen and total oxygen in only one secondary steelmaking operation. *Steel Research*. 1992;63(10):431–7.
4. Reifferscheid M, Pluschkell W. Development of a numerical model simulating the desulphurization of liquid steel. *Steel Research*. 1994;65(8):309–14.
5. Deng J, Oeters F. Mass transfer of sulfur from liquid iron into lime-saturated CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> slags. *Steel Research*. 1990;61(10):438–48.
6. Harada A, Maruoka N, Shibata H, Kitamura S. A Kinetic Model to Predict the Compositions of Metal, Slag and Inclusions during Ladle Refining: Part 1. Basic Concept and Application. *ISIJ International*. 2013;53(12):2110–7.
7. Van Ende M-A, Jung I-H. A Kinetic Ladle Furnace Process Simulation Model: Effective Equilibrium Reaction Zone Model Using FactSage Macro Processing. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017;48(1):28–36.
8. Lange KW. Thermodynamics and kinetic aspects of secondary steelmaking processes. *International Materials Reviews*. 1988;33(2):53–89.
9. Oeters F. *Metallurgy of Steelmaking*. Duesseldorf: Verlag Stahleisen; 1989. 512p.
10. Poirier DR, Geiger GH. *Transport Phenomena in Materials Processing*. Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, Wiley; 1998. 670 p.
11. Szekely J. *Ladle metallurgy*. Duesseldorf: Springer Verlag; 1989. 166p.
12. Richardson FD. *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, 2 vol. London: Academic Press; 1974. 537p.
13. Sosinsky DJ, Sommerville ID. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. *Metallurgical Transactions B*. 1986;17(2):331–7.
14. M. Faral, H. Gaye. In: : Proc Second Intern Symposium Metall Slags and Fluxes, TMS-AIME. 1984 p. 159–79.
15. Tsao T, Katayama HG. Sulphur distribution between liquid iron and CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags used for ladle refining. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1986;26(8):717–723.
16. Sundman B, Jansson B, Andersson JO. The Thermo-Calc databank system. *CALPHAD*. 1985;9:153–90.
17. TCAB. SLAG3- IRSID database. Stockholm, Sweden: TCAB; 2000.