

## MODELAMENTO FÍSICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA APLICADO AO REFINO DO AÇO \*

*Salvatore Giuliano Peixoto Tropa de Abru<sup>1</sup>*

*Thiago Araújo Santos de Oliveira<sup>1</sup>*

*João Victor Gomes Guimarães Ananias<sup>1</sup>*

*Guilherme Santiago Queiroz<sup>1</sup>*

*Itavahn Alves da Silva<sup>2</sup>*

*Carlos Antônio da Silva<sup>2</sup>*

*Johne Jesus Mol Peixoto<sup>2</sup>*

### Resumo

O processo de refino em um reator de sopro combinado – envolvendo as reações de dessulfuração e desfosforação – depende do grau de contato entre as fases metal e escória. Um estudo sobre os parâmetros que influenciam esse processo foi realizado em um modelo do reator, construído em escala, com a utilização de água para simular o aço, diferentes tipos de óleos para simular escórias com propriedades distintas e com várias vazões de gás para retratar diferentes condições de agitação. Por fim, para avaliar a taxa de transferência de massa foi utilizado um traçador orgânico (timol), solubilizado em água, e a monitoração da sua queda de concentração quando esse é absorvido pelo óleo, emulando a transferência de massa entre metal e a escória. De acordo com estes experimentos os valores de coeficiente aparente de transferência de massa estão dispostos em duas regiões distintas, de baixa intensidade e de alta intensidade, de acordo com a taxa específica de aporte de energia de agitação. Altos valores de transferência de massa são associados a altos valores de energia de mistura e baixos valores do adimensional de Capilaridade.

**Palavras-chave:** Refino do aço; Modelamento físico; Transferência de massa.

### PHYSICAL MODELING OF MASS TRANSFER APPLIED TO STEEL REFINING

#### Abstract

The refining of metal in a combined blow converter – including desulphurization and dephosphorization reactions- is quite dependent on the degree of contact between metal and slag. This work deals with physical modelling of mass transfer between metal and slag using water to model metal, oils of different properties to emulate slag and various air flow rates to assess the influence of the stirring power. Thymol is used as the tracer substance. According to the results from this work the values of the apparent mass transfer coefficient lie in two distinct regions as a function of the stirring power. High values of mass transfer are achieved for high values of stirring energy and low values of Capillary number..

**Keywords:** Physical modeling; Steel refining; Mass transfer.

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica, Escola de Minas-UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Metalurgista, Doutor, Professor, DEMET, EM-UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Como ressaltado por Silva [1], o padrão da indústria siderúrgica mundial é que, com algumas poucas exceções, os teores de enxofre no aço devem ser inferiores a 0,015% em peso nos aços comuns e entre 0,001% a 0,003% para aços especiais, devido aos diversos efeitos negativos que esse elemento pode trazer a liga. De maneira similar Silva e Mei [2], destacaram que o teor de fósforo deve ser rigorosamente controlado e situado entre 0,005% e 0,010%, dependendo da aplicação do aço em questão. A obtenção de teores extremamente baixos de enxofre e fósforo é possível apenas com a etapa de refino secundário do aço, mas porção considerável destes elementos precisa ser retirada no refino primário. Esse trabalho representa resultados de simulação de reações de refino escória-metal num reator BOF (Basic Oxygen Furnace) dando ênfase ao contato proporcionado pela injeção de gás inerte.

Bell [3] destaca que para esse tipo de estudo, dois métodos podem ser usados: o método a quente, utilizando metal e escória em estado líquido, o que traz diversas complicações para o procedimento experimental; e as simulações a frio, geralmente mais utilizadas em estudos preliminares, pela sua praticidade. Neste, geralmente utilizam-se água e óleos para simular respectivamente o aço e escória. Ghorai [4] estudou os processos de transferência de massa em um reator de refino de aço, considerando duas situações: com a injeção de gás e com a injeção de gás e um óleo (representando a escória no processo), em ambos os casos com uma camada sobrenadante de óleo, com variações de altura de injeção e de vazões de gás e estipulando uma equação empírica para descrever os efeitos dessas variáveis. Costa [5], estudou os fenômenos de transferência de massa de enxofre em um modelo de reator Kanbara em escala de 1:5, utilizando íons de  $\text{Cu}^{2+}$  como traçador e o extrator orgânico ACORGA 5%. Os resultados foram apresentados por meio do coeficiente de transferência de massa, e correlacionados por uma relação envolvendo os adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, a qual foi extrapolada para uso em um reator industrial. Também pode-se destacar a metodologia utilizada por Kim e Fruehan [6] e Chou *et al.*[7] que escolheram utilizar o traçador timol para o estudo da dessulfuração de aço em panela, avaliando as influências de variação do tamanho, número e posição de ventaneiras e da vazão de gás sobre o processo de transferência de massa.

Esse trabalho segue a linha experimental proposta por esses dois últimos autores, e utiliza o traçador orgânico timol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) para avaliar a transferência de massa entre as fases. A injeção de gás inerte, com o intuito de promover uma maior recirculação do metal e subsequente maior contato do mesmo com a escória, por um sistema com múltiplas ventaneiras localizadas no fundo do reator, foi simulada. O foco foi retratar as condições cinéticas de contato metal-escória, típicas da desfosforação e dessulfuração em um reator BOF.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um modelo em acrílico da parte inferior de um reator BOF, em escala 1:25, água para simular o aço, diferentes óleos para simular a escória e um traçador para representar a transferência de massa de enxofre e o fósforo entre o metal e a escória. O traçador escolhido é o timol dissolvido em água, com uma concentração inicial de aproximadamente 110ppm.

De modo a assegurar uma camada contínua de sobrenadante utilizou-se uma relação volumétrica óleo – água da ordem de 0,2. Analisou-se a influência da vazão

de gás e das características de três tipos de óleos, sendo eles: óleo de soja, óleo de parafina e SAE 10W30 (óleo automotivo comum).

O modelo emprega 12 ventaneiras igualmente espaçadas, a uma distância de dois terços do raio em relação ao centro, para a injeção de gás. A coleta de amostras foi realizada na parede inclinada no modelo, como mostrado na Figura 1.

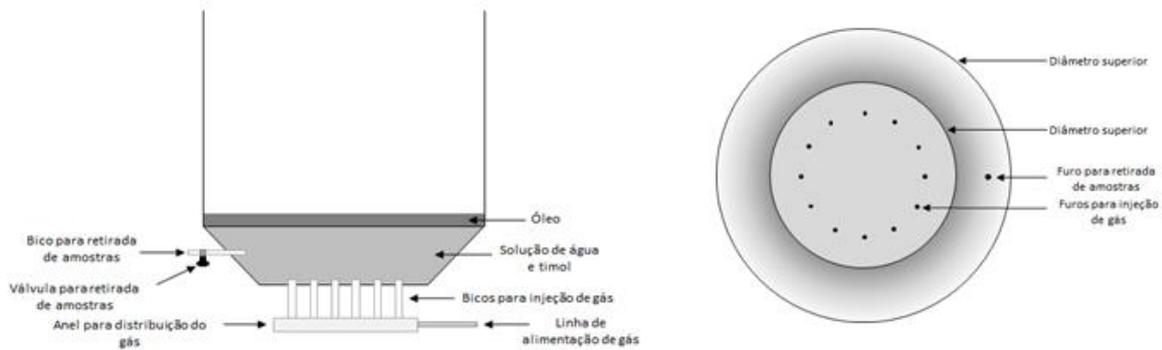


Figura 1. Esquema do modelo utilizado e vista superior.

A análise das amostras de solução foi realizada em um espectrofotômetro modelo UV-5100 (Metash Instruments Co. Ltd.) e os resultados interpretados pelo uso do programa MetaSpec Pro versão 2.2.13.0720. Foi feita uma análise do espectro de absorção da solução de água e timol 110 ppm, Figura 2. É possível identificar 2 picos de absorção principais, nos comprimentos de onda de 215 e 275nm. Foi escolhido utilizar o pico de 275nm assim como no trabalho de Kim e Fruehan [6]. Esse pico foi escolhido pois é o menos afetado pela presença de álcool e outras possíveis contaminações.

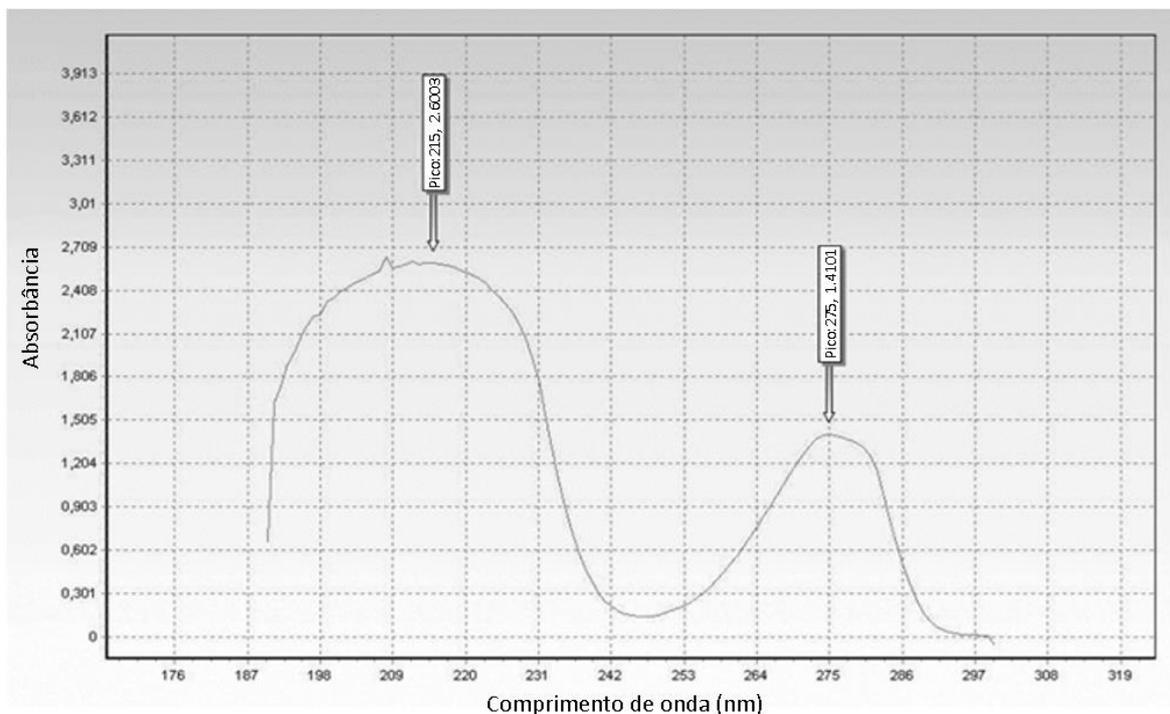


Figura 2. Espectro de absorção da solução de água e timol à 110ppm.

## 2.1 Propriedade dos óleos

As propriedades relevantes dos óleos podem ser observadas na Tabela 1. Valores de coeficiente de partição de timol (entre óleo e água) foram determinados, seguindo o procedimento descrito por Peixoto [8].

Tabela 1. Propriedade dos óleos

	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (mPa.s)	Tensão interfacial com água (mN/m)	Coeficiente de partição de timol
Água	998	1	-	-
Soja*	914,3	52,2	15,57	439,2
Parafina**	798	1,95	27,36	47,3
10W30*	855	135,3	12,9	35,3

\*De acordo com Peixoto [8]; \*\* Valores medidos.

## 2.2 Cálculo de razão entre vazões

Para se estimar a vazão de gás a ser utilizada no modelo adotou-se o critério de similaridade baseado no adimensional de Froude modificado. Este adimensional pode ser interpretado como a razão entre a força de inércia do gás injetado (responsável pela agitação que o gás impõe ao banho) e a força que contribui para a estabilidade e separação das camadas dos líquidos, isto é o empuxo, como mostrado na Equação 1

$$Fr = \frac{\rho_{gás} V^2}{(\rho_{metal} - \rho_{escória}) D g} \quad (1)$$

Onde:  $Fr$  é o número adimensional de Froude;  $V$  é a velocidade do gás no bico da ventaneira(m/s);  $\rho_{gás}$  é a densidade do gás;  $\rho_{metal}$  é a densidade do metal;  $\rho_{escória}$  é a densidade da escória;  $g$  é a gravidade(m/s<sup>2</sup>);  $D$  é o diâmetro característico do reator (m).

Como ressaltado por Peixoto [8] ainda deve-se considerar a variação de volume do gás devido ao efeito de expansão térmica e de compressão em função do peso da coluna de metal. Esse fator de expansão pode ser calculado pela Equação 2.

$$F_{exp} = \frac{T_{aço}}{273} \frac{1,013 \times 10^5}{P_{ambiente} + \rho_{aço} g H} = \frac{1873}{273} \frac{1,013 \times 10^5}{1,013 \times 10^5 + 7000 \times 9,81 \times 2,25} = 2,71 \quad (2)$$

Onde:  $F_{exp}$  é o fator de expansão do gás;  $T_{aço}$  a temperatura do aço;  $\rho_{aço}$  a densidade do aço líquido;  $H$  a altura da coluna de aço.

Desta forma, a relação entre vazões de gás, no modelo e reator industrial, pode ser escrita como (Equação 3):

$$\frac{Q_m}{F_{exp} Q_r} = \sqrt{\frac{(\rho_{metal} - \rho_{escória}) \rho_{Ar}}{(\rho_{solução} - \rho_{oleo}) \rho_{Ar}}} \lambda^{5/2}; \quad Q_m = 2,71 k \lambda^{5/2} Q_r \quad (3)$$

Onde  $Q_m$  é a vazão do modelo;  $Q_r$  é a vazão do reator;  $\rho_{ar}$ ,  $\rho_{Ar}$ ,  $\rho_{solução}$ ,  $\rho_{metal}$ ,  $\rho_{oleo}$ ,  $\rho_{escória}$  são as densidades, do ar injetado no modelo, do argônio, da solução água-timol, do metal, do óleo e da escória, respectivamente;  $k$  é uma constante definida a partir dos valores de densidade;  $\lambda$  é o fator de escala.

A Tabela 2 apresenta as dimensões do modelo e do reator industrial, para um fator de escala de 1:25. Para o cálculo das vazões de gás do modelo, foi considerado que as vazões utilizadas industrialmente variam entre 400 e 600 Nm<sup>3</sup>/hora e valores típicos aproximados de densidades do aço líquido, escoria líquida e argônio.

**Tabela 2.** Comparação entre parâmetros do modelo e do protótipo;

	<b>Industrial</b>	<b>Modelo</b>
Diâmetro superior (mm)	6075	245
Diâmetro inferior (mm)	3975	155
Altura da parte inclinada (mm)	2250	80
Vazão de gás	400 a 600 (Nm <sup>3</sup> /h)	4,84 a 7,84 (l/m)

Tendo em vista a janela de vazões calculadas foi escolhido utilizar vazões de 3, 5, 7 e 9 litros por minuto, sendo que a vazão de 3 litros por minuto foi escolhida justamente por representar um ponto para o qual a agitação do gás não seria o suficiente para uma extração satisfatória. Outro ponto é que para o teste com o óleo 10W30 foi escolhido utilizar uma vazão consideravelmente acima do esperado (12 l/min), para garantir emulsificação do óleo.

### 2.3 Condução dos experimentos

A vazão de gás (ar pressurizado) foi controlada – na faixa de 3 a 12 l/min - por meio de controladores de vazão mássica (FMA-78P2o, FMA-770A e Aalborg GFC 37). Após a regulação do fluxo de gás o modelo foi preenchido com 2 litros de solução aquosa timol 110 ppm, tendo sido retirada de imediato uma amostra de referência. Ao início dos experimentos foram adicionados 0,40 litros de óleo; a amostragem consistiu da retirada de alíquotas de cerca de 15ml de solução, ao longo dos experimentos. O material coletado foi filtrado em filtros de papel para retirar quaisquer resíduos de óleo que possam interferir na leitura da amostra; os béqueres (utilizados como porta amostra) são selados com papel alumínio para evitar perda de timol por volatilização. Por último, a medição da concentração de timol nas amostras foi realizada com o uso do espectrofotômetro. Os dados foram tratados, permitindo a construção de uma curva que retrata a queda concentração em função do tempo. O procedimento foi repetido para cada uma das condições propostas (vazões de gás e tipo de óleo) em triplicata.

### 2.4 Filmagens

Para ilustrar o estado de agitação no sistema água/óleo foram realizadas filmagens utilizando uma câmera Sony HDRCX-405 de alta definição, sob iluminação de refletores LED. Para facilitar a identificação das gotas de óleo, esses foram tingidos com um corante azul.

## 2.5 Resultados e Discussão

Os resultados dos testes podem ser observados nas Figura 3, 4 e 5 que apresentam gráficos normalizados, isto é, a média percentual da concentração de timol para cada óleo em função da vazão através do tempo de teste.

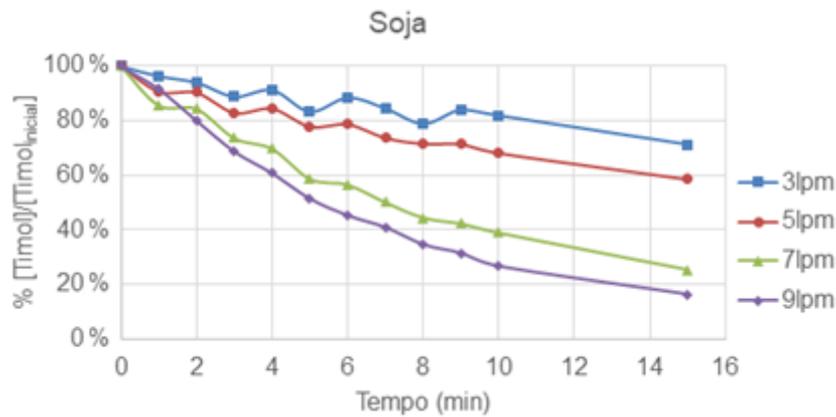


Figura 3. Variação da concentração de timol para o óleo de soja.

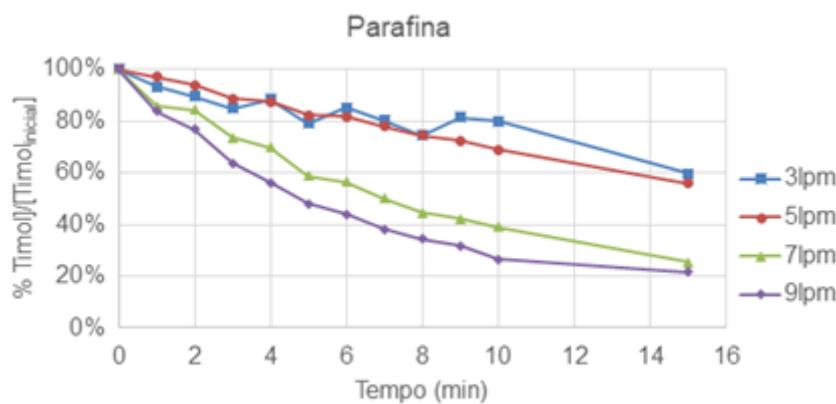


Figura 4. Variação da concentração de timol para o óleo de parafina.

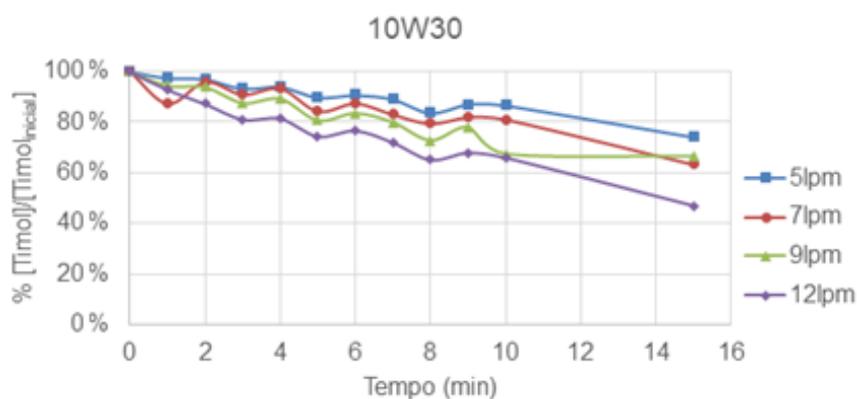


Figura 5. Variação da concentração de timol para o óleo 10W30.

Considerando os dados obtidos nos experimentos é possível estimar o coeficiente de transferência de massa aparente, como destacado nos trabalhos de Kim e Fruehan [6] e Chou *et al.* [7], por meio da Equação 6.

$$-V_w \frac{\ln[(1+L V_w/V_o)C_w/C_w^0 - L V_w/V_o]}{1+L V_w/V_o} = k_w A t \quad (6)$$

Onde  $V_w$  é o volume de solução aquosa;  $V_o$  é o volume de óleo;  $C_w$  a concentração em determinado momento;  $C_w^o$  a concentração inicial na solução aquosa;  $L$  o coeficiente de partição da espécie entre a óleo e água;  $K_w$  é o coeficiente de transferência de massa;  $A$  é área de contato.

Como há a formação de inúmeras gotas, torna-se impraticável o cálculo da área de contato real entre a solução aquosa e o óleo, dessa maneira, escolhe-se determinar o coeficiente de transferência de massa aparente, obtido pela multiplicação do coeficiente de transferência de massa pela área ( $K_w A$ ). Assim, aplicando-se regressões lineares da Equação 6 entre o lado esquerdo da equação (LEE) em relação ao tempo, é possível chegar ao valor do coeficiente de transferência de massa aparente como a inclinação das retas geradas. A boa correlação destes cálculos pode ser comprovada pelos valores  $R^2$  obtidos, como mostrado nas Figuras 6, 7 e 8.

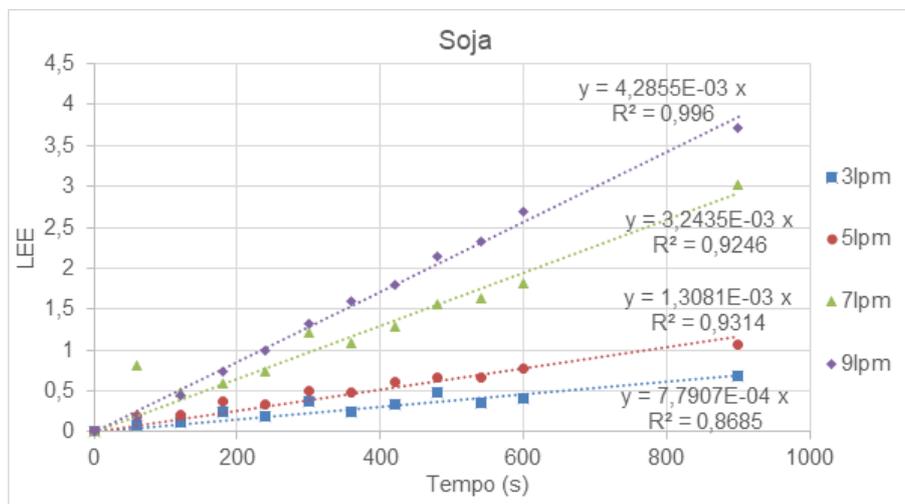


Figura 6. Regressão linear referente à equação 6, para o óleo de soja.

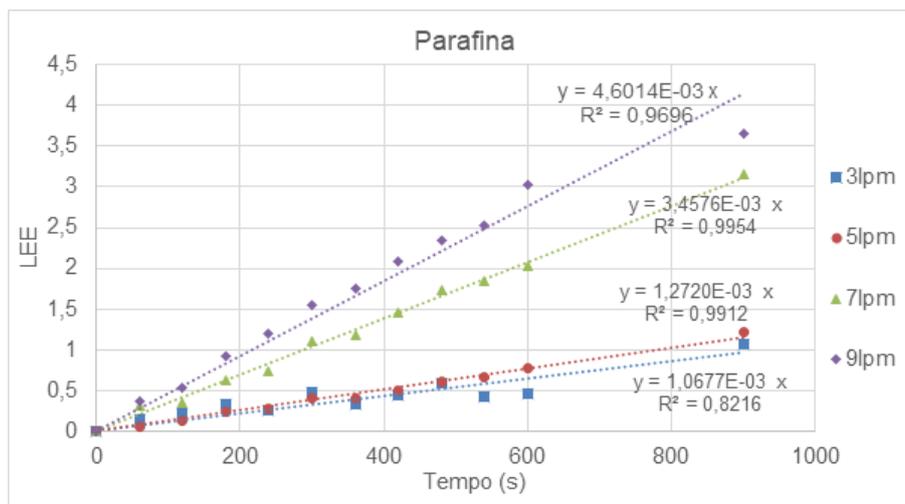


Figura 7. Regressão linear referente à equação 6, para o óleo de parafina.

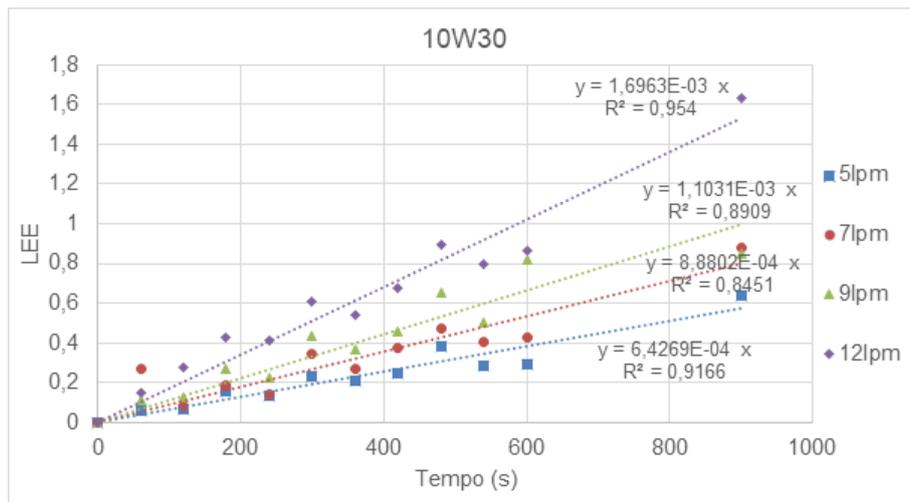


Figura 8. Regressão linear referente à equação 6, para o óleo 10W30.

Para uma melhor comparação entre o modelo físico e reatores industriais é conveniente correlacionar os valores de coeficiente de transferência de massa à quantidade específica de energia cedida aos líquidos, pelo gás injetado. Este aporte de energia foi estimado como, Equação (7).

$$\varepsilon = \frac{\dot{n} RT}{M} \ln \left( 1 + \frac{\rho_{\text{solução}} g H}{P_a} \right) \quad (7)$$

Onde  $\dot{n}$  representa a vazão de ar (mols/s), T a temperatura absoluta(K), M a massa de solução aquosa(kg),  $\rho_{\text{solução}}$  a densidade da solução aquosa, H o nível de solução aquosa,  $P_a$  a pressão ambiente (Pa), R constante dos gases(J/K.mol).

Esta formulação desconsidera a camada de óleo, e os resultados podem ser observados na Tabela 3. A relação obtida, entre coeficiente de transferência de massa aparente em função da energia de agitação,  $\varepsilon$ , para cada um dos óleos, pode ser visualizada na Figura 9.

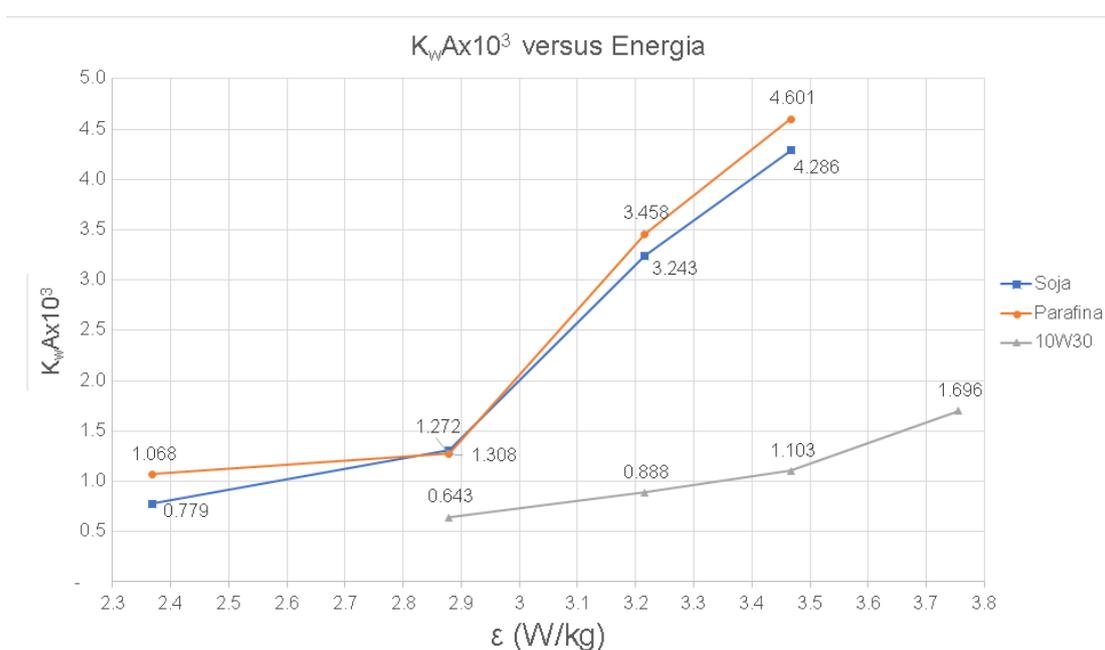
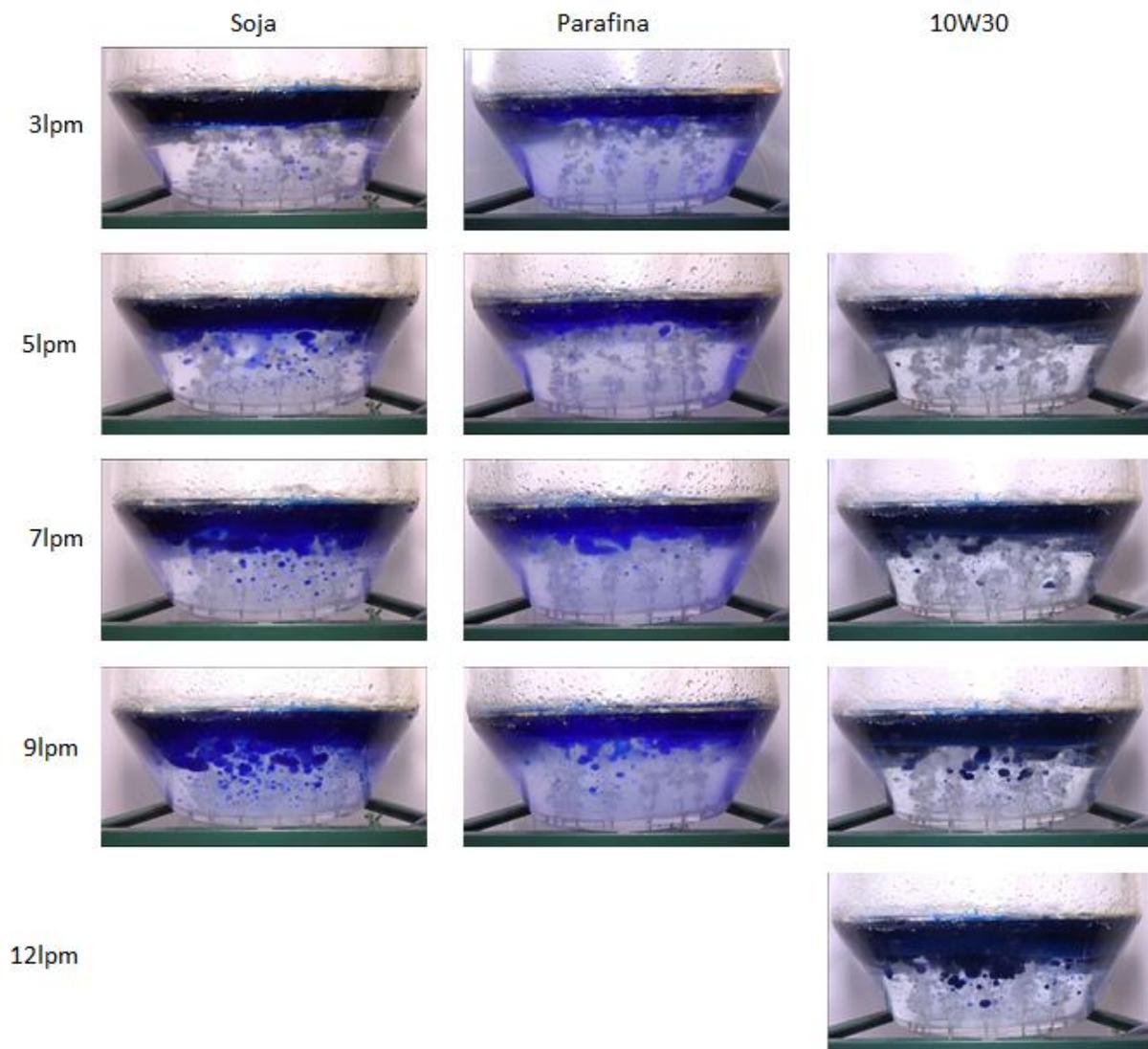


Figura 9. Coeficiente de transferência de massa aparente ( $K_wA$ ) versus energia de agitação por quilo.

**Tabela 3.** Conversão de vazão para energia.

Vazão (l/m)	Energia fornecida (W/kg)
3	2,37
5	2,88
7	3,22
9	3,47
12	3,75

Na Figura 9 observa-se um resultado muito similar ao determinado por Gosh [9] e Kim e Fruehan [10], os quais indicaram duas zonas distintas de transferência de massa: a primeira com um pequena inclinação, onde há uma baixa agitação logo pouca transferência de massa, a segunda de maior inclinação na qual a extração alcança níveis mais significativos em função da intensificação de emulsificação. O estado de emulsificação de cada óleo, em função da vazão de gás, pode ser evidenciado pelas filmagens, tal como exposto na Figura 10.

**Figura 10.** Imagens do comportamento da camada de óleo em função da vazão.

Em geral observa-se o aumento considerável no número de gotas de óleo formadas e da profundidade que as gotas alcançam dentro do modelo com o aumento da

vazão, de maneira a aumentar tanto a área de contato óleo/solução quanto o tempo para a transferência de massa, efetivamente aumentando o  $K_wA$ , como foi mostrado nas Figuras 3,4 e 5.

Observa-se a partir das filmagens a formação de microgotas de óleo, predominante nos testes com o óleo de parafina, evidenciada pela turbidez da água em todas as condições de agitação. Esse efeito pode ter colaborado para a extração de timol consideravelmente alta nos testes utilizando óleo de parafina.

Corroborada principalmente pelo comportamento do óleo 10w30, aqui é clara a influência da viscosidade sobre o coeficiente de transferência de massa aparente. Apesar de apresentar um coeficiente de partição similar ao óleo de parafina, devido à comparativamente alta viscosidade do óleo 10W30, se observa baixa emulsificação quando comparada aos demais óleos, levando a uma evidente baixa transferência de massa mesmo em vazões muito mais elevadas.

Uma análise similar pode ser traçada quando se compara o comportamento do óleo de soja com o óleo de parafina. Aqui o óleo de soja possui um coeficiente de partição muito superior, porém, a baixa viscosidade e densidade do óleo de parafina leva a uma tendência consideravelmente maior de desprendimento de gotas, implicando em um considerável aumento da área de contato óleo/solução que por si resulta em aumento do coeficiente de transferência de massa aparente, praticamente igualando ao comportamento do óleo de soja, e em vazões maiores o superando.

Como mostrado por Han e Holappa [11], altos valores de tensão superficiais são capazes de retardar o movimento das bolhas de gás, dessa maneira reduzindo a energia das mesmas e logo diminuindo o entranhamento da escória no metal. Também foi mostrado que, embora o valor da viscosidade não afete diretamente o balanço de forças entre os líquidos, quando as bolhas de gás atingem a camada de escória, uma parcela maior da energia cinética é gasta para superar as forças friccionais e promover o arrancamento de gotas de escória para o banho. Conseqüentemente com o aumento da viscosidade da escória, também é esperado que o entranhamento diminua.

Estes resultados podem ser qualitativamente sintetizados considerando os valores do adimensional de Capilaridade, como medida da facilidade de emulsificação, Equação (8). Este adimensional pode ser entendido como a razão entre a força de natureza viscosa necessária para produzir a ruptura da camada de líquido e a força de interface que resiste à emulsificação. Portanto maior o valor do adimensional de Capilaridade mais estável a interface.

$$Ca = \frac{v\mu}{\sigma} \quad (8)$$

Onde  $v$  é a velocidade relativa entre os líquidos,  $\mu$  a viscosidade da fase a ser entranhada,  $\sigma$  a tensão interfacial entre os líquidos.

Os valores relativos de  $Ca$  são: 1 para óleo de parafina, 50 para o óleo de soja, 150 para o óleo 10W30; evidenciando a dificuldade de emulsificação deste último.

Os resultados reforçam a necessidade de se escolher um dessulfurante (escória líquida) com alto coeficiente de partição e baixa viscosidade na temperatura de operação, de forma a garantir altas taxas de transferência de massa.

Esse estudo reflete as condições de troca química relativas ao contato metal escória proporcionado pelo sistema de injeção de gás inerte; é de se esperar que as condições sejam alteradas pelo sopro de gás pela lança de topo.

### 3 CONCLUSÃO

Resultados experimentais determinados em modelo físico de um reator BOF, relativos à transferência de massa entre metal e escória tal como determinada pelo sistema de injeção de gás inerte permitem concluir que:

Espera-se um aumento considerável da taxa de transferência de massa com o aumento da energia de misturamento aportada aos líquidos;

Os valores de coeficiente aparente de transferência de massa estão dispostos em duas regiões distintas, de baixa intensidade e baixos valores de coeficiente de transferência de massa e de alta intensidade e de altos valores de coeficiente de transferência de massa;

Altos valores de transferência de massa são associados a altos valores de energia de mistura e baixos valores do adimensional de Capilaridade.

#### **Agradecimentos:**

Ao CNPq, à FAPEMIG, CAPES e Fundação Gorceix.

#### **REFERÊNCIAS**

- 1 Silva MA Avaliação da Utilização de Agentes Dessulfurantes a Base de Carbureto de Cálcio Contendo Sodalita em Substituição à Fluorita em Carro Torpedo. Tese [Dissertação de Mestrado] – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- 2 Silva, ALC, Mei, PR, Aços e Ligas Especiais, 2º Edição. São Paulo, Edgard Blucher, 2006. 664p. (p.249)
- 3 Bell HB. Sulphur Solubility in Slags and Slag-Metal Sulphur Partition. Canadian Metallurgical Quarterly, 1982;20(2):169-179.
- 4 Ghorai S, Roy GG, Roy SK. Physical Simulation of Impurity Removal through Submerged Liquid Slag Injection in Steel Melt. ISIJ Int., 2004;44(1):37–42.
- 5 Costa LT. Análise Integrada e Dinâmica dos Processos de Dessulfuração na Fabricação do Aço por Meio de Fluidodinâmica e Termodinâmica Computacional. Tese [Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas] – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral Universidade Federal de Minas Gerais; 2016.
- 6 Kim S, Fruehan RJ. Physical Modeling of Liquid/Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Ladles. Metallurgical Transactions B, 1987;18: 381-390.
- 7 Chou JM, Chuang MC, Yeh MH, Hwang WS, Liu SH, Tsai ST, Wang HS. Effects of Process Conditions on Mixing Between Molten Iron and Slag in Smelting Reduction Vessel via Water Model Study. Ironmaking and Steelmaking, 2003;30(3): 195-202.
- 8 Peixoto, JJM. Análise da turbulência e do comportamento metal-escória no interior de um reator RH e sua influência sobre a reação de dessulfuração do aço. Tese [Doutorado em Engenharia de Materiais] – REDEMAT, 2019.
- 9 Ghosh A. Degassing and Decarburization of Liquid Steel. Secondary steelmaking: principles and applications. Flórida: CRC Press LLC; 2001, p. 187-223.
- 10 R. J. Fruehan, Kim SH. Two Phase Mass Transfer in Gas Stirred Reactors. Foundry Processes. 1988. p. 293-302
- 11 Zhijun HAN and Lauri HOLAPPA. Characteristics of Iron Entrainment into Slag Due to Rising Gas Bubbles. ISIJ Int., 2003;43(11):1698–1704