

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE $\text{CaF}_2$ E $\text{Na}_2\text{O}$ EM MISTURAS DESSULFURANTES DE AÇO\*

Anna Paula Littig Berger<sup>1</sup>  
Rodrigo de Oliveira Pezzin<sup>2</sup>  
Heitor Cristo Clem de Oliveira<sup>3</sup>  
Silas Soares Gambarine<sup>4</sup>  
Henrique Silva Furtado<sup>5</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>6</sup>

### Resumo

O presente trabalho tem como objetivo, propor misturas dessulfurantes de aço capazes de produzir aços com teor de enxofre menor que 20ppm. Foram propostas misturas dessulfurantes a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Fundente, sendo os fundentes o  $\text{CaF}_2$  e o  $\text{Na}_2\text{O}$ . Foram simuladas as condições de equilíbrio utilizando a composição das misturas e do aço nos softwares de termodinâmica computacional. Os testes experimentais foram feitos no forno de indução a 1600°C. Os resultados das simulações mostraram que todas as misturas possuem potencial termodinâmico para alcançar o teor de enxofre objetivado no trabalho. As misturas com  $\text{CaF}_2$  mostraram-se as mais eficientes, enquanto foi constatado que a adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  só melhora a eficiência do processo quando este é adicionado na forma pré-fundida ou por imersão.

**Palavras-chave:** Dessulfuração; Refino secundário; Aço ultra-baixo-enxofre; Termodinâmica computacional.

## INFLUENCE OF THE ADDITION OF $\text{CaF}_2$ AND $\text{Na}_2\text{O}$ IN STEEL DESSULFURANT MIXTURES

### Abstract

The present work has the objective of proposing desulphurising mixtures steel capable of produce steels with a sulfur content of less than 20 ppm. Desulphuring mixtures based on  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Flux were proposed. The flux used for the blends were  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}$ . Equilibrium conditions were simulated using the composition of the mixtures and the steel in the computer thermodynamics software. The conduction of the tests happend in the induction furnace under the temperature of 1600°C. The simulation results showed that the all of the mixtures have the termodynamical potential to reach the sulfur content aimed in the work. The mixtures of  $\text{CaF}_2$  were more efficiently, whereas the  $\text{Na}_2\text{O}$  addition just improve the efficacy of the process when it is added in the pre-melted form or by immersion..

**Keywords:** Desulfurization; Secondary steelmaking; Ultra-low-sulfur steel; Computational thermodynamics.

<sup>1</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.

<sup>4</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.

<sup>5</sup> PhD em Engenharia Metalúrgica, Especialista de pesquisa e desenvolvimento, ArcelorMittal Tubarão

<sup>6</sup> *Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES.*

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda de produção de aços com teores cada vez mais baixos de enxofre, como por exemplo, aços de estampagem profunda (“IF – Interstitial Free”), ultra baixo enxofre (ULS) e aços HIC (Hydrogen Induced Crack), tornou-se necessário uma constante evolução no processo de dessulfuração de aços, visto que apesar do alto-forno ser responsável por 97% da remoção do enxofre devido ao seu ambiente redutor, esta remoção não é suficiente para os requisitos de aplicação exigidos pelo mercado, onde em alguns casos são necessário aços com teores de enxofre menores que 10ppm.

A dessulfuração de aço normalmente ocorre por escória de topo, através do mecanismo de difusão.

Quando o CaO é empregado no processo de dessulfuração, pode-se representar a reação de acordo com a Equação 1. [1]



$$\Delta G_1^\circ = 115358 - 38,66.T \text{ (J/mol)}$$

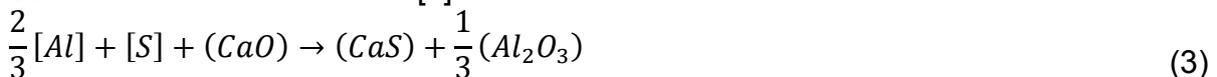
O CaO é um agente dessulfurante eficaz e econômico, e em fusões contendo silício além do enxofre, ocorre a seguinte Equação (2): [2]



(2)

$$\Delta G_2^\circ = -492444 + 156.T \text{ (J / mol)}$$

Estudo afirma que teores de enxofre abaixo de 20ppm só podem ser obtidos quando o aço totalmente acalmado ao alumínio é dessulfurado em panela utilizando uma escória de cálcio-aluminato. [3]



$$\Delta G_3^\circ = -319343 + 111,3T \text{ [J/mol]}$$

A fase líquida da escória é a que participa da reação de dessulfuração. O papel da fase sólida (do CaO sólido presente na fase sólida, mais especificamente) é manter a fase líquida sempre saturada em CaO, garantindo que a atividade deste componente do líquido seja sempre igual a 1. [4]

O potencial de dessulfuração da escória saturada de CaO é maior do que a escória líquida de acordo com o teor de enxofre do aço após a reação. No entanto, a taxa de dessulfuração da escória saturada de CaO é inferior à da escória líquida no estágio inicial da reação, o que indica que a escolha de uma escória saturada de CaO ou de uma escória líquida depende dos parâmetros de processamento de dessulfuração específicos, incluindo a intensidade de agitação do aço fundido, o tempo de dessulfuração e o teor esperado de enxofre do aço. Para uma forte intensidade de agitação ou um longo do tempo de dessulfuração é melhor utilizar uma escória saturada de CaO para obter uma dessulfuração completa do aço. [5]

A viscosidade da escória sintética é influente quando se trata de processos químicos que ocorrem durante o tratamento do aço fundido, tendo um alto peso na capacidade de emulsão de escória. Um aumento da viscosidade da escória de 1,5 a 4,5 Poise leva a uma redução de 30% da interação da interface aço-escória. [6]

Analisou-se o coeficiente de transporte de massa para as escórias do sistema CaO-CaF<sub>2</sub> e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores concluíram que o coeficiente de transporte de massa na escória, aumenta com o aumento da fase líquida, em ambas escórias, até certo ponto, após aproximadamente 80% de fase líquida o coeficiente de transporte de massa global da escória passa a diminuir. Este resultado sugere que a fase sólida

de CaO afeta a transferência de massa de enxofre, mas sua presença é importante para se obter um maior coeficiente de transporte global. [7]

A termodinâmica computacional auxilia no modelamento e na otimização de processos e na simulação de processos novos e desenvolvimento de novas ligas. Softwares de termodinâmica computacional têm sido empregados na avaliação de fenômenos que ocorrem nas interfaces metal-escória e metal-inclusões durante o processo de refino dos aços, além da obtenção de propriedades importantes para os processos de refino. [8]

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

O aço utilizado nos experimentos foi fornecido pela empresa ArcelorMittal Tubarão. Este aço, acalmado ao alumínio, foi recolhido de uma ponta de placa no lingotamento contínuo da empresa. A composição química do aço, também fornecida pela ArcelorMittal Tubarão, pode ser vista na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do aço utilizado nos experimentos de dessulfuração

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ca	O	Fe
(%)	0,0718	0,073	0,71	0,013	0,0031	0,0273	0,039	0,0029	0,0003	99,0601

#### 2.1.1 Determinação das misturas

Para a determinação das misturas do presente trabalho, baseou-se no estudo feito por Pezzin [9], onde a escória com 95% de fase líquida e composição 62,6% CaO e 37,4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou melhor eficiência de dessulfuração (83,88%). Para este trabalho, buscou-se avaliar o efeito da viscosidade na dessulfuração, assim como averiguar a eficácia dos fundentes utilizados para esta escória com 95% de fase líquida.

Todas as misturas foram elaboradas de forma a ter aproximadamente 95% de fase líquida (simulação no software ThermoCalc), para tal, determinou-se a quantidade de fundentes (CaF<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>O) desejada, e variou-se a quantidade de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, até que a simulação termodinâmica fornece o resultado de 95% de fase líquida. A composição das misturas do segundo grupo pode ser vista na Tabela 2.

Na nomenclatura das misturas utilizou-se o C para a presença de CaO, A para a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e n° F/N, sendo n° para o teor de fundente, F para a presença de CaF<sub>2</sub> e N para a presença de Na<sub>2</sub>O.

**Tabela 2.** Composição das misturas dessulfurantes

Experimento	Mistura	Composição (%)			
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
1	CA	62,6	37,4	-	-
2	CA8F	59	33	8	-
3	CA6F	59,9	34,1	6	-
4	CA4F	60,8	35,2	4	-
5	CA2F	61,7	36,3	2	-
6	CA6N	58,4	35,6	-	6
7	CA4N	59,7	36,3	-	4
8	CA2N	61,1	36,9	-	2

### 2.1.2 Testes experimentais

Os experimentos foram realizados no forno de indução de 25 kW produzido pela empresa Servifor Fornos Industriais no laboratório de pirometurgia do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES). Inicialmente, queimou-se o cadinho de MgO-C num forno de resistência para a eliminação de voláteis. Em seguida, 1kg de aço foi adicionado ao cadinho e este por sua vez foi inserido no cadinho de proteção sílico-aluminoso posicionado dentro do forno de indução. O cadinho de proteção possuía uma tampa com três furos - um central por onde eram feitas as retiradas de amostra e adição das misturas; dois menores, por onde eram introduzidos o termopar e o tubo de alumina para injeção de argônio a uma vazão de aproximadamente 5 NI/min afim de inertizar a atmosfera. A injeção de argônio foi iniciada junto com o aquecimento do forno e permaneceu durante todo o teste.

Após a fusão do aço inseria-se um termopar no banho para a aferição da temperatura. A agitação do banho era realizada pela indução do forno. Após a confirmação da temperatura de trabalho (1600°C), retirava-se a amostra inicial. Em seguida, adicionou-se a mistura dessulfurante na proporção de 10g de mistura para 1000g de aço (10kg/t de aço). Em adição, amostras de aço foram retiradas nos tempos de: 4, 6, 8, 15 e 20 minutos, para determinar o teor de enxofre com o tempo de reação.

A eficiência de dessulfuração foi calculada através da Equação (4):

$$\eta(\%) = \frac{[S]_{inicial} - [S]_{final}}{[S]_{inicial}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $\eta(\%)$  é a eficiência de dessulfuração;  $[S]_{inicial}$  é a porcentagem inicial de enxofre no aço;  $[S]_{final}$  é a porcentagem final de enxofre no aço.

### 2.1.3 Análise dos modelos da termodinâmica clássica

Os cálculos termodinâmicos por modelos de capacidade sulfeto ( $C_s$ ), coeficiente de partição de enxofre ( $L_s$ ) e basicidade ótica ( $\Lambda$ ) foram realizados com a composição química das misturas adicionadas e temperatura de trabalho. Os modelos de capacidade de sulfeto e partição de enxofre utilizados constam na Tabela 3.

Tabela 3. Modelos termodinâmicos clássicos utilizados

Autor	Modelo
Inoue e Suito (1982) [10]	$\log L_s = \log C_s - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_s$
Young (1991) ( $\Lambda \geq 0,8$ ) [11]	$\log C_s = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7917\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144.\%FeO$
Sosinsky e Sommerville (1986) [12]	$\log C_s = \left( \frac{22690 - 54640.\Lambda}{T} \right) + 43,6.\Lambda - 25,2$

### 2.1.4 Simulações termodinâmicas computacionais

Foram calculados os equilíbrios das misturas dessulfurantes com a composição do aço utilizado nos experimentos. As simulações de equilíbrio entre a mistura e o aço

foram realizadas no *software ThermoCalc*<sup>®</sup>, o banco de dados utilizado para os cálculos foi o *SLAG3 Database*.

Através do *software FactSage 7.0*<sup>®</sup> foi calculada a viscosidade da fase líquida das misturas dessulfurantes adicionadas. Como a viscosidade calculada pelo FactSage<sup>®</sup> é apenas da fase líquida, deve-se utilizar a Equação 5 [13] para correção, visto que esta considera a fração de fase sólida da mistura e com os dados da viscosidade da fase líquida, pode ser calculada a viscosidade efetiva da mistura.

$$\eta_e = \eta \times (1 - 1,35 \times X_{sol})^{-5/2} \quad (5)$$

Onde:  $\eta_e$  = Viscosidade efetiva da mistura;  $\eta$  = Viscosidade da escória líquida e  $X_{sol}$  = Fração da fase sólida.

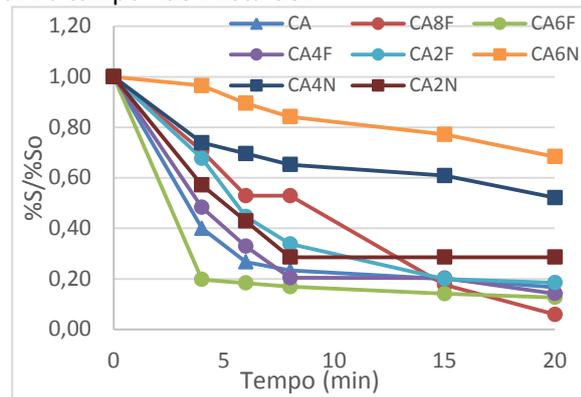
## 2.2 Resultados e Discussão

### 2.2.1 Resultados experimentais

A Tabela 4 apresenta a variação da concentração de enxofre com o tempo nas misturas dessulfurantes. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4 construiu-se as curvas de variação do enxofre em função do tempo para os experimentos como pode ser visualizado na Figura 1.

**Tabela 4.** Variação da concentração de enxofre com o tempo nas misturas.

Exp	Mistura	Sinicial	Sfinal	$\eta$ (%)
2	CA8F	0,0017	0,0001	94,12
3	CA6F	0,0071	0,0009	87,32
4	CA4F	0,0064	0,0009	85,85
1	CA	0,003	0,0005	83,33
5	CA2F	0,0065	0,0012	81,54
8	CA2N	0,007	0,0002	71,43
7	CA4N	0,0023	0,0012	47,83
6	CA6N	0,0057	0,0039	31,58



**Figura 1.** Variação do teor de enxofre em função do tempo.

Analisando a Tabela 4 e a Figura 1 nota-se que as misturas com fluorita e a mistura CA possuem maiores eficiências, sendo CA8F a mais eficiente, com 94,12% de eficiência. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Grillo [4], onde a escória mais eficiente tinha em sua composição a fluorita.

Geralmente, um gusa após dessulfuração têm aproximadamente 30ppm de enxofre. Durante o refino no convertedor, ocorre um pick up, e o teor de enxofre final no aço se aproxima de 50ppm. Analisando a Tabela 4, observa-se que exceto nos experimentos 6 e 8, todos os outros experimentos obtiveram enxofre final menor ou igual a 12ppm, alcançando o teor objetivado (menor que 20ppm). Destacando a CA, observa-se que a mesma apresentou resultados satisfatórios, com teor de enxofre

final no aço igual a 5ppm, sendo uma escória indicada para o processo de dessulfuração.

Observa-se também que a composição inicial do aço é um fator importante na velocidade da reação. A mistura mais eficiente, como já mencionado anteriormente, foi a mistura CA8F. Entretanto, esta não foi a mistura com maior velocidade de reação como é possível observar na Figura 1. A mistura CA6F teve uma queda muito rápida no teor de enxofre, de 0,0071% de enxofre para 0,0014% em quatro minutos, enquanto a mistura CA8F, que possuía o enxofre inicial mais baixo, igual a 0,0017% foi para 0,0012% em quatro minutos. A reação tende a ocorrer mais facilmente para misturas com maiores teores de enxofre, uma vez que possui mais enxofre disponível para reação. Provavelmente, se o teor de enxofre inicial da mistura CA8F fosse igual ao da mistura CA6F, a velocidade de reação seria rápida como foi a da mistura CA6F.

Para as misturas com Na<sub>2</sub>O, nota-se que o aumento deste composto na composição química da mistura diminuiu a eficiência de dessulfuração, visto que a mistura CA obteve 83,33% de eficiência e a mistura menos eficiente foi a com maior teor de Na<sub>2</sub>O em sua composição, CA6N (31,58%).

## 2.2.2 Análises dos modelos da termodinâmica clássica

A Tabela 5 apresenta os valores da basicidade ótica, capacidade de sulfeto e coeficiente de partição do enxofre das escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fundente, as misturas destacadas com um asterisco apresentam os resultados dos modelos considerando a redução do Na<sub>2</sub>O, e leva em consideração somente a massa de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, essa consideração será detalhada mais à frente (Item 2.2.3.2).

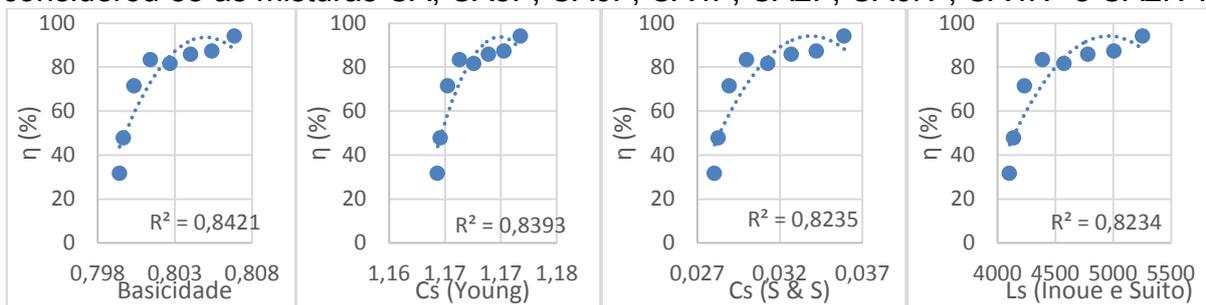
**Tabela 5.** Basicidade ótica, capacidade de sulfeto e coeficiente de partição do enxofre das misturas dessulfurantes.

Misturas	η(%)	Λ	Sosinsky e Sommerville		Young		Inuo e Suito	
			Cs	Log (Cs)	Cs	Log (Cs)	Ls	Log (Ls)
CA8F	94,12	0,807	0,0359	-1,44	11,718	0,07	5255,38	3,72
CA6F	87,32	0,805	0,0342	-1,47	11,703	0,07	5006,54	3,70
CA4F	85,85	0,804	0,0327	-1,49	11,689	0,07	4783,45	3,68
CA	83,33	0,801	0,0300	-1,52	11,663	0,07	4388,66	3,64
CA2F	81,54	0,803	0,0313	-1,50	11,676	0,07	4576,04	3,66
CA2N	71,43	0,806	0,0344	-1,46	11,705	0,07	5040,76	3,70
CA4N	47,83	0,810	0,0402	-1,40	11,753	0,07	5884,22	3,77
CA6N	31,58	0,815	0,0477	-1,32	11,806	0,07	6976,57	3,84
CA2N*	71,43	0,800	0,0289	-1,54	1,165	0,07	4232,99	3,63
CA4N*	47,83	0,800	0,0283	-1,55	1,165	0,07	4139,88	3,62
CA6N*	31,58	0,799	0,0280	-1,55	1,164	0,07	4104,14	3,61

Analisando os resultados encontrados na Tabela 5, observa-se que as misturas possuem valores de basicidade muito próximos (0,80 a 0,82), uma vez que a variação na composição das misturas não foi significativa. Observa-se que o maior valor de basicidade foi o da mistura CA6N e para as demais misturas com Na<sub>2</sub>O (CA4N e CA2N) na composição, entretanto, a mistura CA6N foi a mistura com menor eficiência. Este maior valor de basicidade para as misturas com Na<sub>2</sub>O pode ser justificado pelo maior peso da basicidade ótica do óxido Na<sub>2</sub>O, já que esta é maior para este composto em relação aos demais.

Como a capacidade sulfeto é calculada a partir da basicidade ótica das misturas, observa-se novamente uma pequena variação dos valores de capacidade sulfeto (variou de 0,03 a 0,05 para o modelo de Sosinsky e Sommerville e de 1,17 a 1,18 para o modelo de Young). As misturas que apresentaram maior basicidade ótica foram aquelas com maior capacidade de sulfeto. Observa-se ainda que o mesmo ocorreu no modelo do coeficiente de partição de enxofre, que é calculado a partir da capacidade sulfeto, onde os maiores valores do Ls são das misturas que contém Na<sub>2</sub>O, seguidos das misturas com fluorita e por último a que possui somente CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De maneira a analisar a correlação dos valores para basicidade ótica ( $\Lambda$ ), Cs (modelo de Sosinsky e Sommerville e o modelo de Young) e Ls (modelo de Inoue e Suito) com as eficiências das misturas dessulfurantes, foram plotados os gráficos apresentados nas Figura 2 (A), (B) e (C), (D) respectivamente, para esta análise, considerou-se as misturas CA, CA8F, CA6F, CA4F, CA2F, CA6N\*, CA4N\* e CA2N\*.



**Figura 2.** Influência da (A) Basicidade Ótica ( $\Lambda$ ), (B) Modelo da Capacidade Sulfeto (Cs) de Sosinsky e Sommerville, (C) Modelo da Capacidade Sulfeto (Cs) de Young e (D) Modelo do Coeficiente de Partição de Enxofre (Ls) de Suito e Inoue.

Observa-se na Figura 2, que os parâmetros se correlacionaram bem com a eficiência de dessulfuração. O aumento da basicidade, da capacidade sulfeto e do coeficiente de partição de enxofre aumentaram com o aumento da eficiência, conforme literatura, em que autores apresentam resultados cujo o aumento da basicidade, da capacidade sulfeto e do coeficiente de partição de enxofre aumentam a eficiência do processo. Como por exemplo o trabalho de Ohta, Kubo e Morita [14], onde o aumento do teor de CaF<sub>2</sub> na escória dessulfurante, aumentou a capacidade sulfeto e o coeficiente de partição de enxofre.

## 2.2.3 Avaliação dos resultados computacionais para as misturas dessulfurantes de aço

### 2.2.3.1 Influência da adição de CaF<sub>2</sub> nas escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

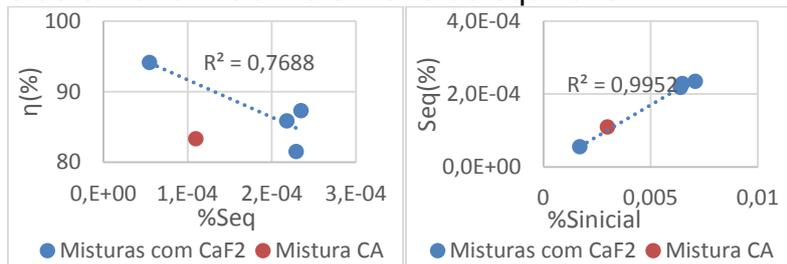
A Tabela 6 apresenta a composição inicial, porcentagem de enxofre inicial, final e de equilíbrio e viscosidade corrigida das misturas com CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> e da mistura CA.

**Tabela 6.** Composição inicial, porcentagem de enxofre inicial, final e de equilíbrio e viscosidade corrigida das misturas CA, CA8F, CA6F, CA4F e CA2F.

Mistura	Composição inicial (%)				%S <sub>inicial</sub>	%S <sub>final</sub>	%S <sub>equilíbrio</sub>	Visc. Corrigida	η (%)
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>					
CA8F	59,3	33,2	0,2	7,3	0,0017	1,00E-04	5,51E-05	0,75	94,12
CA6F	60,12	34,25	0,15	5,48	0,0071	9,00E-04	2,35E-04	0,78	87,32
CA4F	60,95	35,3	0,1	3,65	0,0064	9,00E-04	2,18E-04	0,80	85,85
CA	62,6	37,4	-	-	0,003	5,00E-04	1,10E-04	0,87	83,33

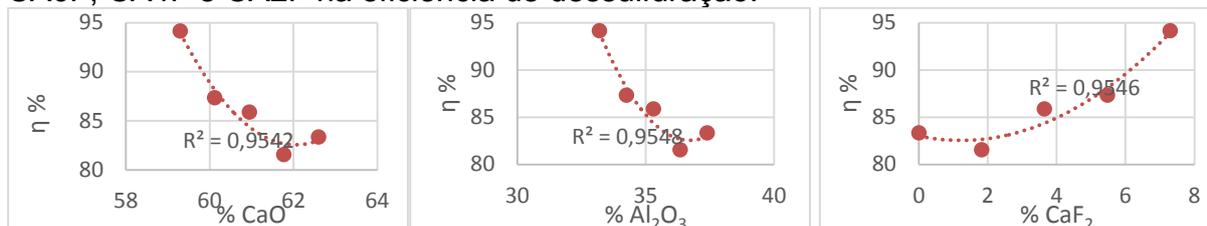
CA2F 61,77 36,35 0,05 1,83 0,0065 1,20E-03 2,29E-04 0,83 81,54

A Figura 3 apresenta a influência do enxofre de equilíbrio na eficiência de dessulfuração e do enxofre inicial no enxofre de equilíbrio.



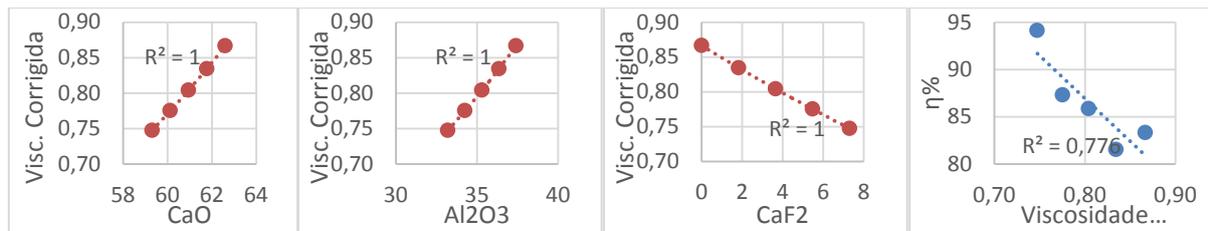
**Figura 3.** Influência (A) do enxofre de equilíbrio na eficiência de dessulfuração e (B) do enxofre inicial. A Figura 3 (A) mostra que a correlação entre a eficiência e o enxofre de equilíbrio é baixa, entretanto é possível observar uma tendência onde quanto maior o enxofre de equilíbrio, menor a eficiência de dessulfuração, visto que, a eficiência e a velocidade de dessulfuração dependem de outros fatores, além do enxofre de equilíbrio, portanto, um menor teor de enxofre de equilíbrio não implica em uma mistura mais eficiente. Além disso, a Figura 3 (B) mostra que a mistura adicionada em um aço com menor teor inicial de enxofre chega a um teor menor de enxofre de equilíbrio. Como a composição do aço influencia no enxofre de equilíbrio, a correlação entre o enxofre de equilíbrio com a eficiência se torna mais baixa, visto que a composição do aço variou nos diferentes experimentos.

A Figura 4 apresenta a influência da composição química das misturas CA, CA8F, CA6F, CA4F e CA2F na eficiência de dessulfuração.



**Figura 4.** Influência da composição química das misturas CA, CA8F, CA6F, CA4F e CA2F na eficiência de dessulfuração.

Analisando a Figura 4, observa-se que para uma mesma quantidade de líquido, mesma quantidade de CaO sólido formado e atividade do CaO igual a 1, o aumento de CaO e de Al₂O₃ na composição das misturas diminui a eficiência, já o aumento de CaF₂ na composição das misturas aumenta a eficiência de dessulfuração. Isto ocorreu pois para que houvesse o aumento do teor de CaF₂, foi necessário diminuir os teores de CaO e Al₂O₃, e o aumento da quantidade de CaF₂ diminui a viscosidade corrigida, que conduz a uma maior eficiência, uma vez que a viscosidade está diretamente relacionada com a eficiência de dessulfuração, visto que escórias menos viscosas aumentam o k (coeficiente de transporte de massa), favorecendo o transporte de enxofre do metal para a escória. Este comportamento é confirmado pela Figura 5.



**Figura 5.** Influência da (a), (b) e (c) composição química das misturas CA, CA8F, CA6F, CA4F e CA2F na viscosidade corrigida e da (d) viscosidade corrigida na eficiência de dessulfuração.

A Figura 5, mostra que o aumento de  $\text{CaF}_2$  diminuiu a viscosidade corrigida, e como explicado anteriormente, foi preciso diminuir a quantidade de  $\text{CaO}$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para poder aumentar a quantidade de  $\text{CaF}_2$ , dessa forma, o comportamento do  $\text{CaO}$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é contrário ao de  $\text{CaF}_2$ .

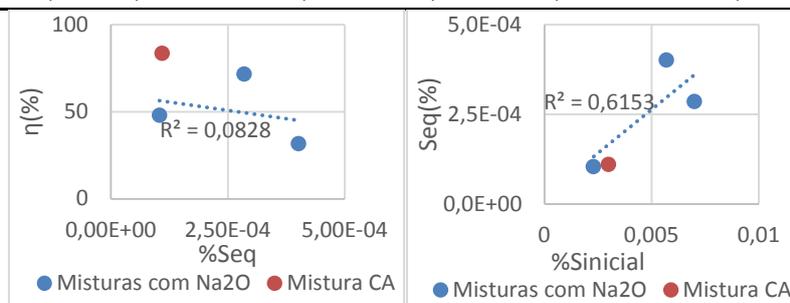
Analisando a Figura 5 (d), observa-se que para misturas com a mesma quantidade de fase sólida, ao diminuir a viscosidade das misturas, obteve-se misturas mais eficientes, como afirmado por Putan et al. [6] e KO e PARK (2013) [15].

### 2.2.3.2 Influência da adição de $\text{Na}_2\text{O}$ nas escórias $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

A Tabela 7 apresenta a composição inicial, porcentagem de enxofre inicial, final e de equilíbrio e viscosidade corrigida das misturas com  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  e da mistura CA, e a Figura 6, 7 e 8 correlacionam algumas propriedades desta tabela.

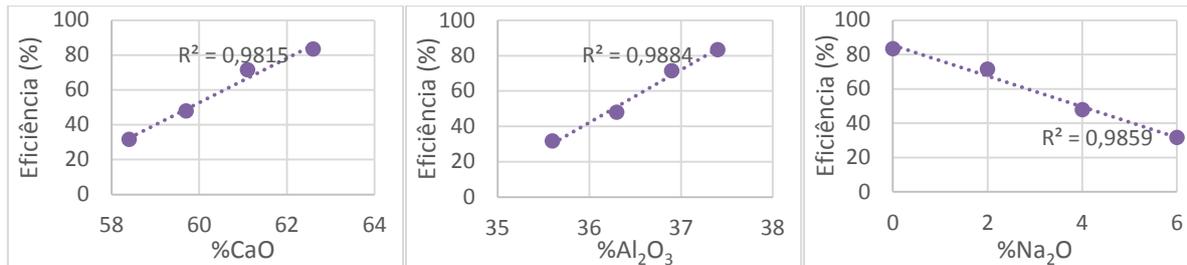
**Tabela 7.** Composição inicial, porcentagem de enxofre inicial, final e de equilíbrio e viscosidade corrigida das misturas CA, CA6N, CA4N e CA2N.

Misturas	Composição (%)			%S <sub>inicial</sub>	%S <sub>final</sub>	%S <sub>equilíbrio</sub>	Visc. Corrigida	η (%)
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O					
CA	62,6	37,4	0	0,003	0,0005	1,10E-04	0,87	83,33
CA2N	61,1	36,9	2	0,007	0,002	2,85E-04	0,83	71,43
CA4N	59,7	36,3	4	0,0023	0,0012	1,04E-04	0,78	47,83
CA6N	58,4	35,6	6	0,0057	0,0039	4,01E-04	0,74	31,58

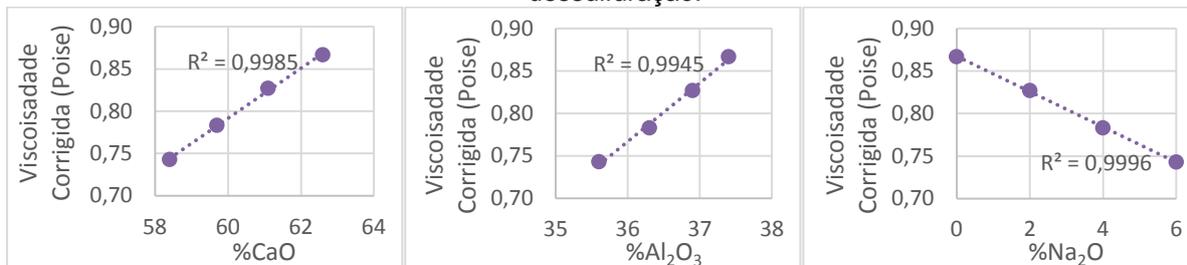


**Figura 6.** Influência (A) do enxofre de equilíbrio na eficiência de dessulfuração e (B) do enxofre inicial no enxofre de equilíbrio para as misturas CA, CA6N, CA4N e CA2N..

Analisando a Figura 6 (A), nota-se que a correlação entre a eficiência e o enxofre de equilíbrio é baixa, entretanto é possível observar uma tendência onde quanto maior o enxofre de equilíbrio, menor a eficiência de dessulfuração, visto que, como dito anteriormente, um menor teor de enxofre de equilíbrio não implica em uma mistura mais eficiente. Além disso, a Figura 6 (B) mostra que existe uma tendência onde quanto maior o teor de enxofre inicial, maior será o teor de enxofre de equilíbrio. Dessa forma, a correlação entre o enxofre de equilíbrio com a eficiência se torna mais baixa, visto que a composição do aço variou nos diferentes experimentos.



**Figura 7.** Influência da composição química das misturas CA, CA6N, CA4N e CA2N na eficiência de dessulfuração.



**Figura 8.** Influência da composição química das misturas com e sem Na<sub>2</sub>O na viscosidade corrigida.

Analisando os resultados apresentados na Figura 7 e 8, observa-se que o resultado foi contrário ao que se esperava e ao resultado da fluorita, visto que o aumento de Na<sub>2</sub>O diminuiu a eficiência de dessulfuração, enquanto era esperado que ela aumentasse a eficiência.

De acordo com a simulação de equilíbrio entre o metal e a escória, nota-se que o Na<sub>2</sub>O não permaneceu na escória, ele foi praticamente todo para a forma gasosa, Na<sub>(g)</sub> e Na<sub>2(g)</sub>. Provavelmente, esta redução do Na<sub>2</sub>O se deu devido os teores de Al e Si no aço, estes por sua vez diminuíram no aço, e houve formação de SiO<sub>2</sub> e aumento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória líquida. Provavelmente, essa diferença de resultados se deve a forma em que a mistura foi adicionada, uma vez que nos experimentos deste trabalho, os diferentes reagentes foram misturados e adicionados sobre o banho, ainda na forma de pó, facilitando a saída do Na(g) e Na<sub>2</sub>(g). Nos trabalhos presentes na literatura, Iwai e Kunisada [16] adicionaram a mistura pelo método de imersão, e mesmo que o Na<sub>2</sub>O reduza para Na<sub>2(g)</sub> e Na<sub>(g)</sub>, o gás reage com o enxofre presente no aço, liberando NaS<sub>(g)</sub>. Já Kim et al. [17] e Li, Utigard e Barati [18] adicionaram a mistura pré-fundida, o que pode ter contribuído para a permanência do Na<sub>2</sub>O na mistura.

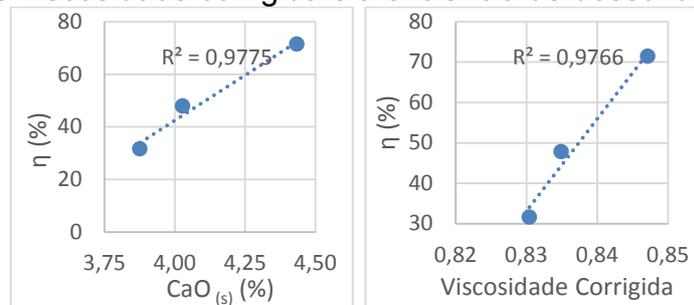
Dessa forma, como o Na<sub>2</sub>O foi reduzido para a forma de gás, só restou na mistura, o CaO e a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assim, fez-se um novo balanço de massa, onde considerou-se a perda de Na<sub>2</sub>O para a forma gasosa Na<sub>(g)</sub> e Na<sub>2(g)</sub>, e as composições das novas misturas estão apresentadas na Tabela 8, além das condições das misturas obtidas via *software* ThermoCalc, na temperatura de 1600°C.

**Tabela 8.** Nova composição das misturas considerando a perda do Na<sub>2</sub>O, Escória líquida e sólida das misturas CA6N\*, CA4N\* e CA2N\*.

Mistura	Composição inicial		Escória líquida			CaO <sub>(s)</sub> (%)	Visc. fase líquida	Visc Corrigida	η <sub>s</sub> (%)
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Liq				
CA6N*	62,13	37,87	60,6	39,4	96,12	3,88	0,726	0,83	31,579
CA4N*	62,19	37,81	60,6	39,4	95,97	4,03	0,726	0,835	47,826
CA2N*	62,35	37,65	60,6	39,4	95,57	4,43	0,726	0,847	71,429

\* Contribuição técnica ao 49º Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não-Ferrosos, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.

Observa-se que a composição da fase líquida foi a mesma para todas as misturas, isto ocorre porque estão dentro do mesmo campo no diagrama binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a uma temperatura constante, logo, a composição do líquido não muda. O que alterou foi a quantidade de fase líquida formada, uma vez que a quantidade de CaO sólido aumentou com o aumento do teor de CaO na composição inicial das misturas conforme Tabela 8. Como a composição da fase líquida foi a mesma, a viscosidade da fase líquida também se repetiu. A eficiência de dessulfuração foi correlacionada com a quantidade de CaO sólido formado (Figura 9 (a)). A Figura 9 (b) apresenta a correlação entre a viscosidade corrigida e a eficiência de dessulfuração.



**Figura 9.** Correlação entre o CaO(s) formado e a eficiência de dessulfuração e (b) correlação entre a viscosidade corrigida e a eficiência de dessulfuração.

Observa-se na Figura 9 (a) que o aumento de CaO<sub>(s)</sub> aumentou a eficiência de dessulfuração. Isso provavelmente ocorreu uma vez que a mistura com maior quantidade de CaO<sub>(s)</sub> garantiu que durante todo o experimento houvesse CaO<sub>(s)</sub>, tendo assim a atividade do CaO igual a 1, garantindo melhores condições para a dessulfuração, assim como afirmado por Xu et al. [5]. Nota-se também que a maior eficiência foi para a mistura que obteve o valor de CaO<sub>(s)</sub> mais próximo a 5%. Já a Figura 9 (b), nota-se que a viscosidade corrigida aumentou com a eficiência de dessulfuração, uma vez que o aumento de CaO sólido aumentou a viscosidade corrigida e a eficiência de dessulfuração.

### 3 CONCLUSÃO

- A mistura CA atinge bom valor de enxofre final, sendo possível, nas condições do atual trabalho, a utilizar em aços com teor de enxofre inicial de até 50ppm e alcançar um enxofre final de aproximadamente 10ppm.
- As misturas com CaF<sub>2</sub> em sua composição melhoraram o processo de dessulfuração. O aumento da quantidade de CaF<sub>2</sub> (8, 6 e 4%) na composição das misturas foi benéfico ao processo de dessulfuração, uma vez que a eficiência aumentou.
- As misturas com CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O foram as mais ineficientes, devido a redução do Na<sub>2</sub>O para a forma gasosa (Na e Na<sub>2</sub>).

### Agradecimentos

À FAPES pela bolsa de mestrado concedida.

### REFERÊNCIAS

- 1 ANDERSON, M. A. T.; JONSSON, P.G.; HALLBERG, M. Optimization of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. Ironmaking and Steelmaking, n. 4, v. 27, p. 286-293, 2000.

- 2 MCFEATERS, L. B.; FRUEHAN, R. J.. Desulfurization of bath smelter metal. Metallurgical And Materials Transactions B, [s.l.], v. 24, n. 3, p.441-447, jun. 1993. Springer Nature
- 3 KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. Ladle Refining and Vacuum Degassing. In: The Making, Shaping and Treating of Steel. 11ª. ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, v. Steelmaking and Refining, 1998. Cap. 11.
- 4 GRILLO, F. F. Estudo da Substituição da Fluorita por Alumina ou Sodalita e de Cal por Resíduo de Mármore em Escórias Sintéticas Dessulfurantes. USP. São Paulo, SP. 2015.
- 5 XU, J.; HUANG, F.; WANG, X. Desulfurization Behavior and Mechanism of CaO-saturated Slag. International Journal of Iron and Steel Research, v. 23, p. 784-791, 2016.
- 6 PUTAN, A. et al. Steel treatment with calcium-aluminate synthetic slag and addition of titanium oxide. Revista de Metalurgia, [s.l.], v. 49, n. 1, p.31-44, 28 fev. 2013. Departamento de Publicaciones del CSIC.
- 7 MATSUZAWA, A.; HARADA, H. Effect of Flux Composition on Desulfurization Reaction Rate of Molten Steel. In: AISTech Conference, 2013, Pittsburgh, Proceedings, 2013, p. 333-340.
- 8 MORAES, C. A. M.; BORDIN, F.; ZETTERMANN, L. F.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Análise termodinâmica das interfaces metal-escória e metal- Inclusões na produção de aço - Utilização de modelo termodinâmico computacional e sua combinação com modelos de escoamento. IN: 57° Congresso Anual da ABM, 2002. Anais... São Paulo, ABM, 2002, p. 348-358.
- 9 PEZZIN, R. O. Influência das fases sólidas e líquidas na dessulfuração de aço no refino secundário por escória de topo. IFES. Vitória, ES. 2018
- 10 INOUE, R.; SUITO, H. Sulfur Distribution between Carbon-Saturated Iron Melt and Na<sub>2</sub>O -SiO<sub>2</sub> Slags. Transactions ISIJ, v. 22, p. 514-523, 1982.
- 11 YOUNG, R. W.; DUFFY, J. A.; HASSALL, G. J.; XU, Z. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulfur Slag-Metal partitions. Ironmaking Steelmaking, n. 3, v. 19, p. 201-207, 1992.
- 12 SOSINSKY, D. J.; SOMMERVILLE, I. D. The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. Metallurgical Transactions B, v. 17B, p. 331-337, 1986.
- 13 PRETORIUS, E. B.; CARLISLE, R. C. Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 1998, New Orleans, Proceedings, p. 275-292.
- 14 OHTA, Mitsuhiko; KUBO, Takatomi; MORITA, Kazuki. Effects of CaF<sub>2</sub>, MgO and SiO<sub>2</sub> Addition on Sulfide Capacities of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag. Iron and Steel Institute of Japan. Tetsu-to-hagane, [s.l.], v. 89, n. 7, p.742-749, 2003.
- 15 KO, K. Y.; PARK, J. H. Effect of CaF<sub>2</sub> Addition on the Viscosity and Structure of CaO-SiO<sub>2</sub>-MnO Slags. ISIJ International, v. 53, p. 958-965, 2013.
- 16 IWAI, Hikoya; KUNISADA, Kyoji. Desulfurization and simultaneous desulfurization and dephosphorization of molten iron by Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub> O-CaO-SiO<sub>2</sub> fluxes. Isij International, [s.l.], v. 29, n. 2, p.135-139, 1989. Iron and Steel Institute of Japan.
- 17 KIM, H. et al. A Study on the Effect of Na<sub>2</sub>O on the Viscosity for Ironmaking Slags. Steel Research International, [s.l.], v. 81, n. 1, p.17-24, jan. 2010.
- 18 LI, Mark; UTIGARD, Torstein; BARATI, Mansoor. Kinetics of Na<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Loss From CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags. Metallurgical And Materials Transactions B, [s.l.], v. 46, n. 1, p.74-82, 23 ago. 2014. Springer Nature.