

## INFLUÊNCIA DAS FASES SÓLIDAS E LÍQUIDAS NA DESSULFURAÇÃO\*

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

### Resumo

Existe uma demanda crescente de aços com teores de enxofre cada vez menores. Para atingir tais teores, é necessário que o refino secundário aprimore cada vez mais seus processos de dessulfuração. O presente trabalho tem como objetivo, elaborar misturas dessulfurantes capazes de produzir aços com teores de enxofre abaixo de 20ppm. Foram propostas misturas onde se variavam a composição química e a porcentagem de fases sólida e líquida. Simulações através de softwares de termodinâmica computacional foram feitas a fim de se conhecer as propriedades das misturas à temperatura de 1600°C, que é a temperatura aproximada do aço no refino secundário. Foram realizados, também, testes experimentais em forno de indução que mostraram que a mistura a base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais eficiente na dessulfuração à 1600°C foi a que apresentava uma proporção de 95% de fase líquida. Foram obtidas eficiências de dessulfuração de até 87,8% e teores finais de enxofre de 3ppm.

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

## INFLUENCE OF LIQUID AND SOLID PHASES ON DESULFURIZATION

### Abstract

There is a growing demand for steels with lower sulfur content. To achieve such contents, it is necessary that the secondary steelmaking improve more and more its desulfurizing processes. Therefore, the present work aims to elaborate steel desulfurizing mixtures capable of producing steels with sulfur content below 20ppm. Mixtures with different chemical composition and amount of liquid and solid phases were proposed. Simulations utilizing computational thermodynamic softwares were carried out intending to know the properties of the mixtures at the temperature of 1600°C, which is the steel average temperature during the secondary steelmaking process. Thus, experimental tests were conducted in an induction furnace, and it was observed that the most efficient mixture based on CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the one with a proportion of 95% of liquid phase. Desulfurization efficiency of 87.8% and 3ppm of final sulfur amount were obtained.

**Keywords:** Desulfurization; Secondary steelmaking; Ultra-low-sulfur steel; Liquid and solid phases; Computational thermodynamics.

<sup>1</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> PhD em Engenharia Metalúrgica, Especialista de pesquisa e desenvolvimento, ArcelorMittal Tubarão

## 1 INTRODUÇÃO

Para a produção de aços com teores de enxofre muito baixos (abaixo de 30ppm) é feita uma etapa de dessulfuração após o refino primário que poder ser em panela ou forno panela como dito por Kor e Glaws<sup>[1]</sup> ou, no caso de aços de ultra-baixo enxofre (abaixo de 20ppm), em processos à vácuo (processo RH, por exemplo) como dito por Zhu, et al<sup>[2]</sup>.

A dessulfuração com utilização de escórias sintéticas líquidas no refino secundário é baseada na passagem do enxofre dissolvido no metal líquido para a escória. Isso se dá principalmente por difusão. É possível dessulfurar na panela um aço totalmente acalmado ao alumínio usando escórias baseadas em CaO para teores de enxofre menores que 20ppm. [3] [4]

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

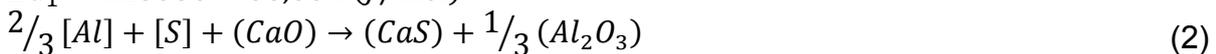
Quando o CaO é empregado no processo de dessulfuração, pode-se representar a reação de acordo com a Equação (1). [5]

De acordo com Kor e Glaws<sup>[1]</sup> (1998), a reação governante da dessulfuração, na presença de alumínio dissolvido no aço, está representada pela Equação (2).

Mcfeaters e Fruehan<sup>[6]</sup> dizem que a reação de dessulfuração, na presença de silício, pode ser representada pela Equação (3).



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



$$\Delta G^\circ = -319343 + 111,3T [J/mol]$$



$$\Delta G^\circ = -319343 + 111,3T [J/mol]$$

Gosh<sup>[7]</sup>, mostra na Figura 1 que, adequando-se as frações molares de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode-se alcançar valores de capacidade de sulfeto tão altas quanto escórias contendo CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>, ou mesmo, apenas CaO-CaF<sub>2</sub>.

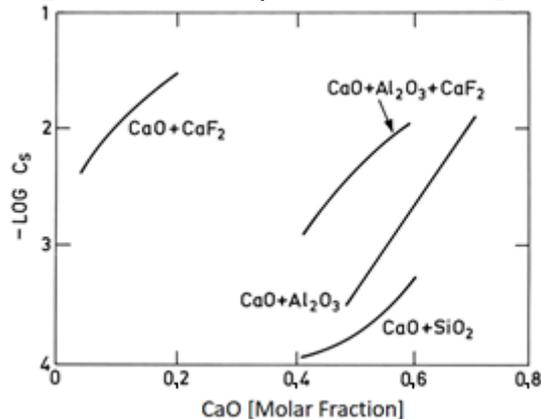


Figura 1 - Capacidade de sulfeto de algumas escórias a 1600°C.

Grillo<sup>[8]</sup> realizou experimentos com diferentes escórias dessulfurantes em aço, ferro-gusa e ferro fundido. Seus trabalhos mostraram que a porcentagem de fase líquida e sólida tem relação direta com a eficiência de dessulfuração. O autor concluiu que o aumento da fase líquida favorece o transporte de massa de enxofre na interface metal-escória e que, além disso, aumentou a constante de velocidade K. Porém, ele também mostra que existe um ponto máximo para essa influência positiva, a partir do qual, o aumento de fase líquida prejudica a eficiência. Estes valores encontrados

estão entre 80% à 85% de fase líquida. Estes resultados podem ser vistos na Figura 2.

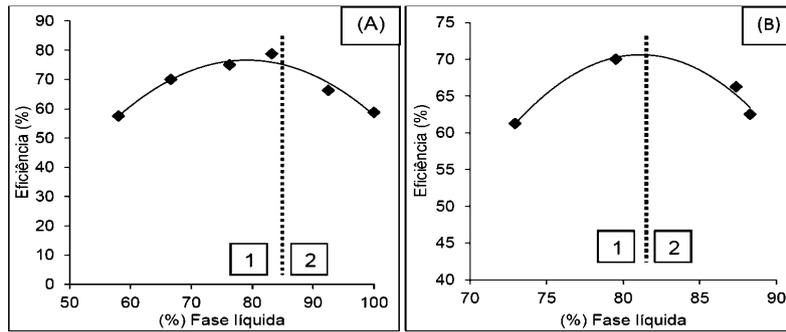


Figura 2 - Relação entre a eficiência dessulfurante e a quantidade de fase líquida para escórias dessulfurantes a base de cal (A) e resíduo de mármore (B).

Xu et al<sup>[9]</sup> realizaram experimentos com escórias dessulfurantes de aço para avaliar o efeito da saturação em CaO e da presença de fase sólida. Através de seus estudos, os autores mostraram que:

- Mesmo tendo um coeficiente de transporte de massa de enxofre aparente ( $k'$ ) menor do que escórias líquidas, escórias com uma pequena quantidade de CaO sólido podem otimizar a eficiência de dessulfuração;
- A reação de dessulfuração de escórias saturadas em CaO dependem da fase líquida, sendo que o CaO sólido não participa da reação;
- A eficiência de dessulfuração de escórias saturadas em CaO é influenciada pela quantidade residual de escória líquida e sua capacidade de absorver o enxofre;
- Escórias saturadas em CaO tem alto coeficiente de partição de enxofre, mas coeficiente de transporte de massa de enxofre aparente menor que escórias totalmente líquidas. A vantagem das escórias saturadas aparece nos estágios intermediário e final da reação.

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 tem 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. [10]

## 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

Foram projetadas misturas do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todas as misturas foram projetadas para apresentar diferentes porcentagens de fases sólidas e líquidas a 1600°C, mas com a atividade da cal sempre igual a 1. Foi projetada uma mistura do sistema CaO-CaF<sub>2</sub> para comparar o efeito de uma mistura contendo esse fluidizante

com as demais utilizadas no trabalho. A Tabela 2 mostra a composição química das misturas dessulfurantes utilizadas.

Tabela 2 - Composição das misturas dessulfurantes.

Mistura	Composição			
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
D70	72,4	27,6	0	0
D75	70,4	29,6	0	0
D85	66,5	33,5	0	0
D90	64	36	0	0
D95	62,6	37,4	0	0
D100	60,7	39,3	0	0
D25F	80,74	0,5	18,25	0,51

A nomenclatura das misturas foi feita atribuindo-se um *D* referente a *Dessulfuração* e um *número* referente à *fração de fase líquida apresentada pela mesma na temperatura de 1600°C*. A mistura contendo fluorita seguiu o mesmo padrão, acrescentando-se um *F*, referente à *Fluorita*.

### 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, queimava-se o cadinho de MgO-C num forno de resistência para a eliminação de voláteis. Em seguida, 1kg de aço era adicionado ao cadinho e este, por sua vez, era 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 era iniciada junto com o aquecimento do forno e permanecia 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 garantida pela indução do forno. Após a confirmação da temperatura de trabalho (1600°C), retirava-se a amostra inicial. Em seguida, adicionava-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.

A Figura 3 mostra um arranjo esquemático da disposição dos equipamentos durante os experimentos.

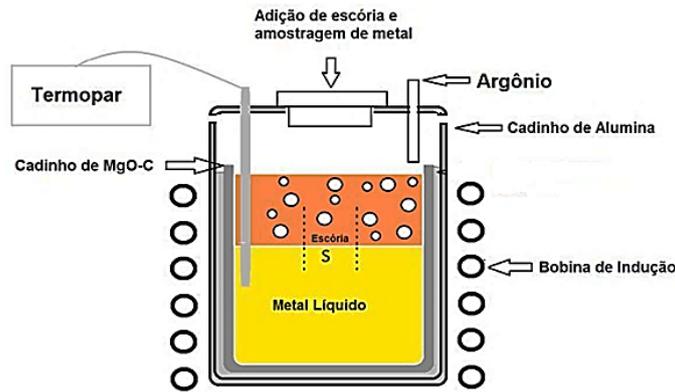


Figura 3 - Arranjo esquemático da disposição dos equipamentos nos testes de dessulfuração de aço.

### 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) [11]	$\log L_S = \log C'_S - \frac{284}{T} + 4,43 + \log f_S$
Hino et al (1993) [12]	$\log L_S = \log C_S - \frac{\log a_{Al_2O_3}}{3} + \frac{2 \log [\%Al]}{3} + \frac{21168}{T} - 5,703$
Shankar (2006) [13]	$\log L_S = \log C_S - \frac{935}{T} + 1,375 + \log f_S - \log h_o$
Young (1991) ( $\Lambda \geq 0,8$ ) [14]	$\log C_S = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7917\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144\%FeO$
Sosinsky e Sommerville (1986) [15]	$\log C_S = \frac{22690 - 54640\Lambda}{T} + 43,6\Lambda - 25,2$

A partição real de enxofre através da Equação (5).

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{M_m([\%S]_0 - [\%S]_f)}{M_s \cdot [\%S]_f} \quad (5)$$

### 2.1.4 Simulações termodinâmicas computacionais

Foram calculados os equilíbrios das misturas dessulfurantes na temperatura de trabalho (1600°C) e os equilíbrios das misturas com a composição do aço utilizado nos experimentos. As simulações 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 (6)<sup>[16]</sup> 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.

$$\mu_e = \mu \times (1 - 1,35 \times X_{sol})^{-5/2} \quad (6)$$

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

## 2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.2.1 Resultados experimentais

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 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 percentual do enxofre em função do tempo para os experimentos como pode ser visualizado na Figura 4.

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

Nº	Mistura	% de enxofre nos tempos de amostragem						$\eta(\%)$
		0 min	4 min	6 min	8 min	15 min	20 min	
7	D25F	0,00254	0,00092	0,00073	0,00062	0,00057	0,00031	<b>87,80</b>
5	D95	0,003	0,0012	0,0008	0,0007	0,0006	0,0005	<b>83,33</b>
4	D90	0,0028	0,0015	0,0012	0,0011	0,001	0,0006	<b>78,57</b>
3	D85	0,0047	0,003	0,0026	0,0024	0,0016	0,0016	<b>65,96</b>
6	D100	0,006	0,0043	0,0041	0,004	0,0038	0,0037	<b>38,33</b>
2	D75	0,00235	0,00212	0,0021	0,0019	0,00165	0,00163	<b>30,64</b>
1	D70	0,00638	0,00587	0,0057	0,00544	0,00492	0,0047	<b>26,33</b>

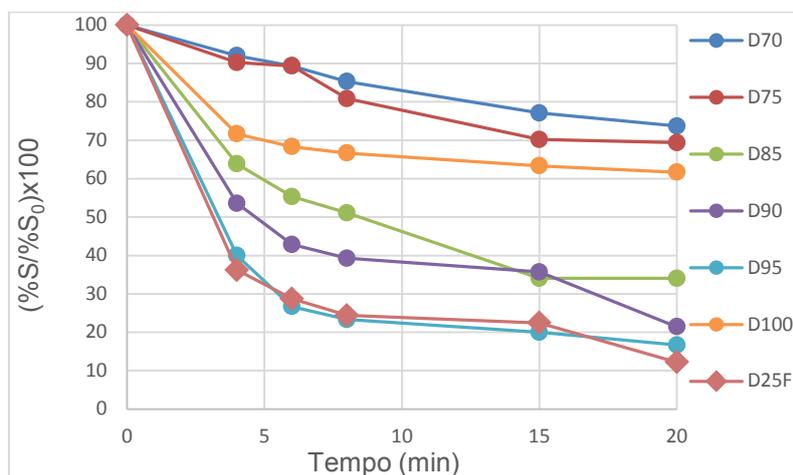


Figura 4 – Variação percentual do teor de enxofre em função do tempo.

Nota-se que as misturas que chegaram a um menor valor de enxofre final foram as misturas D25F, D95 e D90 (87,80%, 83,33% e 78,57% de eficiência, respectivamente). Já as misturas D70, D100ALS, D100ALI e D100 foram as que obtiveram os maiores valores de enxofre final (26,33%, 27,69%, 29,63% e 38,33% de eficiência, respectivamente). Percebe-se, também, que a maior parte da dessulfuração, para todos os experimentos, ocorre antes dos 10 minutos de experimento.

Observando a Figura 4 e a Tabela 4 nota-se que as misturas D25F, D95 e D90 conseguiram atingir valores de enxofre final menores que 10ppm.

### 2.2.2 Análises dos modelos da termodinâmica clássica

A

Tabela 5 mostra a eficiência dessulfurante, os parâmetros termodinâmicos calculados através das equações empíricas da

Tabela 3 e da Equação (5).

Percebe-se que as misturas com maior porcentagem de cal, são as que apresentam os maiores valores para esses parâmetros termodinâmicos. Isso ocorre porque a

basicidade ótica do CaO é maior que a do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a capacidade de sulfeto depende dos valores de basicidade ótica e a partição de enxofre depende da capacidade de sulfeto.

Tabela 5 – Eficiência dessulfurante, basicidade ótica, capacidade de sulfeto, coeficiente de partição do enxofre e partição real de enxofre das misturas dessulfurantes.

Nº	Mistura	η (%)	Λ	C <sub>s</sub>			L <sub>s</sub>		
				Young	Sosinsky e Sommerville	Inoue e Suito	Shankar	Hino	Real
1	D70	26,33	0,84555	1,2432	0,1299	19392,6	3839,7	35176,9	35,7
2	D75	30,64	0,83617	1,2316	0,0951	14197,7	2811,1	25753,6	44,2
3	D85	65,96	0,81844	1,2112	0,0528	7878,9	1560	14291,8	193,8
4	D90	78,57	0,80746	1,1994	0,0366	5470,8	1083,2	9923,6	366,7
5	D95	83,33	0,80143	1,1932	0,0300	4478,6	886,7	8123,9	500,0
6	D100	38,33	0,79340	1,1853	0,0230	3429,4	679	6220,7	62,2
7	D25F	87,80	0,91280	1,3416	1,2145	181365,5	35909,7	4158488,9	719,4

A Figura 5 mostra a influência desses parâmetros sobre a eficiência e a Figura 6 mostra a relação da partição real de enxofre com a eficiência, a relação do inverso da capacidade de sulfeto de Sosinsky e Sommerville como eficiência e a relação da eficiência prevista calculada com a capacidade de sulfeto com a eficiência real.

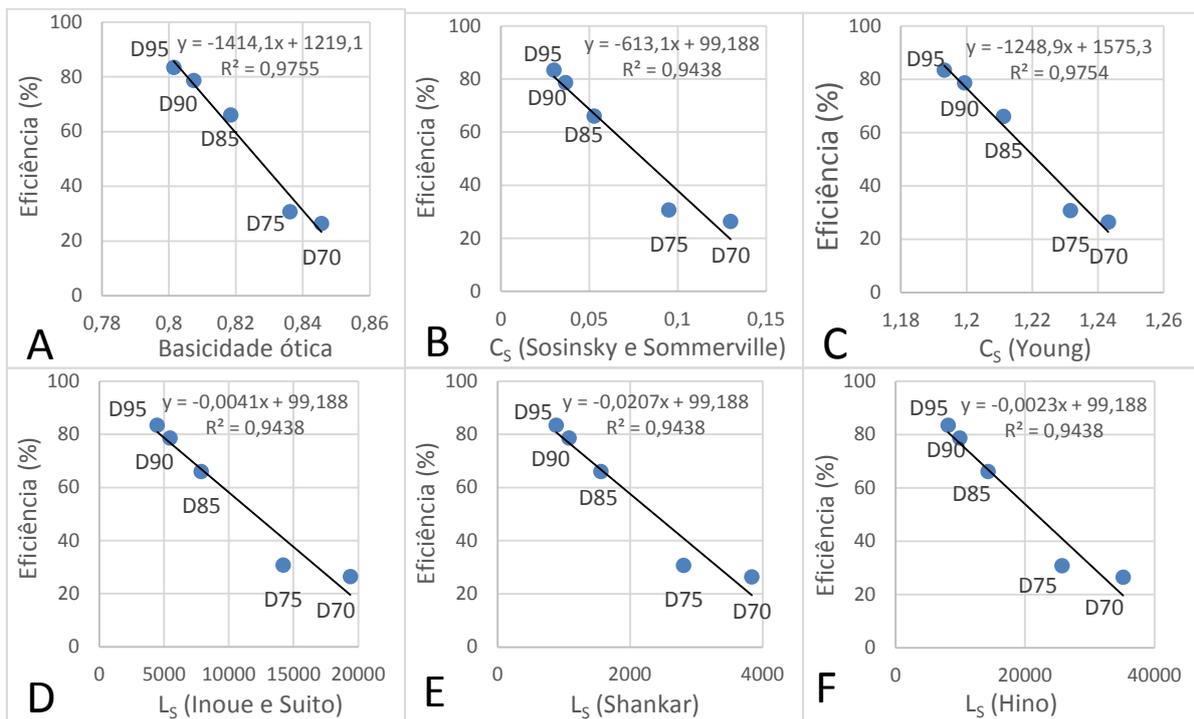


Figura 5 - Eficiência de dessulfuração em função dos parâmetros termodinâmicos da literatura; A: Basicidade Ótica; B: C<sub>s</sub> (Sosinsky e Sommerville); C: C<sub>s</sub> (Young); D: L<sub>s</sub> (Inoue e Suito); E: L<sub>s</sub> (Shankar); F: L<sub>s</sub> (Hino).

Na Figura 5, os valores da mistura D100 não são apresentados pois, como será melhor explicado mais à frente, a mistura 100% líquida nunca será a mistura mais eficiente. Ainda, na Figura 5, os valores da mistura D25F não são apresentados pois, como visto na

Tabela 5, estão muito distantes e prejudicariam a escala dos gráficos. Na Figura 5, pode-se notar que todos os parâmetros apresentam uma ótima correlação com a eficiência, com valores de  $R^2$  muito próximos a 1. Porém, nota-se que todos os parâmetros apresentam um comportamento inversamente proporcional com a eficiência. Esse comportamento é o oposto ao visto comumente na literatura.

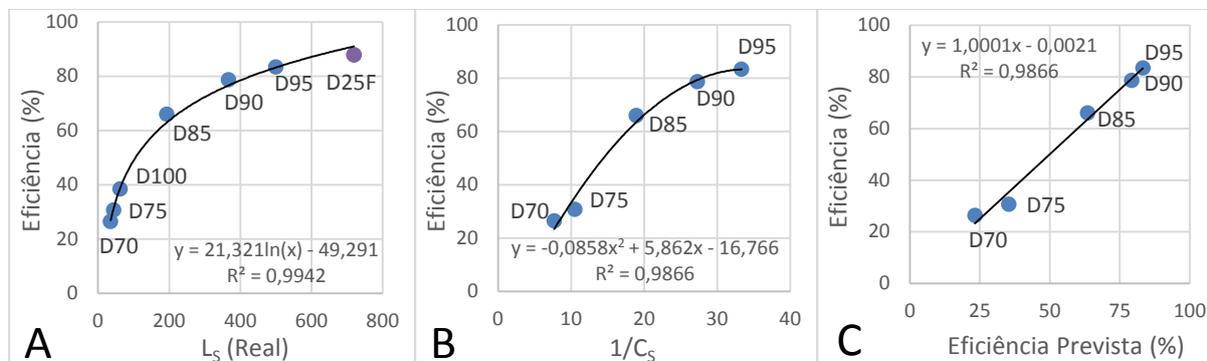


Figura 6 – Relação da eficiência com: A) Partição real de enxofre; B) Inverso da capacidade de sulfeto de Sosinsky e Sommerville; C) Eficiência prevista a partir da capacidade de sulfeto.

Nota-se, na Figura 6 (A), que a partição real de enxofre tem uma correlação muito boa com a eficiência ( $R^2=0,9942$ ) e apresenta uma tendência muito clara. Esse comportamento era esperado pois a partição real leva em consideração a quantidade de enxofre removido do aço, assim como a eficiência (como pode ser constatado nas Equações (5) e (4)). Nota-se na Figura 6 (B) que o inverso da capacidade de sulfeto tem uma ótima correlação com a eficiência. Então, a partir da equação da linha de tendência do gráfico da Figura 6 (B) foram calculadas previsões de eficiência. A Figura 6 (C) tem os resultados dessa eficiência prevista plotados em relação à eficiência real dos experimentos. Nesse gráfico, pode-se notar que a equação da linha de tendência está bem próxima da condição ideal ( $y=x$ ), onde a eficiência prevista seria exatamente igual à eficiência real obtida. Entretanto, esta equação gera resultados confiáveis para a previsão da eficiência de misturas dessulfurantes a base de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  apenas para condições próximas às deste trabalho (relação massa de mistura/massa de metal usada, presença e mecanismo de agitação, temperatura, entre outras).

### 2.2.3 Influência da composição das misturas dessulfurantes

A Tabela 6 mostra as propriedades das misturas dessulfurantes calculadas com o software ThermoCalc®.

Tabela 6 - Propriedades das misturas a 1600°C. Resultados do ThermoCalc®.

Nº	Mistura	(% Fase Líquida)	aCaO	aAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composição da Fase Líquida (%)				Composição da Fase Sólida (%)
					CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
1	D70	70	1	0,00231	60,6	39,4	-	-	100
2	D75	75	1	0,00231	60,6	39,4	-	-	100
3	D85	85	1	0,00231	60,6	39,4	-	-	100
4	D90	90	1	0,00231	60,6	39,4	-	-	100
5	D95	95	1	0,00231	60,6	39,4	-	-	100
6	D100	100	1	0,00231	60,6	39,4	-	-	-

7	D25F	25,72	1	$1,14 \times 10^{-6}$	25,12	1,94	70,96	1,98	100
---	------	-------	---	-----------------------	-------	------	-------	------	-----

Nota-se que todas as misturas, com exceção da D25F, têm a composição da fase líquida e as atividades da cal e da alumina exatamente iguais e, ainda, a fase sólida composta apenas por CaO. A Figura 7 apresenta um diagrama binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que ajuda a explicar o porquê isso acontece. A mistura D70 que apresenta menor fração molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,17, e a mistura D100 que apresenta a maior fração, 0,27, estão dentro do campo de escória líquida mais CaO sólido. Logo todas as outras misturas, que têm frações molares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermediárias às frações das misturas D70 e D100, estão dentro deste campo, também. Portanto, fica claro que misturas dentro desse campo, a uma mesma temperatura, apresentarão composição de fase líquida iguais. A variação nas frações molares de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apenas acarretarão variações na fração de CaO sólido formado, pois, para uma temperatura fixa, a fase líquida dentro desse campo estará sempre saturada em CaO. A única forma de variar a composição da fase líquida dentro desse campo do diagrama binário seria com a variação da temperatura.

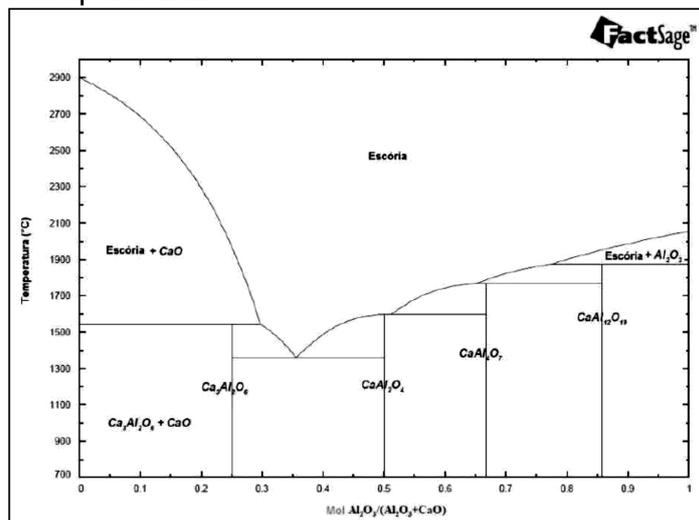


Figura 7 - Diagrama Binário do Sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [8]

### 2.2.4 Influência das porcentagens de fases sólidas e líquidas

A Figura 8 (A) mostra a influência da porcentagem de fase líquida na eficiência de dessulfuração das misturas a base de cal e alumina utilizadas nos testes e a Figura 8 (B) mostra a influência da fase sólida.

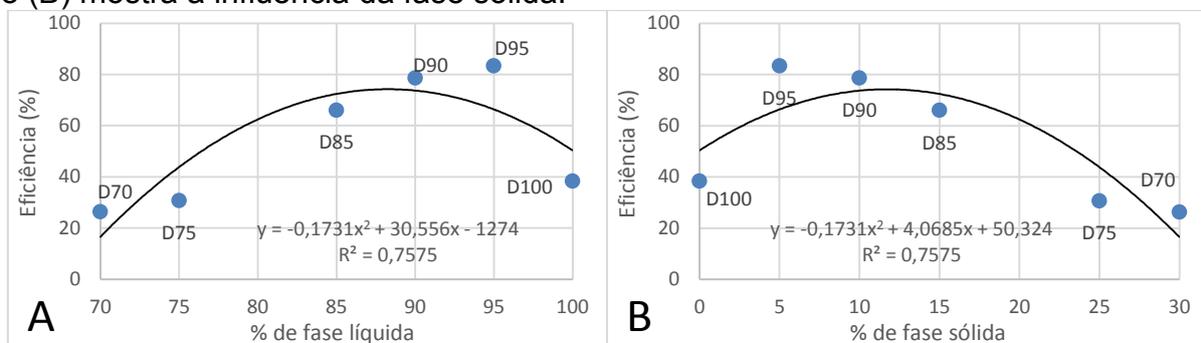


Figura 8 - Influência de: A) Porcentagem de fase líquida e; B) Porcentagem de fase sólida; na eficiência dessulfurante.

É notável o aumento da eficiência com o aumento porcentagem de fase líquida da escória, até um certo ponto. Esse comportamento se deve ao fato descrito por Xu et al<sup>[9]</sup> de que somente a fase líquida participa da reação de dessulfuração. Desta

forma, a fase sólida presente diminui a área de interface metal-escória, diminuindo a constante  $A$  da equação de velocidade de dessulfuração vista na Equação (7).

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = k' \left( \frac{A}{V_m} \right) ([\%S] - [\%S]_{eq})$$

**Erro! Fonte de referência não encontrada.**

As misturas D70 e D75, que possuem 30% e 25% de fase sólida presente, evidenciam essa situação, apresentando uma eficiência bem menor que as misturas D85, D90 e D95. Porém, pode-se notar que a mistura D100, com 100% de fase líquida a 1600°C, obteve valor de eficiência maior, apenas, que os das misturas D70 e D75. Este fato pode ser explicado pois, essa mistura apresenta-se completamente líquida, mas com atividade do CaO igual a 1. Isto quer dizer que ela está na iminência de começar a precipitar CaO sólido. Esta situação seria, teoricamente, a mais propícia para a dessulfuração, tendo o melhor fator termodinâmico possível com a atividade da cal igual a 1 e a melhor situação cinética possível sem a presença de fase sólida. Porém, quando se tem início a reação de dessulfuração, o enxofre do aço reage com o CaO da escória formando CaS. Isso faz com que a atividade do CaO diminua com o andamento da reação. Logo, o fator termodinâmico é prejudicado com o andamento da reação. Desta forma, pode-se dizer que uma pequena quantidade de cal sólida é necessária para manter a fase líquida da escória saturada em CaO e com sua atividade sempre igual a 1. A Figura 9 mostra a comparação dos trabalhos de Matsuzawa e Harada<sup>[17]</sup>, Grillo<sup>[8]</sup> e Xu et al<sup>[9]</sup> com este trabalho.

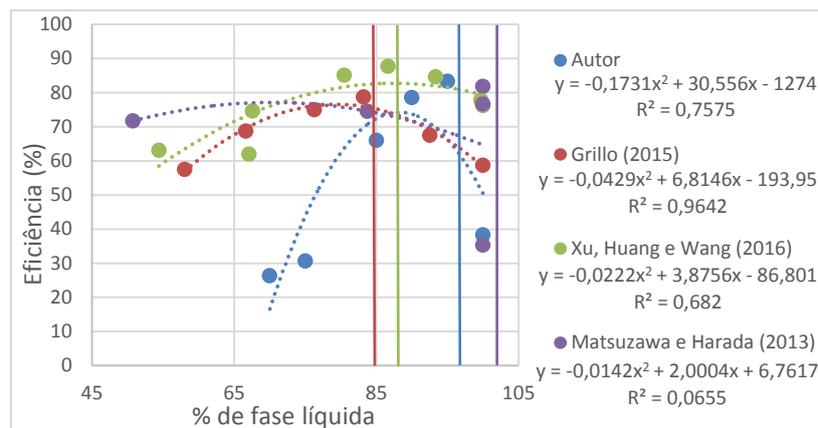


Figura 9 - Comparação da eficiência em função da porcentagem de fase líquida.

Nota-se que todos os autores encontraram o mesmo comportamento, onde há um aumento da eficiência com o aumento de fase líquida, até um certo limite. Entretanto, as particularidades do comportamento de cada curva se devem às condições experimentais utilizadas por cada autor como: tipo de forno, presença e tipo de agitação, composição das misturas dessulfurantes, relação massa de mistura massa de metal.

### 2.2.5 Influência da viscosidade

A Tabela 7 mostra os valores de viscosidade calculados com o FactSage® e com a Equação (6). A Figura 10 mostra a relação entre a viscosidade corrigida e a eficiência. Pode-se ver, na Tabela 7, que a viscosidade da fase líquida de todas as misturas sem CaF<sub>2</sub> é exatamente a mesma. Isso porque a composição da fase líquida de todas essas misturas é exatamente a mesma. A mistura D25F é a única que tem a viscosidade da fase líquida diferente e isso explica sua grande eficiência. A ação fluidizante da fluorita faz com que o CaO sólido se dissolva rapidamente para

a fase líquida da escória, mantendo-a sempre saturada e com atividade da cal igual a 1.

Tabela 7 - Viscosidade da fase líquida e viscosidade corrigida das misturas dessulfurantes a 1600°C.

Mistura	Viscosidade da Fase Líquida (Poise)	Viscosidade Corrigida (Poise)
D70	0,726	2,659
D75	0,726	2,032
D85	0,726	1,278
D90	0,726	1,043
D95	0,726	0,865
D100	0,726	0,726
D25F	0,175	*

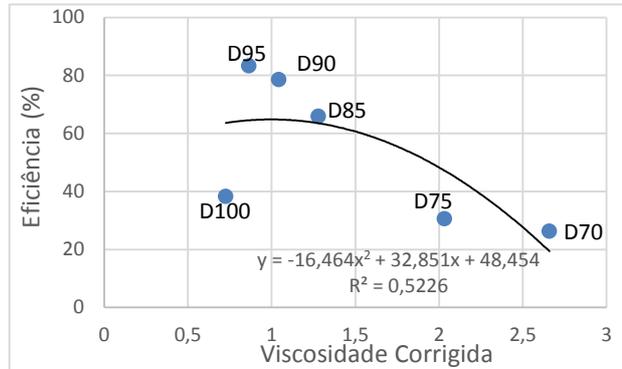


Figura 10 - Eficiência em função da viscosidade corrigida.

Quando se leva em consideração que só a fase líquida participa da dessulfuração e que a composição e a viscosidade da fase líquida das misturas não variam, percebe-se que o gráfico da Figura 10 representa, nada mais que a influência da fase sólida na eficiência. Isso se torna mais claro comparando a Figura 10 com a Figura 8 (B). A Figura 11 mostra os gráficos da Figura 8 e da Figura 10 sem os valores da mistura D100.

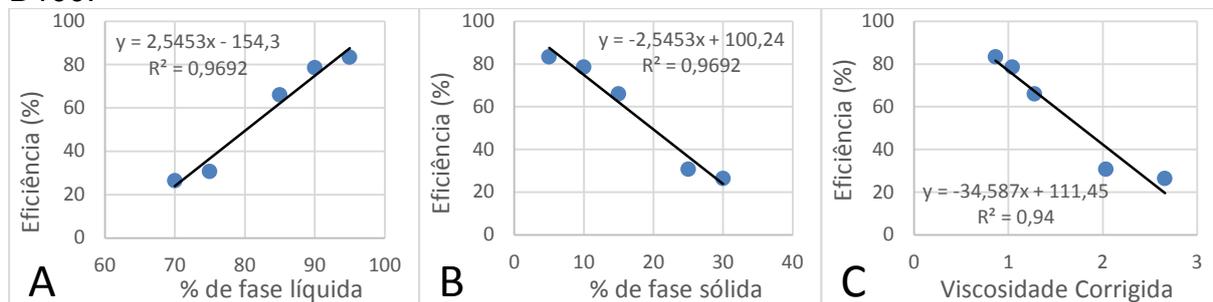


Figura 11 – Eficiência em função de: A) % de líquido; B) % de fase sólida; C) Viscosidade corrigida; (Sem a mistura D100).

Como já dito, a mistura 100% líquida nunca será a mais eficiente e a Figura 11, comparada com a Figura 8 e a Figura 10 mostra que, quando ela é removida dos gráficos, a correlação aumenta consideravelmente.

### 3 CONCLUSÕES

- Escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser tão eficientes quanto escórias dos sistemas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> ou CaO-CaF<sub>2</sub>, podendo atingir valores de enxofre final menores que 10ppm;
- Escórias contendo maiores porcentagens de fase líquida têm maior eficiência de dessulfuração. Entretanto é fundamental a presença de uma quantidade de cal sólida para manter a escória líquida sempre saturada com CaO e a atividade deste igual a 1. Portanto, existe um ponto ótimo entre a quantidade de líquido e sólido para maximizar a dessulfuração (95% de líquido para este trabalho);

- A capacidade de sulfeto pode ser utilizada para prever a eficiência de misturas do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , desde que o processo de dessulfuração seja realizado em condições próximas às deste trabalho.

### Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida e à FAPES pelo apoio.

### REFERÊNCIAS

- 1 KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. Ladle Refining and Vacuum Degassing. In: The Making, Shaping and Treating of Steel. 11<sup>a</sup>. ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, v. Steelmaking and Refining, 1998. Cap. 11.
- 2 ZHU, C. et al. A Mathematical Model of Desulphurization Kinetics for Ultra-low-sulfur Steels Refining by Powder Injection during RH Processing. J-Stage, Junho 2016.
- 3 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.
- 4 TURKDOGAN, E. T.; FRUEHAN, R. A. J. Fundamentals of Iron and Steelmaking. In: **The Making, Shaping and Treating of Steel**. 11<sup>a</sup>. ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, v. Steelmaking and Refine, 1998. Cap. 2.
- 5 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.
- 6 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
- 7 GHOSH, A. **Secondary Steelmaking: Principles and Applications**. [S.l.]: CRC Press, 2001.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 INOUE, R.; SUITO, H. Sulfur Distribution between Carbon-Saturated Iron Melt and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  Slags. Transactions ISIJ, v. 22, p. 514-523, 1982.
- 12 HINO, M.; KITAGAWA, S.; BAN-YA, S. Sulphide Capacities of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Slags. **ISIJ International**, v. 33, p. 36-42, 1993.
- 13 SHANKAR, A. Sulphur partition between hot metal and high alumina basic furnace slag. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 33, n. 5, p. 413 - 418, 2006.
- 14 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 and Steelmaking, n. 3, v. 19, p. 201-207, 1992.
- 15 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.
- 16 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.

- 17 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.