

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Miguel Liska Bock

**ELABORAÇÃO DE MODELO DE DESSULFURAÇÃO DE AÇO EM FORNO
PANELA**

Belo Horizonte

2024

Miguel Liska Bock

**ELABORAÇÃO DE MODELO DE DESSULFURAÇÃO DE AÇO EM FORNO
PANELA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, com requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de Concentração: Metalurgia
Extrativa

Orientador: Profº Leandro Rocha Lemos

Belo Horizonte
2024

L769e	<p>Bock, Miguel Liska. Elaboração de modelo de dessulfuração de aço em forno panela [recurso eletrônico] / Miguel Liska Bock. – 2024. 1 recurso online (86 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Leandro Rocha Lemos.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica – Teses. 2. Metalurgia extrativa – Teses. 3. Fornos industriais – Teses. 4. Dessulfuração – Teses. 5. Aço – Teses. I. Lemos, Leandro Rocha. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p>
-------	---

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

ELABORAÇÃO DE MODELO PARA DESSULFURAÇÃO DE AÇO EM FORNO PANELA

MIGUEL LISKA BÖCK

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 23 de maio de 2024.

Por:

Documento assinado digitalmente
gov.br LEANDRO ROCHA LEMOS
Data: 10/10/2025 12:00:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leandro Rocha Lemos (UFMG)
Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br ANDRE LUIZ VASCONCELLOS DA COSTA E SILVA
Data: 29/10/2024 13:30:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva (EEIMVR-UFF)

Antonio Malynowskyj

Prof. Dr. Antonio Malynowskyj (USP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos àqueles que me apoiaram para a realização deste trabalho, em especial a:

Professor Leandro Rocha Lemos pela orientação e incentivo ao trabalho realizado.

Jorge Adam Cleto Cohn, Carlos Berlini Filho e Afrânio Marcio Costa pelo reconhecimento da relevância do tema e viabilização do apoio institucional ao projeto de pesquisa.

Wagner Santos Araujo da Assuncao, Bruno de Assis Mourão, Eric Novaes de Almeida e Carlos Vinicius Domingos de Carvalho pelo incentivo durante a execução do trabalho.

Professor André Costa e Silva e Professor Antonio Malynowskyj por toda a bibliografia disponibilizada e discussões relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Gilberson Mendonca Storck de Melo, Paulo Vinicius Vieira Toledo e Leandro Fernandes de Faria pela participação nas discussões e análises dos resultados.

Aos colegas de Aciaria pela parceria, em especial Sabrina Silva de Matos pelo incentivo.

Minha esposa Renata e minha filha Alice por tornarem minha vida mais feliz e ao Davi por acompanhar e vibrar pela conclusão deste trabalho de dentro da barriga da Rê.

Meus pais, Mario (em memória) e Ledi, pelo incentivo em buscar meus sonhos.

RESUMO

O enxofre é considerado uma impureza deletéria ao aço por reduzir a ductilidade à quente, exceto casos específicos, como em aços resulfurados. As especificações de teor máximo de enxofre apresentam valores cada vez menores, enquanto a oferta de insumos com baixo teor de enxofre é cada vez mais escassa. A aplicação de fundamentos científicos é um fator fundamental para o desenvolvimento do processo produtivo e obtenção de melhores resultados operacionais e, conseqüentemente, melhores resultados financeiros para a indústria siderúrgica. Neste trabalho será estudado o processo de dessulfuração de aço em FORNO PANELA sobre a ótica de aspectos termodinâmicos e cinéticos com o auxílio de software de termodinâmica computacional FactSage®. A partir de dados industriais experimentais de dois tipos de aços acalmados ao alumínio, um com silício na composição química e outro sem silício na composição química, serão avaliados diversos parâmetros com influência na evolução da dessulfuração durante o processamento de corridas no forno-panela. Foi possível simular o processo industrial utilizando relação entre potência de agitação e coeficiente efetivo de transferência de massa e foi definida uma taxa de entrada de oxigênio no sistema referente a reoxidação que ocorre no processo industrial. Os resultados da simulação demonstraram a importância dos teores de FeO e MnO da escória e de capacidade de sulfeto da escória para a eficiência do processo de dessulfuração.

Palavras-chave: dessulfuração de aço; termodinâmica computacional; forno panela.

ABSTRACT

Sulfur is considered a deleterious impurity to steel because it reduces the hot ductility, except in specific cases, such as in resulfurized steels. The maximum sulfur content specifications show increasingly smaller values, while the supply of raw materials with low sulfur content is increasingly scarce. The application of scientific fundamentals is a fundamental factor for the development of the productive process and obtaining better operational results and, consequently, better financial results for the steel industry. In this work, the steel desulphurization process in a LADLE FURNACE will be studied from the perspective of thermodynamic and kinetic aspects with the aid of computational thermodynamics software FactSage®. Based on experimental industrial data of two types of aluminum-killed steels, one with silicon in the chemical composition and the other without silicon in the chemical composition, several parameters with influence on the evolution of desulfurization during the processing of runs in the ladle furnace will be evaluated. It was possible to simulate the industrial process using the relationship between mixing power and effective mass transfer coefficient and it was necessary to apply an oxygen input rate to represent the actual reoxidation. The simulation results demonstrated the importance of the FeO and MnO contents of the slag and the slag sulfide capacity for the efficiency of the desulfurization process.

Keywords: steel desulphurization; computational thermodynamics; ladle furnace.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama Sankey do fluxo da distribuição do enxofre (SCHRAMA <i>et al</i> , 2017).....	13
Figura 3.1: Diagrama de fase Fe-S.....	18
Figura 3.2: Diagrama de fase Fe-S região rica em ferro.	18
Figura 3.3: Reação de troca eletroquímica entre enxofre no aço e oxigênio na escória. (HOLAPPA, 2014)	19
Figura 3.4: Diagrama enxofre e elementos dessulfurantes no ferro líquido a 1873K.....	20
Figura 3.5: Capacidade de sulfeto de algumas escórias a 1873K. (GHOSH, 2001).....	23
Figura 3.6: Diagrama atividade vs. composição para sistema CaO-Al ₂ O ₃ a 1773K e 1873K. (GHOSH, 2001)	24
Figura 3.7: Diagrama atividade vs. composição para sistema CaO-SiO ₂ a 1873K. (GHOSH, 2001) ...	25
Figura 3.8: Grau de dessulfuração para diferentes partições de enxofre como função do peso específico de escória. (GHOSH, 2001)	27
Figura 3.9: Partição de enxofre no equilíbrio entre ferro líquido e Al dissolvido e escórias CaO-Al ₂ O ₃ . (GHOSH, 2001).....	28
Figura 3.10: Representação dos fluxos de transferência de massa na interface metal/escória. ROY <i>et al</i> , (2013).	29
Figura 3.11: Emulsificação de escória em panelas de aço agitadas por gás inerte. GHOSH (2001). ..	34
Figura 3.12: Efeito da vazão de gás na constante cinética para a reação de dessulfuração. (ASAI, MUCHI, & KAWACHI, 1988).....	36
Figura 3.13: Exemplo de %S ao longo do tempo para diferentes valor de k. (PRETORIUS & OLTMANN)	37
Figura 3.14. Representação esquemática dos conceitos de a) modelo de reação de interface e b) modelo de equilíbrio de reação. VAN ENDE <i>et al</i> (2011).	41
Figura 3.15. As três operações unitárias básicas para modelamento de processo termoquímico. HACK (2021).	45
Figura 4.1. Representação do processo da planta siderúrgica em que os ensaios foram realizados. .	49
Figura 4.2. Exemplo de imagem do sistema AMEPA detectando escória durante o vazamento.	50
Figura 4.3. Parte de uma aba de uma planilha Excel para entrada das condições iniciais e dos parâmetros de processo de cada intervalo de tempo.	53
Figura 4.4. Fluxograma das etapas do programa para simulação cinética	54
Figura 4.5. Planilha Excel com os resultados dos cálculos de equilíbrio.	56
Figura 4.6. Evolução dos teores dos elementos em solução no aço experimental e modelo	57

Figura 4.7. Evolução dos teores dos compostos na escória experimental e modelo	58
Figura 4.8. Evolução temperatura aço experimental e modelo.	58
Figura 5.1. Relação entre vazão de gás e energia de agitação para o processo estudado.	62
Figura 5.2. Relação entre vazão de gás e termo $k_m A$	63
Figura 5.3 Comparativo evolução %Si corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio	64
Figura 5.4 Comparativo evolução %Al corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio	64
Figura 5.5 Comparativo evolução %Si corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio	65
Figura 5.6 Comparativo evolução %Fe e %MnO corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio	65
Figura 5.7 Evolução temperatura aço e escória corrida AK1	66
Figura 5.8 Evolução temperatura aço e escória corrida AK2	66
Figura 5.9 Evolução temperatura aço e escória corrida ASK1	66
Figura 5.10 Evolução temperatura aço e escória corrida ASK2	66
Figura 5.11 Evolução teor de Al corrida AK1	68
Figura 5.12 Evolução teor de O corrida AK1	68
Figura 5.13 Evolução teor de Al corrida AK2	68
Figura 5.14 Evolução teor de O corrida AK2	68
Figura 5.15 Evolução teor de Al corrida ASK1.....	69
Figura 5.16 Evolução teor de O corrida ASK1	69
Figura 5.17 Evolução teor de Al corrida ASK2.....	69
Figura 5.18. Evolução teor de O corrida ASK2	69
Figura 5.19. Comparativo oxigênio interface ao final do tratamento	69
Figura 5.20 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida AK1	70
Figura 5.21 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida AK2.....	70
Figura 5.22 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida ASK1	71
Figura 5.23 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida ASK2	71
Figura 5.24. Evolução composição química aço corrida AK1	72
Figura 5.25. Evolução composição química aço corrida AK2.....	72

Figura 5.26. Evolução composição química aço corrida ASK1	73
Figura 5.27. Evolução composição química aço corrida ASK2	73
Figura 5.28. Evolução composição química escória AK1	74
Figura 5.29. Evolução composição química escória AK2	74
Figura 5.30. Evolução composição química escória AK2	74
Figura 5.31. Evolução composição química escória AK2	74
Figura 5.32. Evolução teor de S corrida AK1	76
Figura 5.33. Evolução teor de S escória corrida AK1	76
Figura 5.34. Evolução teor de S corrida AK2	76
Figura 5.35. Evolução teor de S escória corrida AK2	76
Figura 5.36 Evolução teor de S corrida ASK1	77
Figura 5.37. Evolução teor de S escória corrida ASK1	77
Figura 5.38. Evolução teor de S corrida ASK2	77
Figura 5.39. Evolução teor de S escória corrida ASK2.....	77
Figura 5.40. Capacidade de Sulfeto (C_s) calculada no FactSage® para escória do modelo e experimental.....	79
Figura 5.41. Partição de Enxofre (L_s) calculada para escória do modelo e experimental	80
Figura 5.42. Fração líquida escória simulado pelo modelo ao final do tratamento	81

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Reações de dessulfuração, constantes de equilíbrio e produto de solubilidade (HOLAPPA, 2014)	20
Tabela III.2. Atividades do oxigênio e do enxofre no aço (LANGE, 1988)	27
Tabela III.3. Condições iniciais utilizadas na simulação	47
Tabela IV.1. Composição química dos tipos de aços do estudo: Acalmado ao alumínio (AK) e acalmado ao alumínio e silício (AKS)	51
Tabela IV.2. Relação de Amostragem	52
Tabela V.1. Relação de Dados Experimentais das Corridas	60
Tabela V.2. Relação de Dados Experimentais das Corridas. Dados em %, exceto O (ppm)	61
Tabela V.3. Relação de Dados Experimentais das Corridas. Dados em %.	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Dessulfuração por precipitação de sulfeto	19
3.2. Dessulfuração por troca eletroquímica com a escória	21
3.2.1. Efeito do potencial de oxigênio	27
3.2.2. Efeito do silício em aços acalmados ao alumínio	29
3.2.3. Consideração sobre obtenção do estado de equilíbrio em sistema metal-escória de refino secundário	31
3.3. Cinética de dessulfuração:	32
3.3.1. Correlação entre constante cinética (k) e vazão de gás	35
3.3.2. Evolução do teor de enxofre ao longo do tempo	37
3.3.3. Importância do estado do agente dessulfurante	38
3.4. Aspectos Gerais da Dessulfuração.....	38
3.5. Termodinâmica Computacional	40
3.5.1. Resultados obtidos com modelos de termodinâmica computacional.....	45
4. METODOLOGIA.....	49
4.1. Procedimento Experimental.....	51
4.2. Análise termodinâmica e cinética	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Dados experimentais.....	60
5.2. Obtenção valor de $k_m A$	62
5.3. Entrada de oxigênio.....	63
5.4. Temperatura.....	65
5.5. Evolução teor alumínio e oxigênio dissolvido	67
5.6. FeO e MnO escória	70

5.7.	Evolução composição química	72
5.8.	Evolução teor de enxofre.....	75
5.9.	Capacidade de sulfeto.....	78
5.10.	Partição de enxofre	79
5.11.	Fração líquida escória	80
6.	CONCLUSÕES.....	82
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	83
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

O enxofre é considerado uma impureza deletéria ao aço por reduzir a ductilidade à quente, exceto casos específicos, como em aços resulfurados. Décadas atrás, o teor máximo de enxofre aceitável era 0,04% para aços comuns produzidos via lingotamento convencional. Atualmente, na rota de lingotamento contínuo de aços longos comuns, é 0,02%. Em aços planos especiais, é comum encontrar especificação máxima de enxofre de 0,005% e há demanda para aços ultra-baixo enxofre com teor máximo aceitável de 0,001% (GHOSH, 2001).

Na atualidade, praticamente dois terços da produção mundial de aço é realizada empregando a rota integrada alto-forno (ALTO-FORNO) e conversor a oxigênio (LD/BOF). Neste processo, o redutor do minério de ferro ALTO-FORNO é o coque ou o carvão mineral ou vegetal. Para ter uma visão geral das entradas e saídas de enxofre através da rota integrada ALTO-FORNO-LD/BOF, um balanço do fluxo de enxofre durante a produção de aço comum com teor máximo de enxofre 0,01% foi realizado na usina Tata Steel IJmuiden (SCHRAMA *et al*, 2017). A figura 1.1 apresenta um diagrama Sankey, onde setas horizontais indicam o fluxo contínuo do enxofre na sequência do processo, retângulos indicam etapa do processo e setas inclinadas indicam fluxo de enxofre segregado do processo.

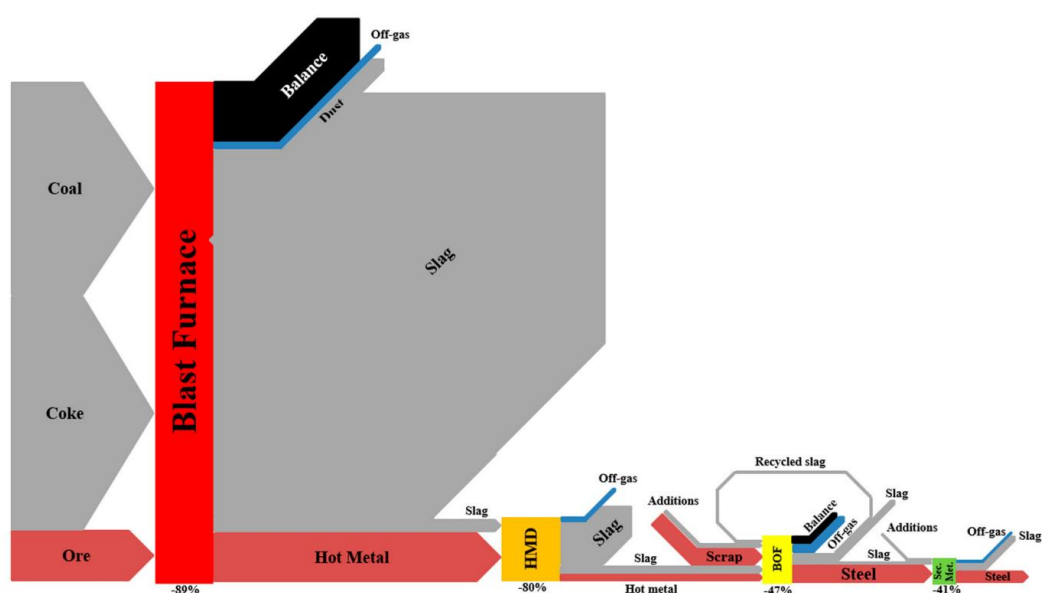


Figura 1.1: Diagrama Sankey do fluxo da distribuição do enxofre (SCHRAMA *et al*, 2017)

A figura 1.1 mostra que as entradas principais de enxofre no ALTO-FORNO são coque e carvão mineral, este no caso injetado pelas ventaneiras do ALTO-FORNO. Minério de ferro pouco contribui com a entrada de enxofre no ALTO-FORNO. A figura também mostra a enorme capacidade de dessulfuração do ALTO-FORNO. Próximo de 90% da entrada de enxofre é removida pela escória de ALTO-FORNO do fluxo de metal líquido ainda nesse reator. Esta condição típica ocasiona teor de enxofre do ferro-gusa líquido entre 0,03%-0,05%, tornando ainda indispensável a remoção do enxofre nas etapas posteriores do processo de produção (SCHRAMA *et al*, 2017).

Neste exemplo, mais de 40% da entrada de enxofre é originada de carvão mineral. A razão é que na usina Tata Steel IJmuiden quase metade da entrada de carbono no ALTO-FORNO é oriunda da injeção de carvão pulverizado (PCI). Na maioria dos ALTO-FORNOS a entrada de carvão mineral é menor proporcionalmente em relação a entrada de coque. Como carvão mineral contém teor de enxofre maior que o coque, a entrada total de enxofre para o ALTO-FORNO, no caso do exemplo, é maior que comparado a outros ALTO-FORNOS que operam com menor proporção de injeção de carvão pulverizado (SCHRAMA *et al*, 2017).

A dessulfuração do metal líquido pode ser realizada em diferentes etapas ao longo do processo de produção do aço em uma usina integrada. Na maioria das usinas integradas, o ferro-gusa líquido é direcionado a estações de dessulfuração. Dependendo dos requisitos de processo e de produto, o teor de enxofre do ferro-gusa líquido obtido após a dessulfuração é da ordem de 0,01-0,03%, com possibilidade de até mesmo alcançar 0,005% (HOLAPPA, 2014).

A etapa de refino primário por sopro de oxigênio (LD/BOF), que transforma o ferro-gusa líquido em aço bruto, não é capaz de reduzir significativamente o teor de enxofre, devido as condições termodinâmicas serem bastante desfavoráveis (altos níveis de oxidação) para a dessulfuração. Adicionalmente, existe a possibilidade de pick-up de enxofre durante esta etapa devido a contaminação por enxofre da sucata e/ou insumos utilizados (fundentes, refrigerantes ou carburantes).

Em casos especiais, em que é necessária dessulfuração adicional à obtida nas etapas citadas anteriormente, é realizada dessulfuração de aço durante a etapa de refino secundário, ou refino de panela, etapa compreendida entre o início de vazamento do aço do equipamento de refino primário (LD/BOF ou Forno Elétrico a Arco – FEA) e a

liberação da panela para o lingotamento, que é responsável pela desoxidação, ajuste fino de composição química e de temperatura, e que dispõe de tempo limitado de tratamento em virtude dos requisitos de sequenciamento das máquinas de lingotamento contínuo.

Portanto, a demanda de incrementar o processo de dessulfuração vem basicamente por duas razões: oferta escassa de carvões coqueificáveis de baixo enxofre, levando a um aporte maior de enxofre ao ALTO-FORNO, e crescente demanda por menores teores de enxofre nos produtos de aço.

A usina siderúrgica integrada Gerdau Ouro Branco, com capacidade de produção de aço de até 4,5Mt/ano, dispõe dos seguintes equipamentos para dessulfuração de gusa líquido: uma estação Kanbara Reactor (KR) e duas estações de dessulfuração via lança de injeção de finos em panela pelicano. Para dessulfuração de aço, essa dispõe de dois Forno Panela (FORNO PANELA).

É bem conhecido que remoção de enxofre do ferro-gusa líquido é mais eficiente, em termos de processo e economicamente, do que após conversão em aço (COSTA, 2016). Porém, em situações de indisponibilidade de equipamentos de dessulfuração de ferro-gusa líquido, em determinadas condições específicas de operação da rota integrada ALTO-FORNO-LD/BOF e em situações de produção de tipos de aços com especificação restrita de enxofre, é empregada dessulfuração de aço de maneira substituta ou complementar à etapa de dessulfuração de ferro gusa-líquido.

A aplicação de fundamentos científicos é um fator fundamental para o desenvolvimento do processo produtivo e obtenção de melhores resultados operacionais e, conseqüentemente, melhores resultados financeiros para a indústria siderúrgica. Neste trabalho será estudado o processo de dessulfuração de aço em FORNO PANELA sobre a ótica de aspectos termodinâmicos, cinéticos e operacionais para otimização de tempo e utilização de insumos.

2. OBJETIVOS

Elaborar um modelo termodinâmico e cinético para o processo de remoção de enxofre ao longo do tempo durante o tratamento do aço em Forno Panela com o auxílio de software de termodinâmica computacional FactSage®, a partir de dados industriais para dois tipos de aços: médio carbono acalmados ao alumínio, um com restrição a silício e outro com adição de silício na composição química.

Avaliar o processo sob diversos aspectos com os resultados do software FactSage®, entre eles:

- a) evolução do teor de oxigênio do aço ao longo do tempo, observando a diferença de concentração entre o volume total da fase e a concentração da interface metal/escória (local onde ocorre a reação e se supõe em equilíbrio termodinâmico);
- b) evolução do teor de enxofre do aço e da escória ao longo do tempo, observando a diferença de concentração entre o meio da fase e a concentração da interface metal/escória (local onde ocorre a reação e se supõe em equilíbrio termodinâmico);
- c) cálculos da capacidade de sulfeto (C_s), partição de enxofre (L_s) e fração líquida das escórias.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em temperaturas de fabricação do aço, o enxofre é estável como gás, encontrado na forma S_2 . A dissolução do enxofre no aço líquido pode ser representada equação (3.1):

$$1/2 S_{2(g)} = \underline{S} \quad (3.1)$$

A partir da reação acima estabelece-se a equação (3.2):

$$K = \frac{[h_s]}{p_{S_2}^{1/2}} \quad (3.2)$$

Onde K é a constante de equilíbrio da reação, p_{S_2} é a pressão parcial do enxofre na fase gasosa na atmosfera, e h_s é a atividade do enxofre dissolvido no aço em relação ao estado 1% em peso.

O valor de K da reação é conforme a equação (3.3) (GHOSH, 2001):

$$\log K = \frac{6535}{T} - 0,964 \quad (3.3)$$

Por esta equação, o valor de K a 1600°C é de 335.

O enxofre tem elevada solubilidade no ferro líquido e pouca solubilidade no ferro sólido, como mostra o diagrama Fe-S na figura 3.1.

Segundo LANGE (1988), a reação de dessulfuração no aço pode ocorrer através de dois mecanismos:

- 1) Reação entre \underline{S} e um elemento dessulfurante também dissolvido no aço, precipitação de sulfeto na fase metal e posterior remoção do aço
- 2) Reação de interface com outra fase líquida (por ex. escória líquida) ou sólida (por ex. cal) e transferência do enxofre do metal para a escória por reação de troca eletroquímica na qual o enxofre troca dois elétrons com o oxigênio, trazendo um íon oxigênio da escória para o metal como oxigênio atômico; o íon oxigênio na escória atua como um doador de elétrons, como representada na figura 3-3.

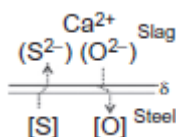


Figura 3.3: Reação de troca eletroquímica entre enxofre no aço e oxigênio na escória. (HOLAPPA, 2014)

O segundo mecanismo, de troca eletroquímica com a escória, é o que prevalece na prática industrial atualmente.

3.1. Dessulfuração por precipitação de sulfeto

Uma das formas de promover a redução do enxofre do aço é através da precipitação de sulfeto e sua posterior remoção do aço. De acordo com HOLAPPA (2014), os elementos particularmente possíveis de serem usados no aço com este objetivo são Ca, Ce e La.

O magnésio é um forte formador de sulfeto, porém, sua alta pressão de vapor em temperaturas de produção de aço inviabiliza seu uso como agente dessulfurante, de forma similar ao cálcio.

Ele é, entretanto, possível de ser usado para dessulfuração de ferro-gusa líquido, que é realizado a 1300-1350°C. Ti, Zr e Mn são formadores de sulfeto muito fracos.

As principais reações de dessulfuração pelo mecanismo de precipitação de sulfeto, suas constantes de equilíbrio e produto de solubilidade são apresentadas na tabela III.1 e na figura 3.4.

Tabela III.1. Reações de dessulfuração, constantes de equilíbrio e produto de solubilidade (HOLAPPA, 2014)

Desulfurization Reaction	Equilibrium Constant	$\log_{10} K$	Sol. Prod. 1873 K
$[\text{Mn}] + [\text{S}] = (\text{MnS})$	$K_{\text{Mn-S}} = \frac{a_{\text{MnS}}}{a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{S}}}$	$\log K_{\text{Mn-S}} = \frac{9433}{T} - 5.19$	1.42
$[\text{Ca}] + [\text{S}] = (\text{CaS})$	$K_{\text{Ca-S}} = \frac{a_{\text{CaS}}}{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{S}}}$	$\log K_{\text{Ca-S}} = \frac{19,980}{T} - 5.90$	$\frac{1.7 \times 10^{-5}}{1.2 \times 10^{-9}}$
$[\text{Ce}] + [\text{S}] = (\text{CeS})$	$K_{\text{Ce-S}} = \frac{a_{\text{CeS}}}{a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}}}$	$\log K_{\text{Ce-S}} = \frac{20,600}{T} - 6.39$	2.5×10^{-5}
$[\text{Mg}] + [\text{S}] = (\text{MgS})$	$K_{\text{Mg-S}} = \frac{a_{\text{MgS}}}{a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{S}}}$	$\log K_{\text{Mg-S}} = \frac{17,026}{T} - 5.16$	$\frac{9.0 \times 10^{-4}}{1.2 \times 10^{-4}}$
$[\text{La}] + [\text{S}] = (\text{LaS})$	$K_{\text{La-S}} = \frac{a_{\text{LaS}}}{a_{\text{La}} \cdot a_{\text{S}}}$	$\log K_{\text{La-S}} = \frac{26,000}{T} - 8.98$	$\frac{1.3 \times 10^{-5}}{7.4 \times 10^{-7}}$
$[\text{Ti}] + [\text{S}] = (\text{TiS})$	$K_{\text{Ti-S}} = \frac{a_{\text{TiS}}}{a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{S}}}$	$\log K_{\text{Ti-S}} = \frac{8000}{T} - 4.02$	0.56
$3[\text{Zr}] + 4[\text{S}] = (\text{Zr}_3\text{S}_4)$	$K_{\text{Zr-S}} = \frac{a_{\text{Zr}_3\text{S}_4}}{a_{\text{Zr}}^3 \cdot a_{\text{S}}^4}$	$\log K_{\text{Zr-S}} = \frac{44,000}{T} - 19.5$	1.02×10^{-4}

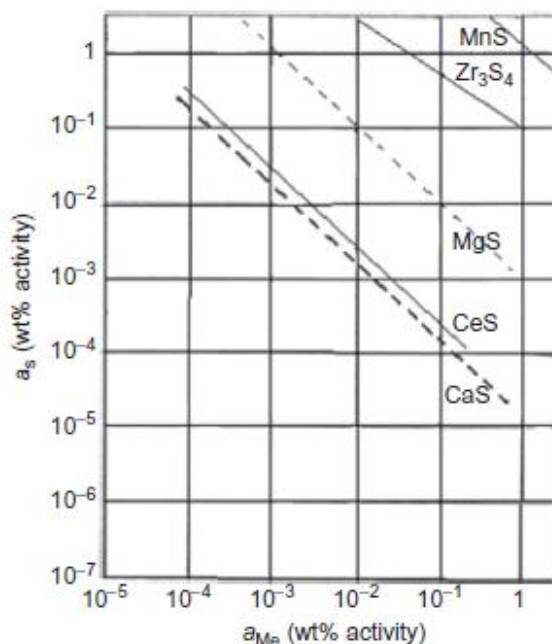


Figura 3.4: Diagrama enxofre e elementos dessulfurantes no ferro líquido a 1873K. (HOLAPPA, 2014)

O manganês é muito importante como um elemento de liga básico no aço (teor típico entre 0,5-1,5%Mn) por aumentar os limites de resistência e escoamento. A existência de S no aço favorece a formação de sulfetos de Mn, na forma de MnS, que são fases altamente deformáveis durante as etapas de conformação mecânica a quente, gerando a possibilidade de defeitos e trincas longitudinais no material. A precipitação do MnS é bastante favorecida nas fases de lingotamento e solidificação, ou seja, na área pastosa (“mushy zone”), onde as condições termodinâmicas favorecem esta nucleação heterogênea no líquido remanescente (diminuição de temperatura e aumento de concentração de solutos). Para mitigar esta formação de MnS, outros elementos como Ca, Zr e Ce são capazes de formar sulfetos indeformáveis, e precipitáveis em temperaturas mais elevadas que o sulfeto de Mn. No passado, em função dos elevados teores de S nos aços, o Mn era considerado um mitigador da formação do sulfeto de Fe, FeS, que é nitidamente bem mais crítico que o MnS.

3.2. Dessulfuração por troca eletroquímica com a escória

De acordo com HOLAPPA (2014), o principal mecanismo de remoção do enxofre do aço é através da reação de troca eletroquímica com a escória, representada abaixo na forma iônica geral da reação de dessulfuração, pela equação (3.4). Enxofre elementar é reduzido para S^{2-} e se desloca para escória. Na escória, o íon S^{2-} pode substituir íons de oxigênio livre (O^{2-}).

A dessulfuração pode ser entendida como uma reação de troca eletroquímica, onde o enxofre recebe dois elétrons e se torna um ânion sulfeto. Os elétrons são obtidos dos íons oxigênio “livres” na escória; átomos de oxigênio são gerados e transferidos para o aço como oxigênio dissolvido que pode reagir com um desoxidante, por exemplo o Al (GHOSH, 2001).



$$K = \frac{(a_{S^{2-}})[h_O]}{[h_S](a_{O^{2-}})} \quad (3.5)$$

$$K(a_{O^{2-}}) = \frac{(a_{S^{2-}})[h_O]}{[h_S]} \quad (3.6)$$

A transferência de enxofre para a escória é promovida pela atividade dos íons de oxigênio livre na escória e suprimida pela atividade do oxigênio dissolvido no aço. A necessidade de baixa atividade do oxigênio dissolvido é o motivo pelo qual os processos de refino primário do aço não são adequados para dessulfuração.

Por ser uma reação que ocorre em temperaturas de fabricação do aço líquido, próximo a 1600°C, pode-se considerar que na interface o estado de equilíbrio da reação é atingido instantaneamente (GHOSH, 2001).

Se $a_{O^{2-}}$ for substituída por percentual em peso de enxofre na escória (W_s), então é possível usar um valor modificado de K (consideraremos K'). Então,

$$K'(a_{O^{2-}}) = \frac{(W_s)[h_O]}{[h_S]} = C'_S \quad (3.7)$$

Onde C'_S é conhecido como capacidade de sulfeto modificada.

A capacidade de sulfeto da escória (C_S), que foi definida originalmente por FINCHAM & RICHARDSON (1954) como a habilidade da escória de absorver enxofre a partir de um equilíbrio com um gás, é definida pela equação (3.8)

$$C_S = (\%S)(p_{O_2}/p_{S_2})^{1/2} \quad (3.8)$$

Onde (%S) é o percentual de enxofre em peso na escória em equilíbrio com um gás que tem pressão parcial de oxigênio e enxofre como p_{O_2} e p_{S_2} , diferentemente do C'_S que está relacionado ao equilíbrio metal-escória. Sua utilidade vem do fato que C_S é uma propriedade da escória, e em uma temperatura fixa é determinado somente pela composição da escória. Quando maior o valor de C_S , maior a habilidade dessulfurante da escória (GHOSH, 2001). Por C_S ser um valor entre 0,0001 e 0,1, é comum transformar este número em escala logarítmica e depois inverter o sinal negativo do valor para positivo.

A figura 3.5 mostra valores de C_S para alguns sistemas típicos de escória de interesse em metalurgia secundária. A superioridade de escórias CaO-CaF₂ é óbvia. A

capacidade de sulfeto aumenta com o aumento da basicidade. Isto é uma tendência geral, resultado de mudanças na estrutura da escória, a quebra de rede e geração de mais ions O^{2-} livres, os quais são necessários para reter o enxofre (GHOSH, 2001).

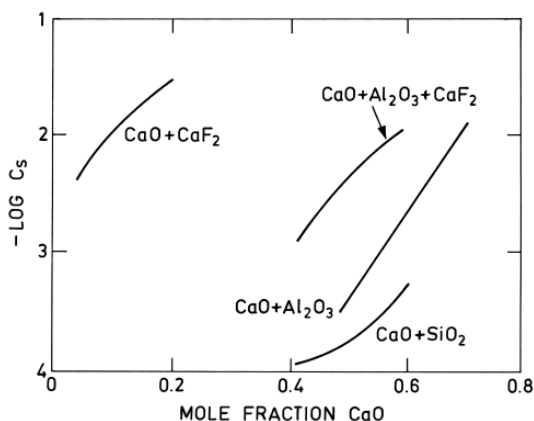


Figura 3.5: Capacidade de sulfeto de algumas escórias a 1873K. (GHOSH, 2001)

C'_s e C_s estão relacionados entre si através da relação (3.9) (GHOSH, 2001).

$$\log C_s = \log C'_s + \frac{936}{T} - 1,375 \quad (3.9)$$

Que pode ser representada por $C'_s = k.C_s$. Em temperaturas de produção do aço, pode-se considerar o valor de k aproximadamente 8.

Caso o CaO na escória seja o dessulfurante predominante:



$$\log K = -\frac{5304}{T} + 1,191 \quad (3.11)$$

$$K = \frac{(a_{cas})[h_o]}{[h_s](a_{cao})} \quad (3.12)$$

$$mK(a_{cao}) = \frac{(\%S)[h_o]}{[h_s]} = C'_s \quad (3.13)$$

Onde m é uma constante oriunda da transformação de a_{CaS} em %CaS. Combinando as equações (3.9), (3.12) e (3.13) temos:

$$\log C_S = \log m + \log(a_{CaO}) - \frac{4204}{T} - 0,184 \quad (3.14)$$

Portanto, a atividade do CaO é fundamental para determinar a capacidade de sulfeto da escória. A atividade do CaO pode ser vista nas figuras 3.6 e 3.7. Com 50% de peso em CaO, $a_{CaO}=0,33$ no sistema CaO-Al₂O₃, e apenas 0,01 no sistema CaO-SiO₂. Generalizando, para um mesmo teor de CaO, a_{CaO} é 10 a 20 vezes maior no sistema CaO-Al₂O₃ do que no sistema CaO-SiO₂ nas faixas de temperatura de interesse (GHOSH, 2001). Desta forma, CaO-Al₂O₃ é muito superior a CaO-SiO₂ para dessulfuração. Isto é refletido nos valores de C_S da figura 3.5.

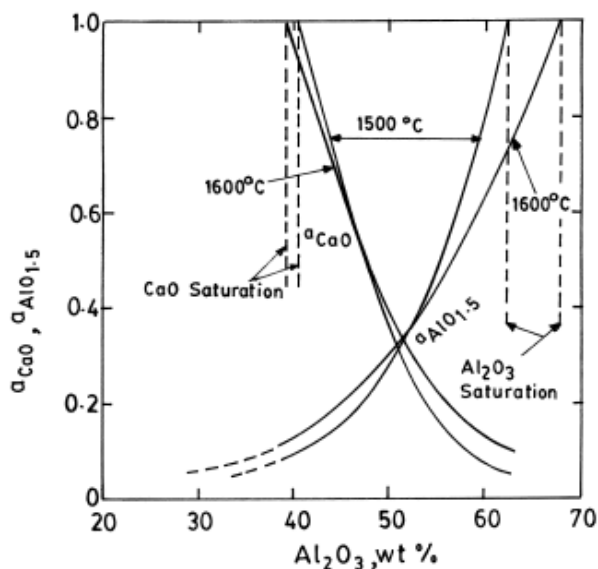


Figura 3.6: Diagrama atividade vs. composição para sistema CaO-Al₂O₃ a 1773K e 1873K. (GHOSH, 2001)

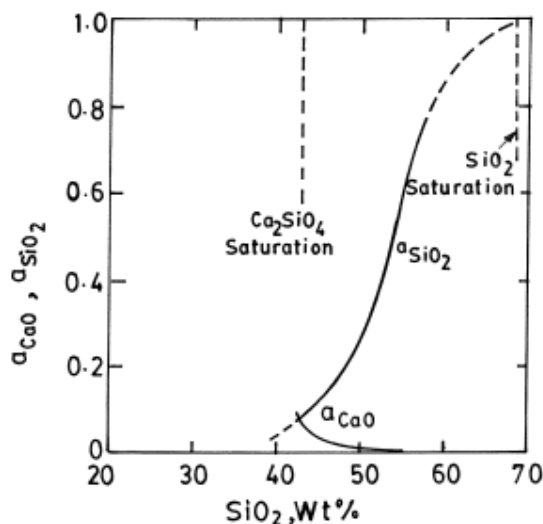


Figura 3.7: Diagrama atividade vs. composição para sistema CaO-SiO₂ a 1873K. (GHOSH, 2001)

Para determinar valores de C_S ou C'_S , o uso do diagrama da figura 3.5 não é muito conveniente. Desta forma, tentativas foram feitas para representar analiticamente C_S como função da composição da escória. As relações mais utilizadas são aquelas baseadas no conceito de basicidade ótica, inicialmente introduzido por DUFFY *et al.* (1978), que é a medida do poder de doação de elétrons dos cátions para o oxigênio presente na escória, obtida por medidas experimentais em meios transparentes, como vidros e soluções aquosas empregando um tipo de íon sonda que reproduz mudança na frequência de sua banda espectral ultra-violeta.

Desenvolvimentos posteriores foram realizados por FARAL & GAYE (1984), SOSINSKY & SOMMERVILLE (1986) e TSAO & KATAYAMA (1986). YOUNG (1992) fez uma revisão abrangente e expandiu o campo de validação experimental da relação da basicidade ótica (Λ) com a capacidade de sulfeto para escórias comuns em siderurgia (equações 3.16 e 3.17).

$$\log C_S = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223SiO_2 - 0,02275Al_2O_3 ; \Lambda < 0,8 \quad (3.16)$$

$$C_S = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7917\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144FeO ; \Lambda \geq 0,8 \quad (3.17)$$

Outro parâmetro de interesse é a partição de enxofre no equilíbrio entre o metal e a escória (L_S), onde $L_S = (\%S)/[\%S]$. A partir da equação (3.7), se $[h_S]$ é considerado $[\%S]$, então no equilíbrio do enxofre entre metal e escória:

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{C'_S}{[h_O]} \quad (3.18)$$

A importância do L_S pode ser demonstrada a seguir.

O balanço de enxofre num sistema aço e escória é

$$1000[\%S]_i + M_{Sl}(\%S)_i = 1000[\%S] + M_{Sl}(\%S) \quad (3.19)$$

Onde M_{Sl} = peso de escória em kg/t de aço, o subscrito i indica valores iniciais, $[\%S]$ teor de enxofre no metal e $(\%S)$ teor de enxofre na escória. Assumindo que o $(\%S)_i = 0$ e combinando com a equação (3.18) que define L_S podemos encontrar que o grau de dessulfuração (R) é

$$R = \left\{ \frac{L_S \cdot M_{Sl}}{1000 + L_S \cdot M_{Sl}} \right\} \quad (3.20)$$

A figura 3.8 mostra valores do grau de dessulfuração em função da quantidade de escória e da partição de enxofre calculados baseados na equação 3.20. Ela mostra a necessidade de alto L_S para atingir valores altos de grau de dessulfuração (GHOSH, 2001).

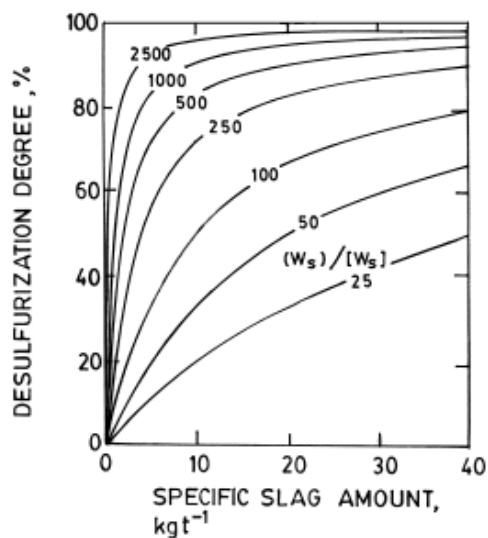


Figura 3.8: Grau de dessulfuração para diferentes partições de enxofre como função do peso específico de escória. (GHOSH, 2001)

3.2.1. Efeito do potencial de oxigênio

De acordo com LANGE (1988), a reação (3.21) somente pode acontecer satisfatoriamente em baixos nível de atividade de oxigênio no aço.



$$K = \frac{a_{\underline{O}} \cdot a_{CaS}}{a_{\underline{S}} \cdot a_{CaO}} = \begin{cases} 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ a } 1800K \\ 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ a } 1900K \end{cases} \quad (3.22)$$

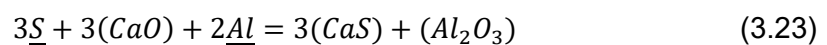
A partir da equação (3.22) é obtida a tabela 3.2 (LANGE, 1988):

Tabela III.2. Atividades do oxigênio e do enxofre no aço (LANGE, 1988)

\underline{O} ppm	$a_{CaO}=1 ; a_{CaS}=1$		$a_{CaO}=1 ; a_{CaS}=0,1$	
	\underline{S} ppm 1800K	\underline{S} ppm 1900K	\underline{S} ppm 1800K	\underline{S} ppm 1900K
100	4600	3300	460	330
50	2300	1600	231	160
10	460	330	46	33
5	231	160	23	16

Esta tabela mostra claramente que baixos níveis de enxofre somente são possíveis em baixos níveis de oxigênio.

A atividade do oxigênio (h_O) no aço líquido é normalmente determinada pela presença de um desoxidante, normalmente alumínio dissolvido (GHOSH, 2001). Pode-se também relacionar com o teor de FeO na escória. Entretanto, tem sido considerado mais apropriado relacionar com o alumínio dissolvido, conforme equação (3.23)



A Figura 3.9 mostra L_S como função do teor de CaO da escória e o teor de alumínio do metal para um sistema com escória CaO-Al₂O₃.

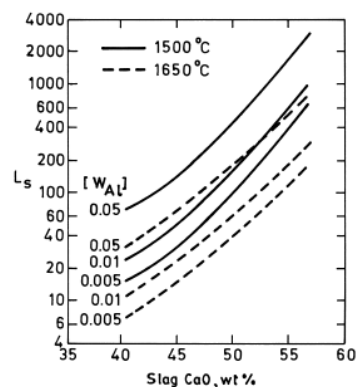


Figura 3.9: Partição de enxofre no equilíbrio entre ferro líquido e Al dissolvido e escórias CaO-Al₂O₃. (GHOSH, 2001)

Para boa dessulfuração, as atividades da cal e do alumínio devem ser altas, as do CaS e alumina devem ser baixas. Quase todos estes pré-requisitos podem ser atendidos se há uma escória líquida saturada em cal e com um baixo potencial de oxigênio.

A basicidade alta e a alta atividade da cal são facilmente atenuadas pela formação de sílica, por exemplo, da desoxidação com silício ou a partir de um revestimento refratário ácido da panela. O potencial de oxigênio é facilmente aumentado pela atmosfera, escória passante, aço oxidado aderindo ao revestimento da panela na corrida anterior, produtos de desoxidação pouco estáveis ou do refratário.

3.2.2. Efeito do silício em aços acalmados ao alumínio

De acordo com a equação 3.23, a reação de dessulfuração é favorecida com o aumento da atividade do CaO na escória ou com teor maior de alumínio no aço líquido. Pelo lado dos produtos, a redução da atividade da alumina ou do CaS também favorecem a reação de dessulfuração.

Em situações industriais, a composição da escória contém outros óxidos, e o alumínio dissolvido no aço pode participar simultaneamente das reações de redução de óxidos instáveis presentes da escória (por exemplo SiO_2 , FeO e MnO), gerando fluxo de transferência de massa destes elementos e do oxigênio, conforme demonstrado na figura 3.10, ocasionando redução do teor de alumínio e aumentando o potencial de oxigênio na interface metal-escória e inibindo a reação de dessulfuração.

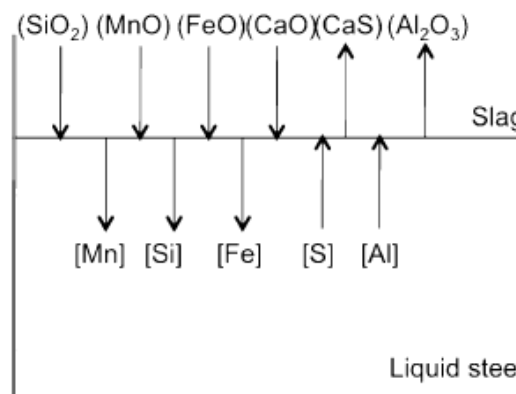


Figura 3.10: Representação dos fluxos de transferência de massa na interface metal/escória. ROY *et al*, (2013).

ROY *et al* (2013) estudou como a presença de silício no aço líquido pode favorecer a dessulfuração de um aço acalmado ao alumínio. A hipótese testada foi a de que o silício no aço inibe a reação de redução da sílica contida na escória inicial, evitando consumo de alumínio por esta reação e mantendo mais baixo o potencial de oxigênio na interface metal-escória. O motivo desta reação ser inibida é relacionada ao fato que com a presença de teores maiores de Si no aço, por exemplo, de 0,20% em comparação a 0,00%, o estado inicial é mais próximo do estado de equilíbrio termodinâmico entre $\underline{\text{Si}} - (\text{SiO}_2)$ da interface metal-escória, evitando a redução da sílica da escória e consequente incorporação de Si no metal. Adicionalmente, o silício também participa da reação de

redução dos óxidos FeO e MnO, evitando, da mesma forma, o consumo de alumínio por esta reação e mantendo mais baixo o potencial de oxigênio na interface metal-escória.

Para as simulações, a composição inicial de escória utilizada foi 50% de CaO; 33% de Al₂O₃; 8%SiO₂; 8% MgO; diluído por 0 ou 8% de (FeO+MnO). A composição inicial do aço foi 0,05% Al; 0,01%S; 0,25% de Mn; Si variável. Temperatura considerada foi de 1873K (1600°C) e relação peso de escória sobre peço de aço de 0,012 (12kg/t).

Via balanço de massa das reações, foi observado que a quantidade de alumínio consumida ou produzida pela reação Si-SiO₂ é significativamente maior comparada ao consumo de alumínio durante a dessulfuração. O número de moles de CaO, SiO₂ e Al₂O₃ na escória são maiores comparados ao número de moles de alumínio no metal. Como resultado, durante a reação, as mudanças na concentração de SiO₂ e Al₂O₃ na escória são menores comparadas com a mudança do teor de alumínio no aço. Este efeito é a origem da quase constância do teor de alumínio na interface mesmo quando o teor de alumínio do volume total do metal muda significativamente ao longo da reação, conforme demonstrado na figura 3.11. Em relação a dessulfuração, foi observado menores teores de enxofre ao longo da reação com teores crescentes de silício no aço. Esse efeito é maior quando o silício inicial aumenta do teor de 0,00% para 0,20%.

Na figura 3.11, o tempo não é exibido explicitamente, no entanto, o tempo de reação é indicado em formato adimensional como o número de circulações completas do aço líquido na interface metal-escória.

$$n = t_{reação}(k_{aço}A\rho_{aço}/W_{aço}) \quad (3.23)$$

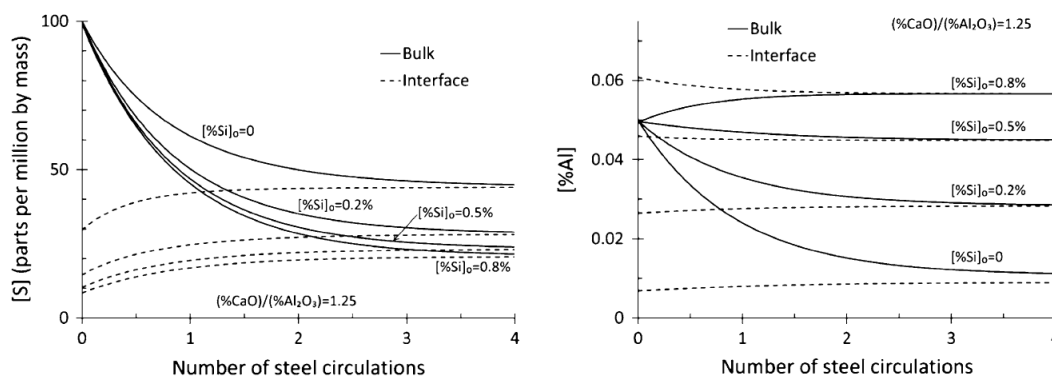


Figura 3.11: Efeito do teor de Si inicial do aço na dessulfuração e no alumínio. Linhas contínuas representam os teores no volume total e linhas tracejadas representam os teores na interface de reação. ROY *et al* (2013).

A efetiva maior quantidade de óxidos da escória comparados a quantidade de alumínio no aço líquido leva a um teor de alumínio de equilíbrio na interface metal-escória quase constante com o tempo.

Adicionalmente, em um dos casos simulados, de silício inicial de 0,80%, foi observado aumento do teor de alumínio no aço líquido, originado da redução da alumina da escória e consequente formação de sílica, indicando que neste caso o equilíbrio Si-SiO₂ na interface metal-escória precisou caminhar para o lado oxidação do silício no aço líquido.

Em estudo industrial recente, PITTS-BAGGETT (2018) verificou que a presença do silício na reação de dessulfuração em aços acalmados ao alumínio auxilia na habilidade da escória de capturar enxofre do metal. Foi observado que o teor de enxofre final médio, obtido pelo processo industrial em corridas com presença de silício, é de 0,0032%, enquanto em corridas sem presença de silício é de 0,0047%.

3.2.3. Consideração sobre obtenção do estado de equilíbrio em sistema metal-escória de refino secundário

É geralmente bem aceito que em reações de desoxidação de aço, envolvendo alumínio e silício, o oxigênio em solução no aço atinge valores de equilíbrio com os desoxidantes dissolvidos muito rapidamente, ao menos quando apenas o óxido puro é formado. No

caso de o equilíbrio ser obtido com o óxido na forma não pura, mas dissolvido na escória, a cinética pode ter um papel muito importante (COSTA E SILVA, 2018).

Avaliações sobre o grau de proximidade do equilíbrio em processos de desoxidação já foram realizadas por SILVA *et al* (2018) utilizando termodinâmica computacional e comparando com dados experimentais obtidos em FORNO-PANELA industriais.

Se o tempo de processamento é curto, a agitação é inadequada (ou muito fraca ou muito forte) ou se a re-oxidação não é adequadamente controlada, a condição de um valor único de oxigênio não é alcançada. Neste caso, os valores observados de composição química do aço e da escória ao longo do tempo vão indicar como o processo está evoluindo.

Em uma avaliação de obtenção do estado de equilíbrio em relação as reações de desoxidação, SILVA *et al* (2018) demonstrou que para um aço acalmado ao alumínio tratado em FORNO-PANELA, os valores medidos de oxigênio dissolvido ficaram próximos ao do equilíbrio calculado com base na atividade da alumina na escória, obtida via análise química da escória, mas ainda distantes do equilíbrio com o MnO na escória, devido aos valores medidos de oxigênio dissolvido serem menores que o de equilíbrio calculado com base na atividade do MnO na escória. As possíveis razões consideradas foram reoxidação do metal líquido pela atmosfera e/ou dificuldade em reduzir o teor de FeO e MnO da escória por ser uma reação interfacial e os teores destes compostos serem relativamente baixos.

Como o oxigênio dissolvido no aço tem parte importante da reação de dessulfuração, o entendimento dos mecanismos de desoxidação/re-oxidação é de fundamental importância para o estudo da dessulfuração.

3.3. Cinética de dessulfuração:

Enquanto a termodinâmica descreve a força motriz e a extensão ou limites da transferência de enxofre do metal para a escória, a dinâmica da mudança do teor de enxofre ao longo do tempo depende de fatores cinéticos.

De acordo com GHOSH (2001) a reação geral de dessulfuração consiste das seguintes etapas, sob o ponto de vista da cinética:

1. Transferência do enxofre dissolvido no meio do metal líquido para a interface metal-escória;
2. Transferência do O^{2-} do meio da escória para a interface metal-escória;
3. Reação química na interface;
4. Transferência do S^{2-} da interface para o meio da escória;
5. Transferência do oxigênio dissolvido da interface para o meio do metal líquido;
6. Mistura na fase escória;
7. Mistura na fase metal.

Reações em alta temperatura em condições laboratoriais (banhos bem agitados e isotérmicos), especialmente em temperaturas de produção de aço, são na maioria dos casos controladas por transferência de massa na camada limite ao invés de reação química interfacial. Assim, para reação metal-escória com agitação do banho por gás inerte, a transferência de massa de enxofre, do metal para a interface metal-escória e através da camada limite, governa a transferência de enxofre para a escória. Isso implica que a reação química na interface metal-escória é relativamente rápida e transferência de massa na escória não é limitante – no caso de uma escória bem agitada. A agitação do metal então é o principal parâmetro de interesse. (GHOSH, 2001).

A equação 3.24 descreve a taxa de variação do teor de enxofre em função do teor de enxofre instantâneo (%S), do teor de enxofre do equilíbrio (%S^{eq}), A e V representam área interfacial e o volume do banho, respectivamente e k_m representa o coeficiente de transferência de massa do S no metal. A força motriz para a transferência de enxofre é a diferença entre o teor de enxofre instantâneo no tempo t e o teor de enxofre do equilíbrio.

$$\frac{d\%S}{dt} = -\frac{Ak_m}{V} (\%S - \%S^{eq}) \quad (3.24)$$

A principal dificuldade de um estudo cinético fundamental é que a área interfacial metal-escória (A) é maior que a área geométrica, devido a irregularidade da emulsão metal-escória formada na região interfacial. A emulsão pode aumentar a área interfacial por um fator de até 100 vezes, conseqüentemente um aumento considerável no parâmetro Ak_m também é percebido. O mecanismo de formação da emulsão é representado na figura 3.11. Quando a força de inércia devido a circulação do líquido excede a tensão

superficial e a fluabilidade na camada de escória na borda da pluma, gotas de escória são formadas.

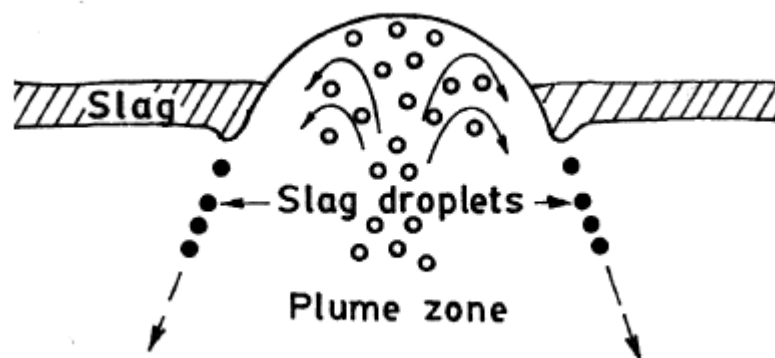


Figura 3.11: Emulsificação de escória em painéis de aço agitados por gás inerte. GHOSH (2001).

Integrando a equação entre tempo 0 e t e considerando a relação Ak_m/V como k' resulta em:

$$\ln \frac{(\%S - \%S^{eq})}{(\%S^0 - \%S^{eq})} = -k't \quad (3.25)$$

A constante cinética determina a taxa que o teor de enxofre é transferido do metal para a escória. Quanto maior a constante cinética, mais veloz vai ser a remoção de enxofre. Como a taxa de remoção de enxofre é controlada por transferência de massa no metal, o parâmetro mais importante para determinar o valor de k' é a intensidade de agitação do metal. A magnitude da constante cinética pode ser determinada a partir de condições reais da planta por amostragem e análise do teor de enxofre do metal ao longo do tempo. Também pode ser estimada por correlações já publicadas, que relacionam a constante cinética com a intensidade de agitação, resultado de uma vazão de gás particular (GHOSH, 2001).

3.3.1. Correlação entre constante cinética (k) e vazão de gás

A correlação entre vazão de gás e intensidade de rinsagem é baseada no conceito de energia de agitação devido a rinsagem com gás, incorporando o efeito do deslocamento e do arrasto das bolhas ascendentes (TURKDOGAN, 1996). A energia de rinsagem é correlacionada por medições empíricas do coeficiente de transferência de massa e pela constante. As correlações podem ser válidas apenas para as condições particulares nas quais as medições foram feitas, entretanto elas são uma boa estimativa da taxa de remoção de enxofre estimada. Condições específicas que podem impactar na aplicabilidade são:

- tipo e posição do plug poroso na panela;
- dimensões da panela e relação de peso escória/metál;
- comportamento da emulsificação na interface meta-escória (fluidez da escória).

Extrapolação destas relações empíricas para outras plantas pode apenas ser vista como uma estimativa grosseira e deve ser conferida com amostragem detalhada e busca de correlação.

A energia de agitação pode ser calculada por (TURKDOGAN, 1996):

$$\varepsilon(W/t) = \frac{14,23 * V * T}{W_m} \log \left(1 + \frac{H}{1,48 * P_0} \right) \quad (3.26)$$

Onde V=vazão de gás de rinsagem (Nm³/min)

T= temperatura (K)

W_m=peso de metal (t)

H=profundidade da injeção de gás (m)

P₀=pressão no superfície da panela (atm)

A partir de testes em planta piloto em dessulfuração de aço (ASAI, MUCHI, & KAWACHI, 1988), foi observado que constante cinética global aumenta acentuadamente a partir de intensidades de agitação maiores que 60W/t, conforme figura 3.12. Isto deve-se a emulsificação na interface metal-escória, que acontece a partir de vazões elevadas, aumentando consideravelmente a transferência de massa na camada limite e a área superficial. Em vazões mais baixas a interface metal-escória é relativamente estagnada, excetuando-se a região da pluma de gás, e a transferência de massa é menor. Essa é outra razão pela qual uma escória fluida é importante, já que emulsificação é relevante para obter altas taxas de dessulfuração.

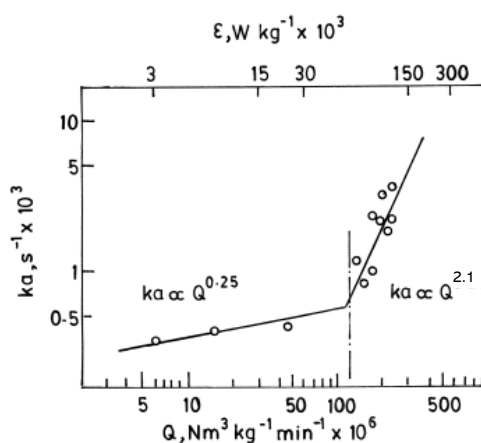


Figura 3.12: Efeito da vazão de gás na constante cinética global para a reação de dessulfuração. (ASAI, MUCHI, & KAWACHI, 1988)

As duas retas da figura 3.11 podem ser representadas pelas expressões abaixo:

$$kA(\text{min}^{-1}) = 0,013 * (\varepsilon)^{0,25} \text{ para } \varepsilon < 60\text{W/t}$$

$$kA(\text{min}^{-1}) = 8 \cdot 10^{-6} * (\varepsilon)^{2,1} \text{ para } \varepsilon > 60\text{W/t}$$

A posição do plugue na panela tem efeito significativo na cinética de remoção do enxofre (PRETORIUS & OLTMANN). A formação de emulsão metal-escória é favorecida por uso de plugue no centro da panela, entretanto a posição central também favorece a formação de zonas mortas na parte de baixo da panela e a homogeneização do metal não é eficiente. A eficiência da homogeneização é aumentada movendo o plugue para fora do centro da panela. À medida que o plugue fica mais próximo do refratário, maior o desgaste da linha de escória. Trabalhos de modelamento e experiências práticas indicam que a melhor posição, considerando todos os efeitos listados acima, é posicionar o plugue em um terço do diâmetro da panela.

3.3.2. Evolução do teor de enxofre ao longo do tempo

A partir da equação (3.23) podemos obter a equação que representa a evolução do teor de enxofre ao longo do tempo:

$$\%S = \%S^{eq} + (\%S^o - \%S^{eq})e^{-k't} \quad (3.27)$$

Esta avaliação é útil para determinar como os parâmetros relevantes (L_s , volume de escória, vazão de gás, etc) afetam o tempo necessário para reduzir o teor de enxofre do metal a partir do valor de vazamento até o valor desejado. O tempo disponível para o tratamento da panela é limitado e diferentes cenários com diferentes parâmetros podem ser avaliados teoricamente com estes cálculos, antes de testes industriais.

A forma típica desta função exponencial pode ser vista na figura 3.13 para diferentes valores de k' , representando diferentes vazões de gás de rinsagem (PRETORIUS & OLTMANN). Os outros parâmetros como enxofre inicial e teor de enxofre no equilíbrio são os mesmos para ambas as curvas.

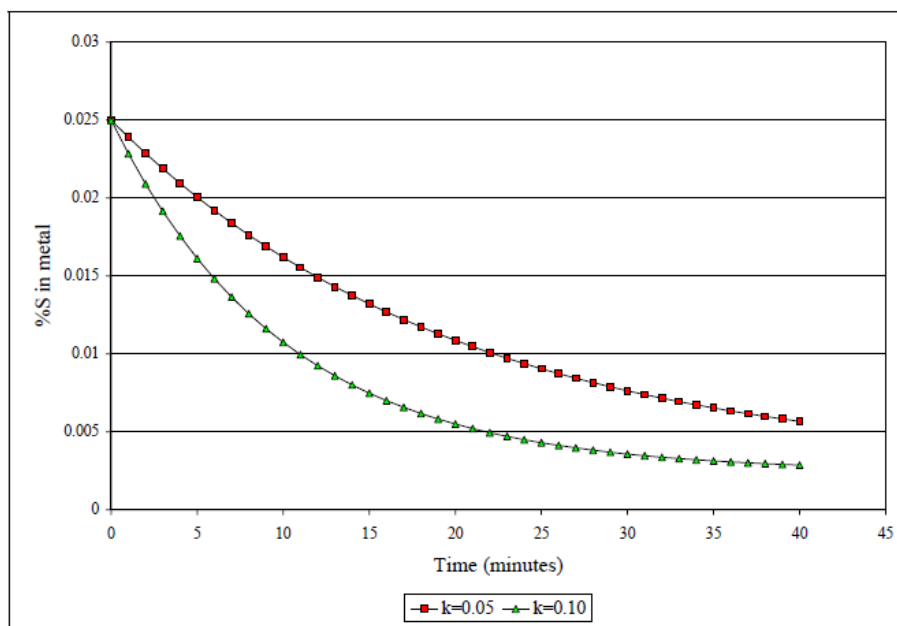


Figura 3.13: Exemplo de %S ao longo do tempo para diferentes valor de k . (PRETORIUS & OLTMANN)

3.3.3. Importância do estado do agente dessulfurante

Para obter boa dessulfuração, a cal deve estar em um estado cineticamente favorável (por exemplo, na fase líquida). O estado líquido permite uma velocidade de reação maior que em uma reação sólido-líquido, onde apenas a superfície consegue reagir rapidamente, e onde a massa sólida somente pode tomar parte por difusão lenta. Adicionalmente, sistemas líquido-líquido permitem a formação de emulsões finas e sempre é possível produzir novas partículas para serem dispersas na emulsão. Sistemas sólido-líquido, entretanto, se novas partículas não são continuamente adicionadas, dispersam sempre a mesma partícula novamente. Isto significa aumento de consumo de reagente sólido e conseqüentemente menor rendimento.

Em função de seu alto ponto de fusão (2572°C) CaO sozinha não consegue ser fundida. Fluxantes como, por exemplo, óxido de alumínio ou fluorita são necessários. Dessa forma, o estado da escória se torna fundamental para a remoção eficiente do enxofre, dependendo também da oxidação da escória e da dissolução da cal.

Para o processo de injeção de CaO, partículas mais finas de CaO e uma melhor capacidade de mistura aumentam a dessulfuração. Assim, esforços devem ser feitos para garantir que os dessulfurantes a base de cal injetados fundam antes de alcançarem a superfície do aço, e, se não, que ao menos a escória de topo esteja fundida com a chance de ser redistribuído dentro do metal.

3.4. Aspectos Gerais da Dessulfuração

Fazendo uso da escória de topo para a reação de troca eletroquímica, o sucesso da dessulfuração depende da fração líquida da escória, dispersão da fase escória no metal, desoxidação e atividade da cal na escória. Usualmente, é necessária uma fonte de calor devido aos longos tempos de tratamento e ao uso de grande agitação por injeção de gás. Aquecimento por arco promove uma escória líquida de alta basicidade.

Escórias sintéticas a base de cal para dessulfuração se tornaram extremamente importantes para dessulfuração de aços. Elas são baseadas em cal-alumina ou cal-fluorita e são usadas em conjunto com agentes redutores como Al, CaC_2 , ou CaSi. Escórias baseadas em cal-sílica não são recomendadas para dessulfuração.

A fluidez das escórias é importante, sendo que esta diminui com o aumento do teor de CaO, reduzindo a taxa de dessulfuração. A adição de fluorita por um lado proporciona aumento da fluidez da escória, por outro lado aumenta a propensão ao desgaste da linha de escória por ataque químico.

Alumina e sílica são fundentes que aceleram a fusão do CaO. Onde já há presente uma escória líquida e saturada em cal, estes fundentes inibem a dessulfuração. Se não há muita cal em solução líquida, a ação fluxante da alumina e da sílica indiretamente incrementam a dessulfuração, a partir do aumento da solubilidade da cal.

Em todos os casos, desoxidação profunda do aço e prevenção contínua de qualquer reoxidação é condição necessária para o sucesso. Outros pré-requisitos são uma dispersão profunda do agente dessulfurante no banho metálico, e a promoção de turbulência através da disponibilidade de grande energia de agitação, usualmente via injeção de gás.

Adicionalmente, outros fatores relevantes que influenciam a dessulfuração são: atividade do oxigênio no metal e na escória, quantidade e composição da escória e do agente dessulfurante, área de contato entre os reagentes, e temperatura do metal. Dessa forma, dessulfuração eficaz depende das seguintes condições: baixo potencial de oxigênio, revestimento refratário básico, saturação da escória em íons O^{2-} , proveniente do CaO das cales, intensidade de agitação por gás inerte suficiente para promover a emulsificação do metal com o agente dessulfurante, e temperatura alta o suficiente para manter o agente dessulfurante na fase líquida.

3.5. Termodinâmica Computacional

De acordo com COSTA (2016), na década de 1970 teve origem a aplicação de métodos computacionais à solução de problemas termodinâmicos. O escopo da Termodinâmica Computacional (TC) no desenvolvimento de materiais e na otimização de processos é muito amplo, constituindo, portanto, uma ferramenta muito importante no meio científico.

A partir da década de 1980, a termodinâmica computacional permitiu o tratamento de problemas complexos de siderurgia sem simplificações excessivas. Desta forma, vários problemas que até então só podiam ser resolvidos empiricamente passaram a ser tratados de forma sistemática, com rápido desenvolvimento.

Em TC, o estado de equilíbrio é descrito usando funções termodinâmicas que dependem da temperatura, pressão e composição química. Essas funções podem ser extrapoladas também para o estado fora do equilíbrio e então, quando são incluídas nos modelos de simulação, fornecem informações sobre condições metaestáveis de equilíbrio.

Os processos metalúrgicos apresentam grande complexidade nas interações envolvendo óxidos e a construção de bancos de dados termodinâmicos foi por muito tempo um problema. De acordo com SILVA et al (2018), os modelos termodinâmicos usados na TC contêm parâmetros de ajuste, os quais são otimizados através de dados experimentais e por modelos teóricos. A qualidade dos resultados irá depender da precisão dos dados experimentais do banco de dados termodinâmicos utilizados por um determinado modelo de TC. Então, novos estudos são em geral fundamentais para atualizar os bancos de dados. O FactSage®, por apresentar um atualizado banco de dados de escória à base de óxidos, constitui em uma ferramenta de grande utilidade para determinar as melhores condições termodinâmicas para os processos metalúrgicos.

A resolução de problemas de equilíbrio de reações químicas, ou entre fases, pelo método clássico envolve o cálculo das constantes de equilíbrio das várias reações operantes no sistema, bem como o estabelecimento dos balanços de conservação de massa. A resolução de um conjunto de equações lineares (balanços de massa) e não lineares (constantes de equilíbrio) pode ser problemática, principalmente em sistemas multicomponentes e multifásicos. No método CALPHAD, que significa CALculation of

PHase Diagram, e é a base de softwares de TC, a resolução do problema se dá através da definição de expressões para os potenciais químicos, ou melhor, de expressões de energia livre das fases presentes, em função de temperatura, pressão e composição. O equilíbrio é determinado utilizando-se a Energia Livre de Gibbs como uma função objetiva a ser minimizada.

Para a otimização de processos relacionados a rendimento e consumo de energia, por exemplo, experimentos baseados em tentativa e erro no ambiente industrial são os mais frequentemente utilizados. Alternativamente, a otimização pode ser feita de uma maneira mais sistemática, se a evolução da temperatura e da composição do processo poder ser prevista por cálculos de equilíbrio químico. Um cálculo teórico é vantajoso, porque pode ser difícil, se não impossível, medir essa evolução no processo industrial.

A cinética de reação entre escória e metal líquido tem sido resolvida por duas abordagens diferentes (figura 3.14) (VAN ENDE et al, 2011): a) modelo de reação de interface com coeficientes de transferência de massa individuais para as espécies na escória e no metal, e b) modelo de equilíbrio de reação, ou “*effective equilibrium reaction model*” (EERZ), no qual todas as fases contidas numa zona “efetiva” de reação na interface são consideradas em equilíbrio. Em ambas as abordagens equilíbrio termodinâmico é assumido na interface.

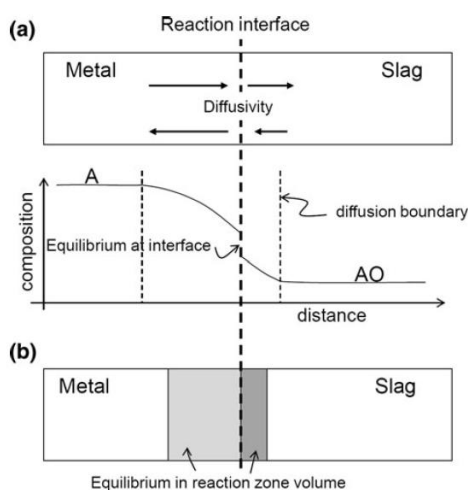


Figura 3.14. Representação esquemática dos conceitos de a) modelo de reação de interface e b) modelo de equilíbrio de reação. VAN ENDE et al (2011).

Com a abordagem EERZ, apenas o volume efetivo de reação é utilizado ao invés de coeficientes de transferência de massa. Essa abordagem proporciona uma fácil conexão dos dados termodinâmicos com a simulação cinética. Dependendo das condições de processo, o tamanho da zona efetiva de reação pode mudar, limitando a quantidade de massa de materiais reagentes e assim impondo as inibições cinéticas de uma maneira indireta.

Conforme GOULART et al (2023), o modelo cinético baseado no conceito EERZ usa a equivalência da taxa de variação da concentração de uma espécie sp na fase p determinada pela abordagem de circulação com a abordagem de transferência de massa clássica, inicialmente proposto por HSIEH et al (1983) e posteriormente por OETERS et al (1988), permitindo assim determinar a massa de cada fase que participa da reação em determinado intervalo de tempo da simulação termodinâmica. Esta relação está desenvolvida logo a seguir:

Se uma fase p circula com uma dada taxa q , entre um reservatório e um reator no qual sai com a composição C_{sp}^i da espécie sp , um balanço de massa de sp no reservatório resulta na equação 3.28

$$\frac{-q}{V_p} (C_{sp}(t) - C_{sp}^i(t)) = \frac{dC_{sp}(t)}{dt} \quad (3.28)$$

Por outro lado, se considerarmos a transferência de massa de uma espécie sp em uma fase p , a equação 3.29 representa o resultado de um simples balanço de massa de sp nesta fase

$$\frac{dC_{sp}(t)}{dt} = -\frac{Ak_p}{V_p} (C_{sp}(t) - C_{sp}^i(t)) \quad (3.29)$$

Nesta equação, A é a área efetiva interfacial, V é o volume da fase, e o sobrescrito ⁽ⁱ⁾ indica a composição na interface metal-escória.

Em ambos os modelos, a diferença de composição de uma espécie entre o interior da fase e o valor na interface (onde é assumido o equilíbrio permanecer, mas é

experimentalmente inacessível) expressa a força motriz da transferência da espécie para uma determinada fase.

Portanto, é possível utilizar equação 3.30 para relacionar o coeficiente de transferência de massa, área interfacial e taxa de circulação

$$\frac{q}{V_p} = \frac{Ak_p}{V_p} \quad (3.30)$$

A taxa de circulação q por ser representada por

$$q = \frac{m_p}{\rho_p \Delta t} \quad (3.31)$$

Obtendo assim uma equação que relaciona Ak com massa, peso específico e intervalo de tempo. Por conta da conhecida dificuldade em determinar independentemente a área interfacial efetiva e o coeficiente de transferência de massa durante a interação de fluidos agitados, é frequentemente utilizado o coeficiente de transferência de massa volumétrico Ak (m^3/s), unindo a área efetiva e o clássico coeficiente de transferência de massa em apenas um parâmetro. Isto vai então definir a massa de cada fase que é considerada para equilibrar em cada passo de tempo do modelo.

Desta forma, é possível representar um modelo EERZ conforme figura 3.15, onde no passo 1 é determinada a massa de cada fase que vai participar da reação, no passo 2 ocorre o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre as duas massas separadas das fases, e no passo 3 as massas reagidas tornam a se homogeneizar com as massas não reagidas do passo anterior.

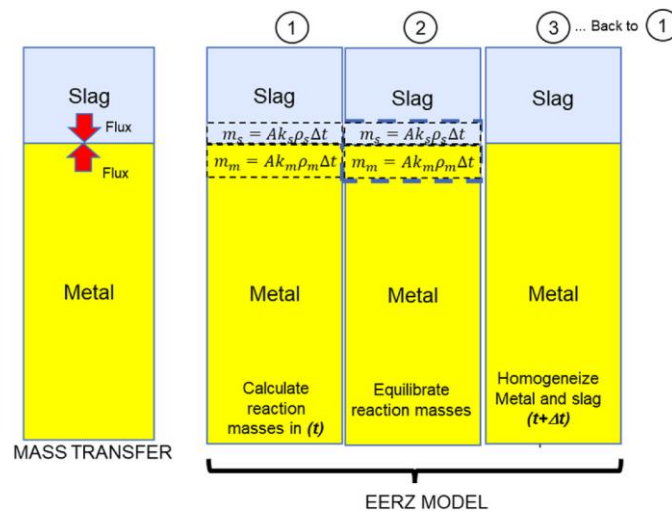


Figura 3.15. Representação do modelo EERZ. GOULART *et al* (2023).

Estes tipos de modelos são limitados na profundidade com a qual tratam a transferência de massa, mas a facilidade de uso e a consistência dos dados termodinâmicos e dos cálculos de equilíbrio compensam estas limitações.

Como no caso de modelos de fluxo acoplados, um único coeficiente de transferência de massa deve ser usado para todas as espécies em cada fase. Os cálculos são realizados sobre consideração de condições adiabáticas, porém entradas de calor, perdas térmicas e transferência de calor entre regiões podem também ser definidas. Cada passo do cálculo considera a zona de reação adiabática. Então, as fases resultantes dos cálculos de equilíbrio na zona de reação são “redistribuídas” no metal e na escória e uma nova temperatura é calculada para cada zona, adiabaticamente. Neste cálculo, perdas térmicas e entradas de calor são tratadas de forma simplificada. Cada zona pode ter uma taxa de perda térmica; para cada fase uma taxa de entrada de calor em função do tempo pode ser definida, assim como sua eficiência. Adicionalmente, um coeficiente de transferência de calor entre o metal e a escória pode ser definido. Estas variáveis são então consideradas nos cálculos após a re-distribuição dos resultados da zona de reação para o metal e para a escória. Emulsificação da escória no metal, remoção de inclusões (apenas para a escória) e incorporação dos metais reduzidos de seus óxidos na escória e transferidos para dentro do banho líquido podem ser considerados com um coeficiente de transferência de massa volumétrico para cada um desses fenômenos. Todos os coeficientes de transferência de massa podem variar com o tempo ao longo do processo a ser modelado. Adições para cada fase são imediatamente incorporadas na fase considerada. Neste ponto cinética de dissolução ainda não está incorporada ao modelo.

No software FactSage®, o programa Equilib pode ser acionado pela função “Macro Processing”. Todas as condições de entrada e saída podem ser armazenadas e levadas para os diferentes cálculos de equilíbrio ou externamente para simples arquivos de texto ou planilhas usando o código da macro. Um pequeno programa pode ser escrito usando o código de processamento da macro para simulação cinética de processo conectando diferentes cálculos de equilíbrio. Diversos exemplos já foram demonstrados para processo siderúrgico (VAN ENDE & JUNG, 2017).

Um modelo de reator multi-estágios (figura 3.15) pode fornecer a caracterização completa de um processo (HACK, 2021). O uso de um simples conjunto de operações unitárias é suficiente para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos genéricos de processo. Essas operações unitárias consistem de (1) unidade de equilíbrio, (2) unidade de separação de fluxo/fase e (3) unidade de mistura, conforme figura 4.1.

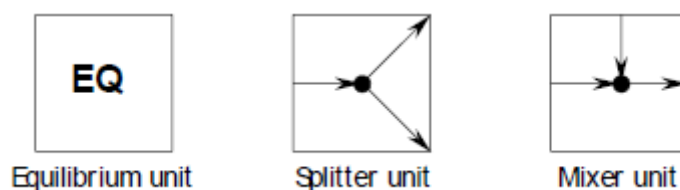


Figura 3.15. As três operações unitárias básicas para modelamento de processo termoquímico. HACK (2021).

As diferentes unidades são interconectadas por fluxos de materiais, os quais transportam matéria e energia (entalpia) de uma unidade para a outra. Os fluxos podem ser de uma fase única ou multifásicos. Eles também apresentam temperatura e pressão definidas, que os fazem estados completamente definidos, em termos termodinâmicos. O tipo de fluxo mais importante é o fluxo *total*. Este tipo de fluxo contém o estado de equilíbrio completo de uma unidade de equilíbrio. Todos os fluxos que conduzem a esta unidade são considerados como em equilíbrio, sob as condições definidas para a unidade.

3.5.1. Resultados obtidos com modelos de termodinâmica computacional

A publicação dos autores VAN ENDE & JUNG (2017) demonstra um modelo cinético EERZ construído no software FactSage® utilizando a função “Macro Processing”. As interações metal/escória, adições de fundentes na escória, adição de ferro-ligas no aço

e aquecimento por arco elétrico no forno-panela foram consideradas para descrever as variações na composição química e na temperatura do aço e escória ao longo do tempo. Nesta publicação, o modelo de Forno-Panela foi aplicado para simular os resultados de operação de um Forno-Panela de capacidade de 165t equipado com 2 plugs de rinsagem na ArcelorMittal Dofasco publicados por GRAHAM & IRONS (2008).

Originalmente, estes últimos autores já haviam desenvolvido um modelo de reação de interface entre metal e escória onde todos os elementos no aço e na escória foram igualados para resolver as mudanças químicas na escória e no aço líquido. O coeficiente efetivo de transferência de massa no metal foi determinado através de relação observada entre os dados experimentais de k_m com a energia de agitação do metal líquido ϵ ($k_m = 0.006\epsilon^{1.4}$). O coeficiente de transferência de massa na escória (k_s) foi obtido por ajuste com os dados experimentais; k_m/k_s para o FeO, MnO e Al_2O_3 foi ajustado para entre 7 e 20 e para o SiO_2 entre 50 a 100. Foram observados 3 momentos distintos no processo que refletem no coeficiente de transferência de massa do metal: baixa vazão de argônio e arco desligado, baixa vazão de argônio e arco ligado, alta vazão de argônio e arco desligado.

No trabalho de VAN ENDE & JUNG (2017) as zonas de reação do FORNO PANELA que foram consideradas na simulação no software FactSage são representadas na figura 3.17

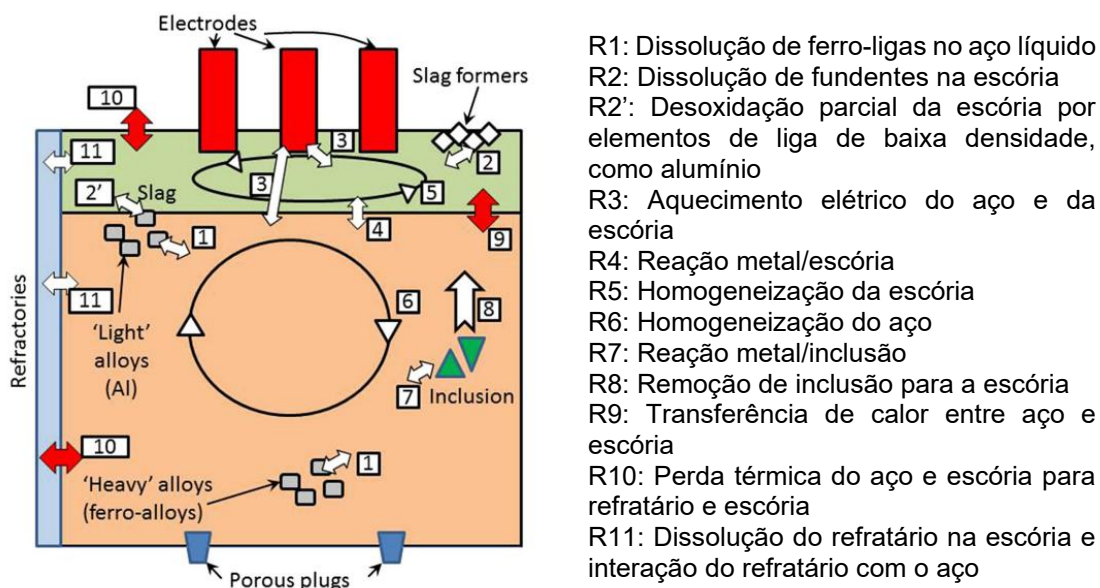


Figura 3.7. Diagrama esquemático zonas de reação do modelo. VAN ENDE & JUNG (2017).

As condições iniciais e a sequência do processo estão resumidas na tabela III-3 e na figura 3.8 e o coeficiente efetivo de transferência de massa na escória foi determinado como $k_s = 0,1k_m$ para todas as espécies.

Tabela III.3. Condições iniciais utilizadas na simulação

	Massa (t)	Temperatura (°C)	Composição (%)
Aço	165	1600	0,12Mn; 0,008Si; 0,001Al; 0,01O; 0,06S
Escória	4.95	1600	51,5CaO; 32,0Al ₂ O ₃ ; 8,0MgO; 5,95SiO ₂ ; 0,8MnO; 1,9FeO; 0,01S

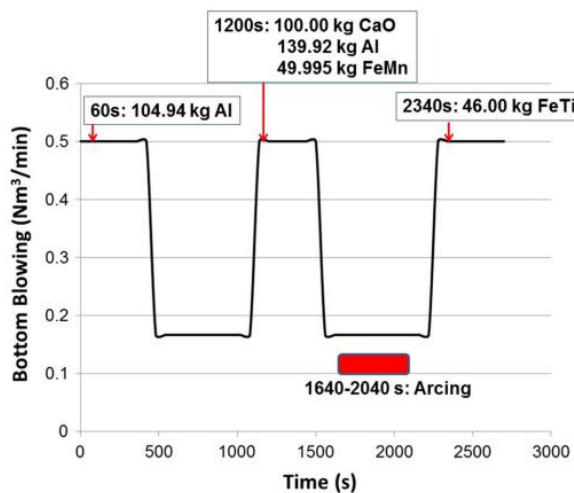


Figura 3.8. Sequência do processo de Forno-Panela simulado. VAN ENDE & JUNG (2017).

Os resultados da simulação para aço e escória estão apresentados na figura 3.9. Os resultados de composição química do aço e escória no Forno-Panela estão muito bem estimados. No estágio inicial, a redução dos óxidos menos estáveis como MnO e FeO na escória pelo alumínio dissolvido no aço ocorre preferencialmente. Então, com a diminuição dos óxidos menos estáveis, ocorrem condições favoráveis para a dessulfuração do aço. A adição de CaO na escória neste momento promove também a reação de dessulfuração. Todos estes resultados de composição química estão muito bem estimados sem utilizar coeficientes de transferência de massa diferentes para as espécies no aço e na escória. Mudanças mais intensas de composição química podem ser vistas em taxas maiores de agitação devido a maior transferência de massa entre aço e escória.

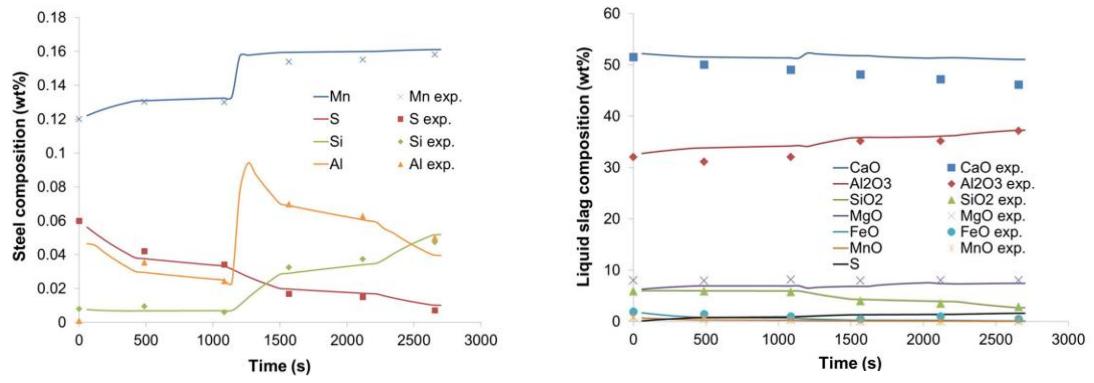


Figura 3.9. Resultados da simulação do modelo de Forno-Panela e os dados experimentais. VAN ENDE & JUNG (2017).

4. METODOLOGIA

O estudo foi realizado a partir de dados experimentais obtidos na planta siderúrgica integrada Gerdau Ouro Branco, situada na cidade de Ouro Branco, estado de Minas Gerais, região sudeste do Brasil. A planta siderúrgica Gerdau Ouro Branco tem capacidade de produção de até 4,5Mt de aço por ano. O processo de aciaria para as corridas do estudo abrange as seguintes etapas e está representado na figura 4.1:

- pesagem do ferro-gusa líquido;
- carregamento de sucata ferrosa e ferro-gusa líquido não-dessulfurado no conversor LD/BOF objetivando produção de 224t de aço líquido;
- sopro com lança de oxigênio combinado com ventaneiras na sola do conversor LD/BOF;
- vazamento do aço em panela com: utilização de dispositivo de retenção de escória, para vedação do furo de corrida, afim de evitar passagem de escória; e utilização de câmera infra-vermelha AMEPA para identificação do início da passagem de escória;
- adição de ligas e fundentes durante vazamento do aço em panela com um plug poroso no fundo da panela para injeção de gás inerte;
- revestimento refratário da panela é de MgO-C na linha de escória e de Al₂O₃-MgO-C na linha de metal;
- refino secundário em FORNO PANELA para ajuste fino de composição química (incluindo dessulfuração) e temperatura com rinsagem com um plug poroso;
- liberação e transporte da panela para lingotamento contínuo.

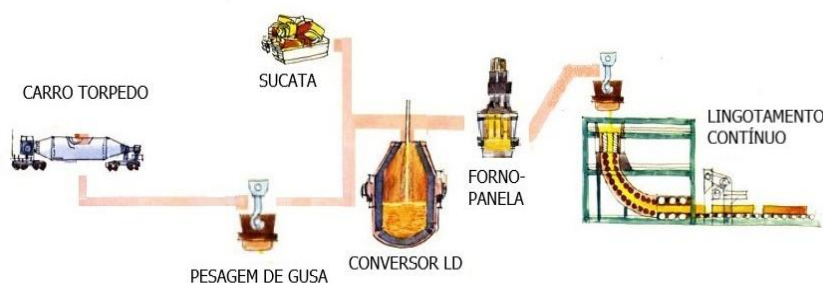


Figura 4.1. Representação do processo da planta siderúrgica em que os ensaios foram realizados.

A câmera infra-vermelha AMEPA para identificação do início da passagem de escória auxilia a minimizar a passagem de escória durante o vazamento. Através de técnicas de processamento de imagem, o sistema AMEPA consegue distinguir as fases aço e escória. O sistema AMEPA isola os pixels de escória durante o processamento da imagem e os projeta na imagem exibida no monitor com uma cor verde sólida. Um índice é informado instantaneamente durante o vazamento e serve como um indicador de passagem de escória, onde elevado índice AMEPA indica elevada contagem de pixels de escória e conseqüentemente elevado volume de escória passante. Um exemplo da interface com o operador do vazamento do aço é representado na figura 4.2.

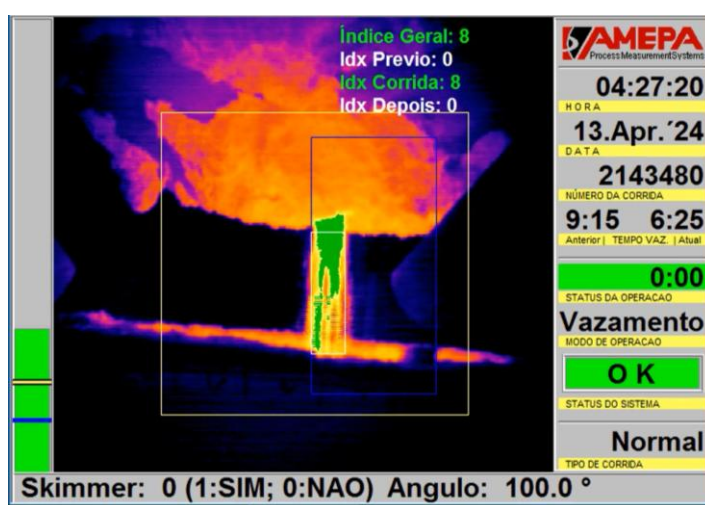


Figura 4.2. Exemplo de imagem do sistema AMEPA detectando escória durante o vazamento.

Foram obtidos dados de composição química do aço, composição química da escória, temperatura, oxigênio dissolvido e momento de amostragem para cada corrida durante processo industrial de refino no FORNO PANELA. Esses dados serviram para ajuste do modelo termodinâmico e cinético elaborado no software FactSage.

O FORNO PANELA da planta industrial Gerdau Ouro Branco onde serão produzidas as corridas tem as características abaixo:

- Capacidade: 224t
- Número de eletrodos: 3
- Potência máxima transformador: 33MVA
- Taxa de aquecimento: 3°C/min
- Vazão máxima de plug poroso: 600NI/min
- Máquina de injeção de arames com 4 pistas

4.1. Procedimento Experimental

Foram obtidos dados de corridas de dois tipos de aços acalmados ao alumínio com teores de C, Mn, Al, P e S similares, com diferença no teor de silício, conforme tabela IV.1, um acalmado ao alumínio (AK) e outro acalmado ao alumínio e silício (ASK). O enxofre máximo especificado é 0,012% e, como o enxofre médio do ferro-gusa líquido recebido pela aciaria é de 0,025%, a etapa de dessulfuração de aço é necessária para atendimento da especificação. Cada tipo de aço terá 3 corridas amostradas.

Tabela IV.1. Composição química dos tipos de aços do estudo: Acalmado ao alumínio (AK) e acalmado ao alumínio e silício (AKS)

Tipo de aço	Elemento	C(%)	Mn (%)	Si (%)	Al (%)	P (%)	S (%)
AK	Mínimo	0,140	0,380		0,020		
	Máximo	0,180	0,530	0,030	0,050	0,025	0,012
ASK	Mínimo	0,140	0,600	0,150	0,020		
	Máximo	0,160	0,700	0,250	0,050	0,025	0,012

Foram obtidas 3 amostras de composição química do aço ao longo do processo das corridas no forno-panela e 3 amostras de composição química da escória. As amostras foram analisadas no laboratório químico próprio da usina siderúrgica. As amostras de aço foram analisadas em espectrômetro de emissão ótica ARL modelo 4460 e as amostras de escória no espectrômetro de fluorescência de raio-x Panalytical Axios Fast. Os compostos analisados na escória foram CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeO, MnO, P₂O₅, TiO₂, S.

Os momentos de amostragem, apresentados na tabela IV.2, definidos são: liberação da panela após vazamento do conversor LD/BOF (amostra de aço); após formação de escória e adição de ligas no FORNO PANELA (amostra de aço e escória); após finalização do tratamento no FORNO PANELA (amostra de aço e escória).

Tabela IV.2. Relação de Amostragem

Etapa	Amostra de Aço	Amostra de Escória	Temperatura	Oxigênio dissolvido
Após Vazamento	X	X	X	X
Após Formação Escória e Adição de Ligas	X	X	X	X
Após Fim Tratamento	X	X	X	X

Foram registrados os valores medidos de vazão de gás de rinsagem ao longo de todo o tratamento da corrida. Adicionalmente, foi registrado em imagem o aspecto da pluma de gás na superfície da panela nos momentos de amostragem de composição química no FORNO PANELA, de forma a ser possível rastrear eventual fator cinético significativo.

4.2. Análise termodinâmica e cinética

A publicação dos autores VAN ENDE & JUNG, (2017) serviu como referência para a elaboração de modelo termodinâmico e cinético baseado no conceito EERZ. Foi utilizado o software FactSage® versão 8.2 com os bancos de dados de soluções FTmisc-FeLQ, FToxid-SLAGA e todos os possíveis sólidos puros formados para os cálculos termodinâmicos em conjunto com a função “Macro Processing” para representar os parâmetros cinéticos do processo.

O modelo incorpora reações metal/escória/inclusões não-metálicas, adições de formadores de escória e ferro-ligas, aquecimento por arco elétrico via eletrodos e perdas térmicas do sistema metal/escória.

No software FactSage®, o programa Equilib pode ser chamado pelo processador de códigos programável denominado “Macro Processing”. Todas as condições de entrada e saída podem ser lidas, armazenadas e transportadas para diferentes cálculos de

equilíbrio ou externamente para arquivos de texto ou planilhas do Microsoft Excel, usando este processador. Na figura 4.2 é mostrada um exemplo de planilha de Excel para entrada das condições iniciais (massa, composição e temperatura das fases) e dos parâmetros de processo de cada intervalo de tempo da simulação (massa, composição e temperatura das adições; energia do aquecimento por arco elétrico e perdas térmicas).

Figura 4.3. Parte de uma aba de uma planilha Excel para entrada das condições iniciais e dos parâmetros de processo de cada intervalo de tempo.

Um programa é escrito usando código de processamento em macro para uma simulação cinética do processo conectando diferentes cálculos de equilíbrio. A representação deste programa em forma de fluxograma está representada na figura 4.3.

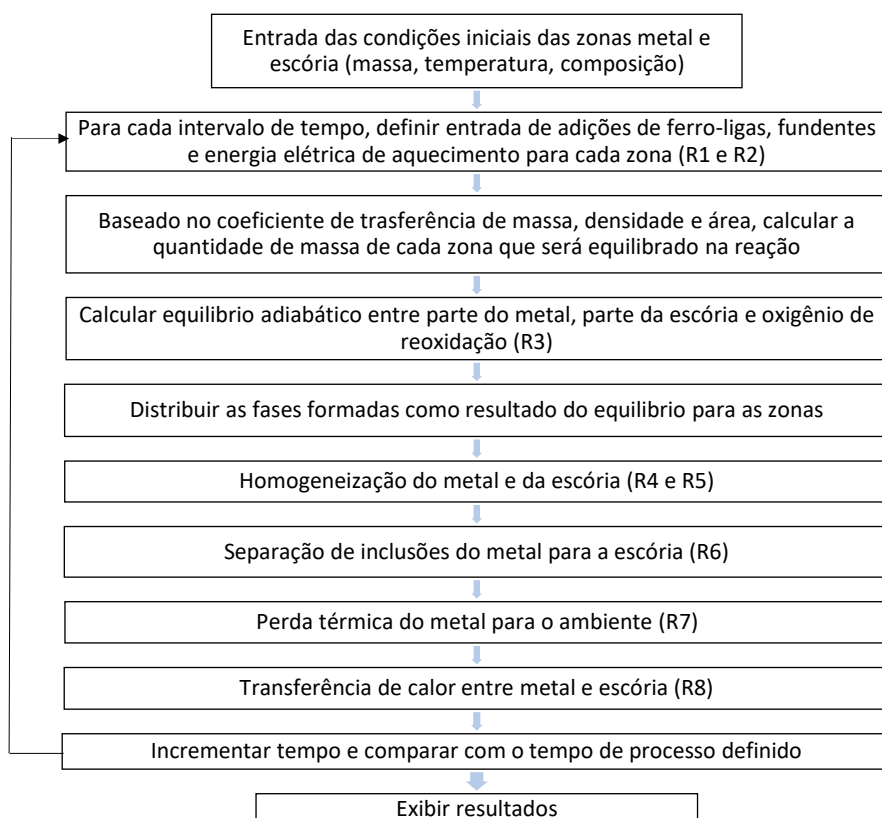


Figura 4.4. Fluxograma das etapas do programa para simulação cinética

Os detalhes das reações indicadas no fluxograma são comentados abaixo:

R1 e R2: Todas as adições de ferro-ligas e fundentes foram consideradas estarem distribuídas homogeneamente no metal e na escória, respectivamente. Não foram utilizados modelos complexos de dissolução de ferro-ligas ou fundentes no aço líquido ou na escória. Após cálculos adiabáticos, formação de sólido na escória pôde ser encontrada em alguns casos, e estes sólidos foram rastreados através da simulação.

O aquecimento por arco elétrico é um processo complexo. No presente modelo, a energia elétrica dos eletrodos foi incluída após todas as perdas de resistência. A energia elétrica, convertida de KWh para J, foi redistribuída entre escória e aço, considerando a seguinte relação:

- Escória recebendo 30% da energia elétrica
- Aço líquido recebendo 70% da energia elétrica

R3: No intuito de determinar o coeficiente efetivo de transferência de massa do metal (k_m utilizado para determinar a massa de aço que participa da reação na interface) que depende da energia de agitação na panela, diversas equações semi-empíricas podem ser utilizadas, baseadas na energia de agitação, conforme seção 3.3.1. deste trabalho. Adicionalmente, pode ser necessário utilizar fator de correção entre a energia de mistura e o coeficiente efetivo de transferência de massa para reproduzir com exatidão a transferência de massa no aço e na escória. O coeficiente efetivo de transferência de massa da escória, utilizado para determinar a massa de escória que participa da reação na interface, é tipicamente determinado a partir de relação entre $k_s/k_m = 0,05$ até $0,1$. A área interfacial A pode ser determinada através das dimensões da panela.

Nesta etapa foi considerada a possibilidade de reoxidação do sistema aço/escória por entrada de ar atmosférico.

R4 e R5: Foi assumida a homogeneização completa da composição química e da temperatura após a reação entre metal-escória em ambas as fases, desconsiderando a possibilidade de existência de zonas mortas.

R6: Inclusões não metálicas estão distribuídas no volume total do aço líquido. No presente modelo, aço e inclusões foram equilibrados considerando distribuição homogênea de inclusões. Na realidade, com certeza, a composição química das inclusões é heterogênea e muitos tipos diferentes de inclusões podem ser encontrados até mesmo numa mesma amostra retirada no mesmo local. Mas isto é muito complexo de ser simulado. Assim, o presente modelo pode apenas fornecer a composição química média das inclusões. Um simples taxa de remoção constante das inclusões não-metálicas foi aplicada.

R7: Uma perda térmica constante equivalente a queda de temperatura observada na planta pode ser incluída na simulação. A perda térmica é principalmente devido a condução para o refratário e convecção para a atmosfera, e pode ser facilmente quantificada pela queda de temperatura do aço líquido na panela. A partir de numerosos dados de processo em diferentes plantas, é conhecido que a perda térmica é normalmente entre $1,0$ a $2,0\text{K/min}$. Para simplificar estes cálculos, no presente modelo o calor é retirado exclusivamente da fase aço líquido. A rigor, a perda térmica pode variar amplamente dependendo da configuração do refratário e condição de agitação do aço líquido, além de outras variáveis significativas. Adicionalmente, é esperado que a

perda térmica seja ligeiramente maior nos estágios iniciais da etapa de forno-panela do que na etapa final, devido ao fato que a diferença de temperatura entre o revestimento refratário e o aço líquido se torna menor ao longo do tempo de operação.

R8: Se há uma diferença de temperatura entre a escória e o aço líquido, há uma transferência de calor entre as duas fases. Em particular, a temperatura da escória e do metal podem ser amplamente diferentes devido a aquecimento por arco elétrico, reações químicas ou dissolução de fundentes. No presente modelo, uma simples equação de transferência de calor foi considerada na R8 para quantificar a transferência de calor da fase de maior temperatura para a fase de menor temperatura.

$$Q_{s-m} = h_{s-m} W_{slag} (T_{slag} - T_{steel}) dt \tag{4.1}$$

Onde h_{s-m} , W_{slag} , T_{slag} , T_{steel} , and dt são o coeficiente de transferência de calor entre aço e escória (W/kg.K), massa de escória (kg), temperatura da escória (K), temperatura do aço (K), e intervalo de tempo (s), respectivamente. Na presente simulação, $h_{s-m} = 15W/kg.K$ foi considerado.

O resultado dos cálculos do programa de equilíbrio é registrado em planilha do Excel a cada intervalo de tempo da simulação considerado. O intervalo de tempo simulado no modelo foi de 1min. Um exemplo é mostrado na figura 4.4

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X		
1	Time	Temperatu	Total_m	Fe	Fe	Mn	Ca	S	Si	Al	Mg	O	C	Total_m	Al2O3	SiO2	CaO	FeO	MgO	MnO	Mn2O3	Al2O3	SiO2	CaO	
2	0	1557	223999434.7	99.40583088	0.412901	0.00006	0.0192	0.012	0.0211	0.0001	0.0003	0.128	2424011.065	27.65	10.22	53.33	1.88	0.00	5.46	0.74	0.00	0.37	0.14		
3	1	1556.57	223997946.6	99.40777885	0.4132702	0.00006	0.0189	0.012	0.0197	0.0001	0.0003	0.128	2430895.563	27.80	10.32	53.16	1.21	0.03	5.52	0.69	0.00	0.38	0.15		
4	2	1556.1	223995431.5	99.40962092	0.4135557	0.00006	0.0187	0.011	0.0184	0.0001	0.0003	0.128	2438676.313	27.92	10.42	52.98	1.11	0.03	5.60	0.66	0.00	0.39	0.15		
5	3	1555.6	223993108.4	99.41136313	0.4137626	0.00006	0.0186	0.010	0.0171	0.0001	0.0003	0.128	2446508.427	28.04	10.51	52.81	1.03	0.02	5.67	0.63	0.00	0.40	0.15		
6	4	1555.08	223990691.1	99.41301213	0.4138946	0.00006	0.0185	0.010	0.0160	0.0002	0.0003	0.128	2454335.831	28.14	10.59	52.64	0.96	0.02	5.74	0.61	0.00	0.40	0.16		
7	5	1554.74	224197470.5	99.32986431	0.4441068	0.00006	0.0179	0.010	0.0430	0.0002	0.0003	0.155	2464984.49	28.49	10.48	52.37	0.85	0.02	5.83	0.56	0.00	0.44	0.17		
8	6	1552.32	224193921.2	99.32489377	0.4445292	0.00006	0.0173	0.010	0.0403	0.0002	0.0003	0.155	2475797.002	28.81	10.38	52.10	0.76	0.02	5.93	0.50	0.00	0.47	0.18		
9	7	1551.88	224189151.3	99.32050577	0.4448879	0.00006	0.0167	0.010	0.0377	0.0002	0.0003	0.155	2486543.428	29.09	10.30	51.85	0.68	0.01	6.03	0.46	0.00	0.50	0.18		
10	8	1551.42	224184509	99.32786948	0.4451994	0.00006	0.0163	0.011	0.0354	0.0002	0.0003	0.155	2497135.054	29.35	10.23	51.60	0.61	0.01	6.12	0.43	0.00	0.53	0.19		
11	9	1550.95	224180163.5	99.33979015	0.4454829	0.00006	0.0159	0.011	0.0332	0.0002	0.0003	0.155	2507625.611	29.59	10.17	51.36	0.55	0.01	6.21	0.40	0.00	0.55	0.20		
12	10	1550.74	224201599	99.35515160	0.4488843	0.00006	0.0154	0.014	0.0312	0.0003	0.0004	0.155	2633754.365	31.22	9.33	51.50	0.00	0.00	6.28	0.00	0.00	0.56	0.18		
13	11	1554.5	224204657.1	99.33416196	0.4488821	0.00024	0.0149	0.016	0.0304	0.0006	0.0004	0.155	2639866.793	31.59	8.49	51.98	0.00	0.00	6.10	0.00	0.00	0.57	0.16		
14	12	1556.55	224198376.6	99.33677634	0.4487284	0.00026	0.0143	0.016	0.0286	0.0006	0.0004	0.155	2638850.678	30.77	8.40	53.40	0.02	0.00	5.71	0.02	0.00	0.57	0.16		
15	13	1558.7	224192156.5	99.33934655	0.4486129	0.00029	0.0136	0.016	0.0269	0.0006	0.0004	0.155	3035448.255	30.02	8.15	54.77	0.03	0.00	5.27	0.03	0.00	0.57	0.16		
16	14	1560.86	224186068.1	99.34188016	0.4485231	0.00033	0.0130	0.015	0.0252	0.0006	0.0005	0.155	3124490.713	29.37	7.95	55.94	0.05	0.00	4.88	0.04	0.00	0.57	0.16		
17	15	1563.07	224180217.6	99.34431268	0.4484339	0.00036	0.0124	0.015	0.0237	0.0006	0.0005	0.155	3153299.882	29.29	7.92	55.92	0.06	0.00	4.92	0.04	0.00	0.59	0.17		
18	16	1565.6	224174568.1	99.34665553	0.4483204	0.00040	0.0118	0.015	0.0223	0.0006	0.0005	0.155	3187870.462	29.15	7.89	55.88	0.07	0.00	5.06	0.05	0.00	0.60	0.17		
19	17	1568.36	224169106.7	99.34891076	0.4482899	0.00043	0.0113	0.014	0.0209	0.0006	0.0006	0.155	3220578.449	29.02	7.87	55.86	0.09	0.00	5.17	0.06	0.00	0.62	0.17		
20	18	1571.22	224163827.6	99.35107814	0.4482181	0.00047	0.0108	0.014	0.0197	0.0006	0.0006	0.155	3250095.131	28.91	7.86	55.84	0.10	0.00	5.24	0.07	0.00	0.63	0.18		
21	19	1574.05	224158673.4	99.35319329	0.4481376	0.00051	0.0104	0.013	0.0185	0.0006	0.0006	0.155	3261990.069	28.95	7.89	55.88	0.12	0.00	5.06	0.07	0.00	0.64	0.18		
22	20	1576.68	224153698.7	99.35522607	0.4480508	0.00054	0.0101	0.013	0.0174	0.0006	0.0006	0.155	3279643.394	28.93	7.92	55.90	0.13	0.00	4.97	0.08	0.00	0.66	0.19		
23	21	1579.17	224148831.6	99.35718063	0.4479573	0.00057	0.0098	0.012	0.0163	0.0006	0.0006	0.155	3299376.84	28.88	7.95	55.92	0.14	0.00	4.93	0.09	0.00	0.66	0.19		
24	22	1569.64	224144104.3	99.35910323	0.4478554	0.00058	0.0095	0.012	0.0153	0.0006	0.0007	0.155	3319650.091	28.83	7.98	55.92	0.16	0.00	4.90	0.10	0.00	0.67	0.19		
25	23	1569.09	224139401.1	99.36097167	0.4477417	0.00057	0.0093	0.011	0.0143	0.0006	0.0006	0.155	3339769.265	28.79	8.01	55.88	0.18	0.00	4.90	0.11	0.00	0.67	0.19		
26	24	1568.53	224134806	99.36276504	0.4476113	0.00055	0.0091	0.011	0.0134	0.0006	0.0006	0.155	3347248.039	28.81	8.07	55.71	0.20	0.00	4.95	0.12	0.00	0.68	0.20		
27	25	1567.96	224130336.6	99.36447273	0.4474577	0.00053	0.0090	0.010	0.0126	0.0005	0.0006	0.155	3356838.718	28.83	8.13	55.55	0.22	0.00	5.00	0.13	0.00	0.68	0.20		
28	26	1571.33	224126113.3	99.36600294	0.4472813	0.00053	0.0090	0.010	0.0118	0.0006	0.0007	0.155	3377880.228	28.75	8.15	55.21	0.25	0.00	5.36	0.15	0.00	0.67	0.20		
29	27	1575	224122012.7	99.36742306	0.4470769	0.00052	0.0090	0.009	0.0110	0.0006	0.0007	0.155	3393506.625	28.72	8.19	54.96	0.28	0.00	5.57	0.16	0.00	0.67	0.20		
30	28	1578.78	224118016	99.36873854	0.4468843	0.00051	0.0091	0.009	0.0103	0.0006	0.0008	0.155	3406719.899	28.69	8.23	54.75	0.32	0.00	5.72	0.18	0.00	0.66	0.20		
31	29	1582.6	224114122.2	99.3699517	0.4466909	0.00054	0.0092	0.008	0.0096	0.0006	0.0008	0.155	3418834.204	28.68	8.27	54.56	0.36	0.00	5.84	0.21	0.00	0.65	0.20		
32	30	1582.75	224109344.4	99.37097027	0.4464948	0.00053	0.0088	0.009	0.0089	0.0006	0.0007	0.155	3420195.421	28.99	8.30	54.52	0.33	0.00	5.65	0.19	0.00	0.67	0.20		
33	31	1582.49	224104908.2	99.37495937	0.4462673	0.00054	0.0085	0.009	0.0084	0.0006	0.0007	0.155	3426963.148	29.23	8.13	54.40	0.31	0.00	5.60	0.18	0.00	0.69	0.20		
34	32	1582.1	224100321.1	99.3811211	0.4460017	0.00054	0.0083	0.009	0.0080	0.0006	0.0007	0.155	3435827.551	29.43	8.06	54.25	0.29	0.00	5.62	0.17	0.00	0.70	0.20		
35	33	1581.65	224100321.1	99.38452125	0.4459914	0.00053	0.0080	0.009	0.0078	0.0006	0.0007	0.155	3445454.998	29.62	8.00	54.09	0.27	0.00	5.66	0.16	0.00	0.72	0.20		
36	34	1581.16	224167880.3	99.38424349	0.4470688	0.00053	0.0078	0.010	0.0317	0.0006	0.0007	0.155	3455296.406	29.78	7.96	53.93	0.26	0.00	5.71	0.16	0.00	0.72	0.20		

Figura 4.5. Planilha Excel com os resultados dos cálculos de equilíbrio.

Após o modelo construído, o primeiro passo foi comparar os resultados do modelo com os dados experimentais de GRAHAM & IRONS (2008), de forma análoga que os autores VAN ENDE & JUNG (2017) realizaram, conforme item 3.5.1 deste trabalho.

Composição química aço

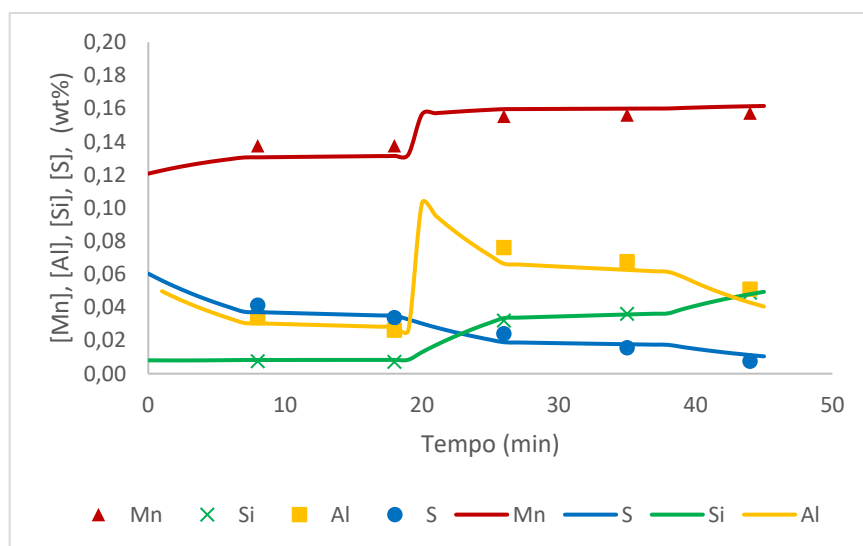


Figura 4.6. Evolução dos teores dos elementos em solução no aço experimental e modelo

Os resultados de composição química do aço estão muito bem previstos. A evolução do teor de enxofre acompanha os momentos distintos de agitação com gás inerte, com taxa de dessulfuração maior em momentos de maior agitação e taxa de dessulfuração menor em momentos de menor agitação, reflexo do coeficiente de transferência de massa dependente da agitação. Observa-se também coerência da composição química do aço líquido em momentos posteriores a adição de ligas de Al e de Mn.

Composição química escória

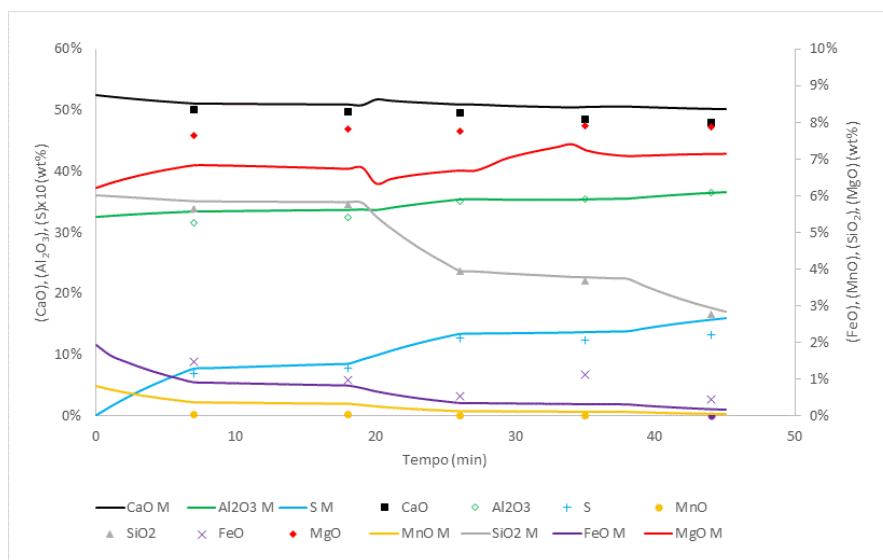


Figura 4.7. Evolução dos teores dos compostos na escória experimental e modelo

Os resultados de composição química da escória estão muito bem previstos, exceto o MgO. Na simulação foi observada a formação do composto MgO sólido precipitado na fase escória líquida, em quantidades variáveis ao longo da simulação, dependentes da composição química e da temperatura da escória. Este MgO sólido precipitado não está representado no gráfico acima.

Temperatura do aço

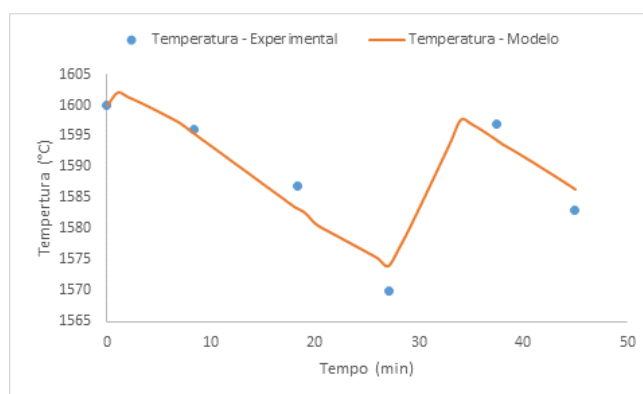


Figura 4.8. Evolução temperatura aço experimental e modelo.

A assertividade de temperatura do modelo foi boa, similar a encontrada pelos autores VAN ENDE & JUNG (2017). O modelo foi capaz de reproduzir o efeito do aquecimento por arco elétrico e as perdas térmicas consideradas.

Após ajuste do modelo, foi possível avaliar o processo sob diversos aspectos com os resultados do software FactSage®, entre eles:

- d) evolução do teor de oxigênio do aço ao longo do tempo, observando a diferença de concentração entre o meio da fase e a concentração da interface metal/escória (local onde ocorre a reação e se supõe em equilíbrio termodinâmico);
- e) evolução do teor de enxofre do aço e da escória ao longo do tempo, observando a diferença de concentração entre o meio da fase e a concentração da interface metal/escória (local onde ocorre a reação e se supõe em equilíbrio termodinâmico);
- f) cálculo da capacidade de sulfeto (C_S), partição de enxofre (L_S) e fração líquida das escórias .

A partir destas análises, foi obtido o comportamento típico do enxofre para cada grupo de aço, aumentando o entendimento sobre a influência dos diferentes fatores envolvidos na taxa de dessulfuração e no mínimo teor de enxofre possível de ser obtido no processo industrial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os dados experimentais obtidos e os resultados das simulações realizadas no software FactSage®.

5.1. Dados experimentais

As corridas utilizadas no estudo estão apresentadas na tabela V.1, V.2 e V.3. Uma corrida do tipo de aço AK foi descartada por volume excessivo de passagem de escória no vazamento e necessidade de remoção de escória antes de entrar no FP e outra do tipo ASK por falha na medição de temperatura e oxigênio de chegada no FP, ao fim 4 corridas foram objeto de estudo. O Índice Geral AMEPA obtido nas 4 corridas, referente a passagem de escória no vazamento, é considerado valor baixo, indicando eficiência no processo de retenção de escória no convertedor.

Tabela V.1. Relação de Dados Experimentais das Corridas

Corrida	AK1	AK2	ASK1	ASK2
O _{vaz} (ppm)	781	493	409	NA
Index Geral AMEPA	68	2	6	0
Peso de Aço inicial (kg)	224000	224000	224000	224000
Peso de Escória inicial (kg)	2500	2500	2500	2500
Temp inicial FP (°C)	1557	1546	1577	1571
O _{FP-i} (ppm)	4	75	7	7
S _{FP-i} (%)	0.019	0.017	0.009	0.009
Temp final FP (°C)	1567	1576	1570	1567
O _{FP-f} (ppm)	3	3	6	4
S _{FP-f} (%)	0.007	0.014	0.005	0.004

Tabela V.2. Relação de Dados Experimentais das Corridas. Dados em %, exceto O (ppm)

Corrida	Amostra	C	Mn	Si	P	S	AlI	AlS	O
AK1	I	0.13	0.41	0.01	0.016	0.019	0.031	0.021	4
	Int	0.16	0.45	0.01	0.017	0.008	0.020	0.017	4
	F	0.16	0.45	0.01	0.017	0.007	0.039	0.037	3
AK2	I	0.13	0.39	0.00	0.016	0.017	0.003	0.001	75
	Int	0.15	0.44	0.01	0.020	0.017	0.021	0.017	5
	F	0.16	0.45	0.01	0.020	0.014	0.034	0.031	3
ASK1	I	0.10	0.56	0.15	0.016	0.009	0.019	0.015	7
	Int	0.13	0.61	0.18	0.017	0.008	0.027	0.025	3
	F	0.16	0.65	0.19	0.017	0.005	0.035	0.032	6
ASK2	I	0.12	0.55	0.14	0.012	0.009	0.008	0.005	7
	Int	0.16	0.61	0.17	0.013	0.005	0.032	0.030	3
	F	0.16	0.65	0.17	0.013	0.004	0.034	0.032	4

Tabela V.3. Relação de Dados Experimentais das Corridas. Dados em %.

Corrida	Amostra	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	CaS	P ₂ O ₅
AK1	I	51.5	27.3	10.1	8.5	1.4	0.7	1.4	0.0
	Int	51.1	26.6	10.2	8.8	1.4	0.4	1.9	0.0
	F	50.1	26.6	10.3	10.1	1.5	0.5	1.8	0.0
AK2	I	48.8	21.4	11.1	9.2	5.2	3.1	0.8	0.2
	Int	50.5	22.5	10.8	9.5	3.5	2.7	0.7	0.1
	F	51.3	23.8	10.6	9.9	2.1	1.6	0.8	0.0
ASK1	I	50.9	24.0	13.4	9.3	1.1	0.3	1.1	0.0
	Int	52.5	24.0	11.2	9.6	0.9	0.1	1.4	0.0
	F	52.1	25.7	11.2	9.9	0.8	0.1	1.6	0.0
ASK2	I	52.7	23.0	13.4	8.5	0.9	0.3	1.1	0.0
	Int	52.5	24.8	12.6	9.6	0.5	0.1	1.4	0.0
	F	51.7	23.8	12.5	9.8	1.3	0.1	1.4	0.0

5.2. Obtenção valor de $k_m A$

A energia de agitação foi determinada a partir da equação 3.26, de TURKDOGAN (1996)

$$\varepsilon(W/t) = \frac{14,23 * V * T}{W_m} \log\left(1 + \frac{H}{1,48 * P_0}\right) \quad (3.26)$$

No cálculo foi considerada temperatura de 1570°C (1843,15K), profundidade de injeção de gás (H) 3,582m e P_0 de 1atm. O gráfico a seguir demonstra a energia de agitação para as vazões que foram observadas nas corridas experimentais. Observa-se linearidade nesta relação. Valores de energia de agitação menores que 60W/t indicam que a área efetiva de contato entre a fase escória líquida e a fase metal líquido se mantem relativamente constante, com predominância de fluxo laminar, exceto na região da pluma de gás, conforme discutido na seção 3.3.1.

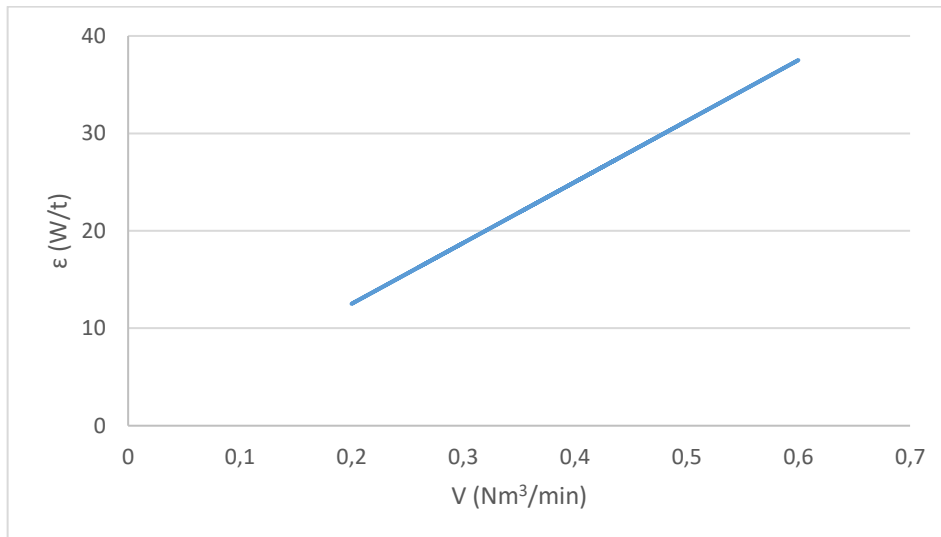


Figura 5.1. Relação entre vazão de gás e energia de agitação para o processo estudado.

Para obter o valor de $k_m A$ foi utilizada a correlação entre kA e energia de agitação observada no trabalho de ASAI, MUCHI, & KAWACHI (1988), sendo $kA(\text{min}^{-1}) = 0,013 * \varepsilon^{0,25}$ para $\varepsilon < 60\text{W/t}$. Os resultados estão exibidos no gráfico abaixo.

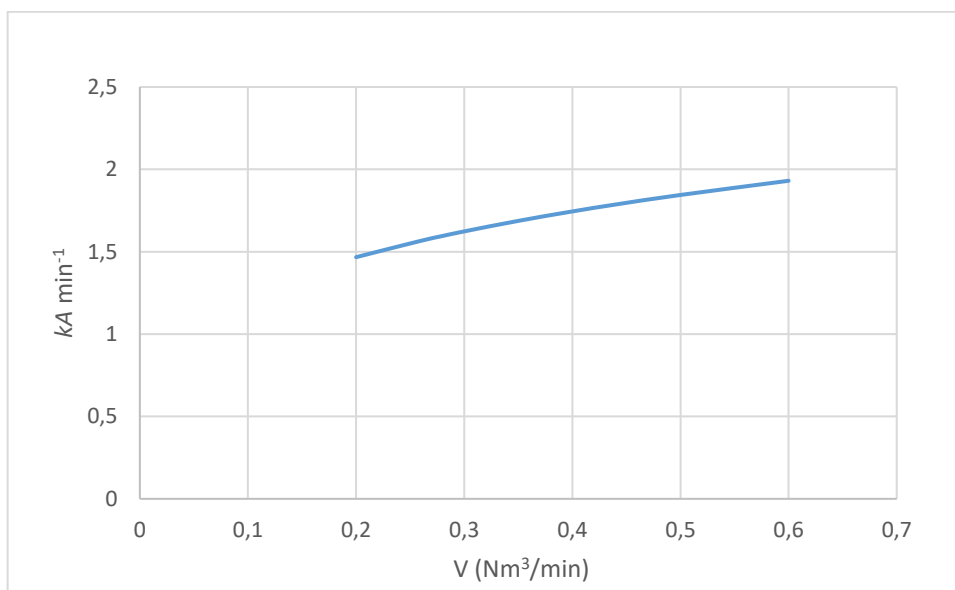


Figura 5.2. Relação entre vazão de gás e termo kA

O valor de $k_{esc}A$, determinado a partir de ajuste manual, foi convencionado como $k_{esc}A/k_mA = 0,069$. Utilizando a equação 3.31, é obtida a massa de metal e a massa de escória que participam da reação no intervalo de tempo de 1min, que foi estabelecida na simulação.

5.3. Entrada de oxigênio

Se as fases metal e escória estiverem em um sistema hermeticamente fechado, a única possibilidade de reação será entre as próprias fases. Porém, em condição industrial, o metal e a escória estão contidos em uma panela refratária que interage com as fases e estão expostos ao ar atmosférico, condições estas que podem fornecer oxigênio de forma contínua às fases e interferindo na evolução da composição química do aço e da escória.

Inicialmente, foi avaliada a condição de ausência de entrada de oxigênio ao longo da simulação. Nesta situação, foi observado na corrida AK1 significativa redução da sílica presente na escória e consequente incorporação de silício em solução no metal até o teor de 0,048% e teor de alumínio em solução maior que o simulado, não sendo este o comportamento observado nos dados experimentais, conforme figura 5.3 e figura 5.4.

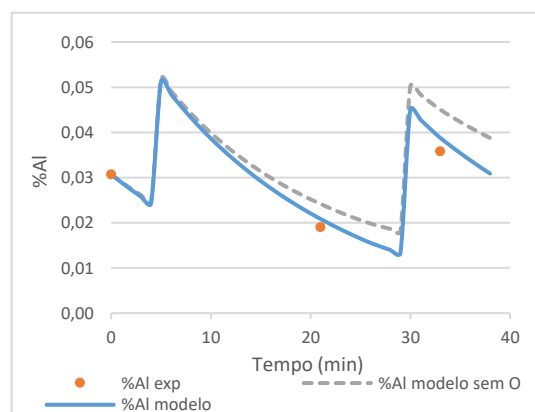
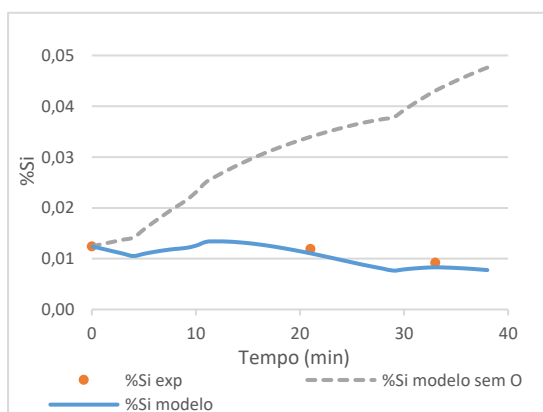


Figura 5.3 Comparativo evolução %Si corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio

Figura 5.4 Comparativo evolução %Al corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio

Comportamento similar já foi observado no trabalho de GOULART et al (2023) e a solução encontrada para ajustar adequadamente o modelo foi considerar um taxa de entrada de oxigênio fixa nas simulações. A partir das observações dos teores superiores de silício e alumínio na simulação frente aos dados experimentais, foi determinado por balanço de massa a entrada adicional de oxigênio na reação entre metal e escória. O valor considerado foi de 3,35kg/min de oxigênio adicionados na reação entre metal e escória durante a simulação.

Também foi observado o comportamento de outros dois parâmetros importantes da simulação, %S no aço e %FeO e %MnO na escória, perante a entrada de oxigênio. É notório que presença de oxigênio prejudica a dessulfuração. Este comportamento foi observado nas simulações. No caso sem entrada de oxigênio o %S final obtido foi de 0,0041%, enquanto na simulação com entrada de 3.35kg/min de oxigênio, o S final obtido foi de 0.0092%, sendo este último valor mais próximo do ponto experimental de 0.0069%, conforme pode-se observar pelas figuras 5.5 e 5.6. Em relação ao %FeO da escória, ambas as simulações estimaram queda significativa do %FeO (teor menor que 0,5%), ao passo que os dados experimentais não apresentam esta queda (menor valor próximo a 1,5%). Pode-se considerar que a forma como o oxigênio foi incorporado nesta simulação (como reagente da reação entre metal e escória) não impactou significativamente evolução do teor de %FeO, quando comparado aos dados experimentais. Esta é uma limitação importante do modelo que será discutida a seguir no trabalho. O %MnO ficou mais próximo dos valores experimentais quando foi considerada a entrada de oxigênio.

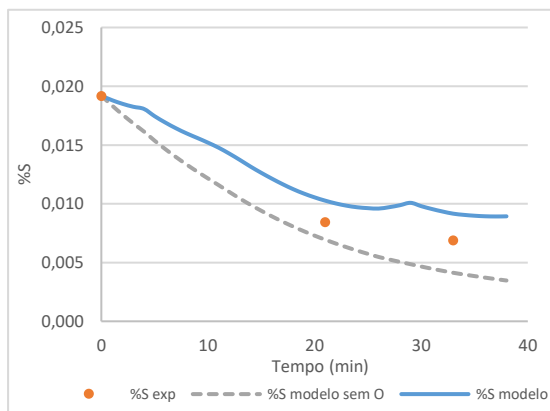


Figura 5.5 Comparativo evolução %Si corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio

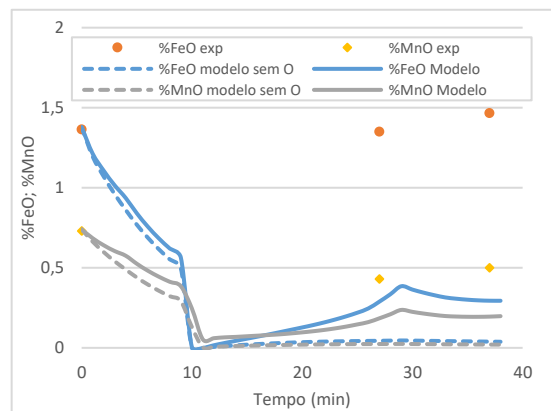


Figura 5.6 Comparativo evolução %Fe e %MnO corrida AK1 sem entrada de oxigênio e com entrada de oxigênio

5.4. Temperatura

A temperatura do aço líquido e da escória ao longo da simulação é consequência do balanço energético das reações entre aço e escória, homogeneização das adições de insumos e matérias-primas que entram a temperatura ambiente, entradas de calor via aquecimento por arco elétrico e perdas térmicas para o ambiente (refratários e atmosfera).

Como apresentado anteriormente na seção 4.2, o modelo tem a capacidade de lidar com todos estes componentes do balanço energético. Porém, entre os componentes listados anteriormente, a variável de perda térmica para o ambiente é a mais imprecisa, pois depende da condição térmica dos refratários da panela no instante do vazamento, tempo de residência do aço na panela após vazamento, tempo e energia de agitação, emissividade da escória, entre outras condições. A partir de dados experimentais, foi observado que a perda térmica em intervalos sem aquecimento e sem adições se aproxima de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Considerando massa de 224000kg de aço e C_p do ferro líquido de 46J/mol, a taxa de perda térmica de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ foi transformada em taxa de perda energética de 0,2GJ/min a cada passo da simulação e incorporada como parâmetro da simulação.

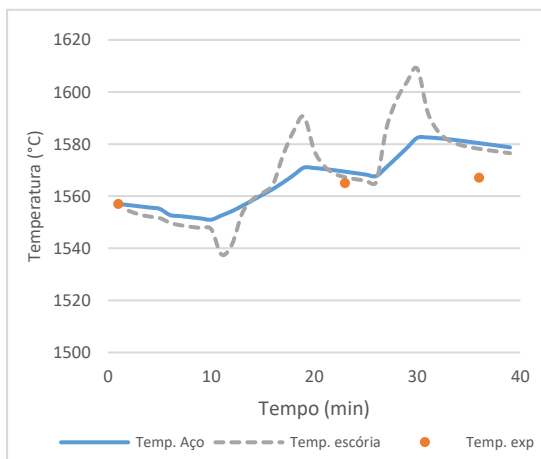


Figura 5.7 Evolução temperatura aço e escória corrida AK1

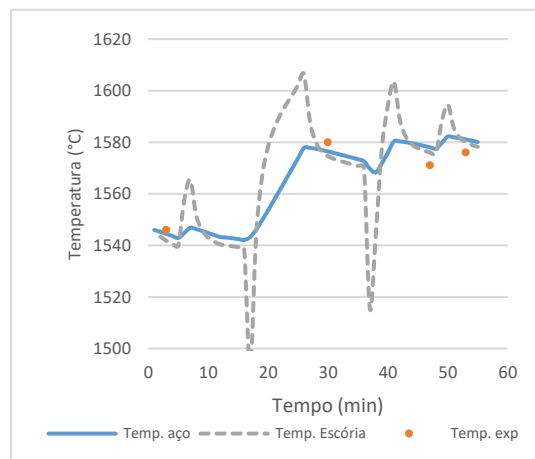


Figura 5.8 Evolução temperatura aço e escória corrida AK2

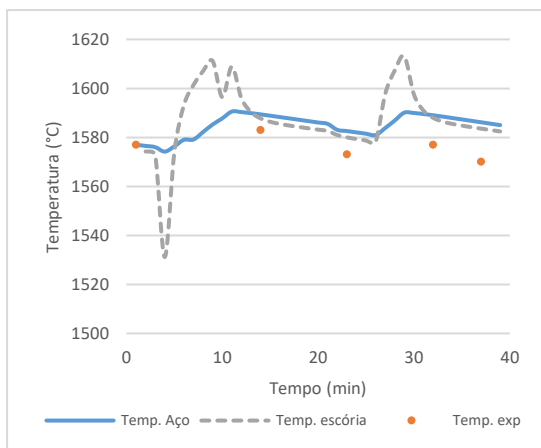


Figura 5.9 Evolução temperatura aço e escória corrida ASK1

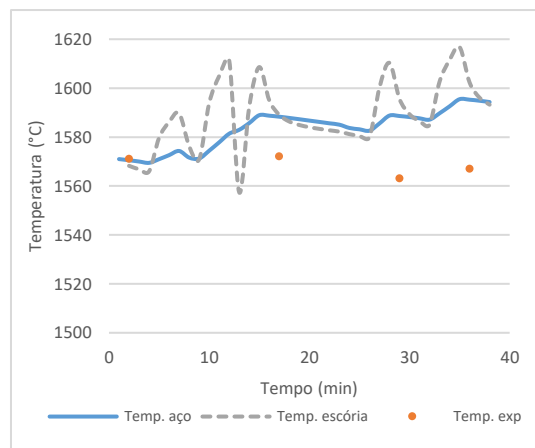


Figura 5.10 Evolução temperatura aço e escória corrida ASK2

A diferença entre a simulação e o último valor experimental de temperatura de cada corrida ficou menor que 15°C em 3 corridas, apenas uma corrida (ASK2) apresentou desvio elevado de 25°C . Desta forma, percebe-se que a taxa de perda térmica considerada foi menor que a observada nos dados experimentais, provavelmente por perdas térmicas para o ambiente maiores que as consideradas na condição de referência.

5.5. Evolução teor alumínio e oxigênio dissolvido

Dentre todos os elementos de liga presentes nos dois tipos de aço considerados neste estudo, o alumínio é o elemento com maior afinidade com o oxigênio, desta forma é útil observar o comportamento destes dois elementos de forma conjunta. O gráfico da evolução do teor de alumínio exibe o %Al do modelo e o experimental. O gráfico da evolução do teor de oxigênio exibe três séries de dados. Uma das séries é o teor de oxigênio no volume total do metal (O metal), outra série é o teor de oxigênio em equilíbrio na fração de metal que participa da reação com a fração de escória (O interface). A outra série são os dados experimentais obtidos com a amostragem realizada (O exp).

Os gráficos das figuras 5.11 a 5.14 referem-se aos aços AK, sem presença de silício.

A corrida AK1 apresentou teor de Al de chegada no FP de 0,030% e oxigênio de 4ppm. Ocorreram duas adições de alumínio ao longo do tratamento. Conforme figuras 5.11 e 5.12, o modelo apresentou um comportamento aderente aos dados experimentais, O oxigênio do metal apresentou estabilidade ao longo do tratamento, próximo a 5ppm. Importante destacar o aumento significativo do oxigênio da interface, ao redor de 30min, alcançando 30ppm, ocasionado pelo momento de teor mais baixo de alumínio no aço líquido, consequência da entrada contínua de oxigênio na reação.

A corrida AK2 apresentou condição diferente de chegada no FP. O teor de alumínio foi menor e o de oxigênio foi maior, conforme figuras 5.13 e 5.14. A adição inicial de alumínio foi suficiente para reduzir o teor de oxigênio do metal, porém o oxigênio do metal na interface ficou sempre acima de 50ppm ao longo de todo o tratamento.

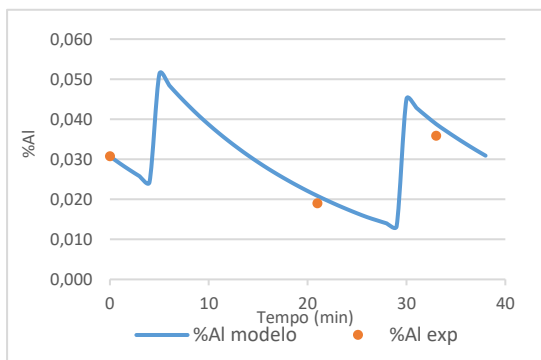


Figura 5.11 Evolução teor de Al corrida AK1

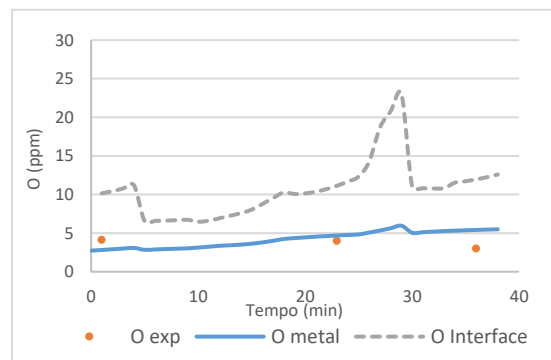


Figura 5.12 Evolução teor de O corrida AK1

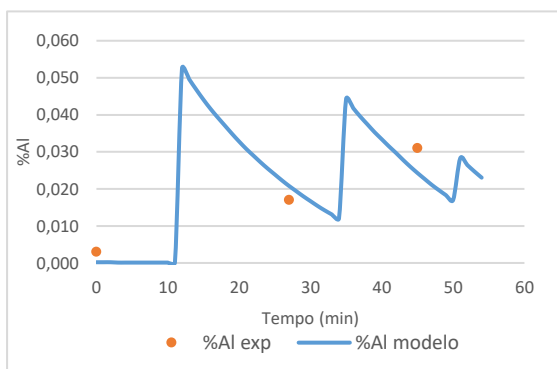


Figura 5.13 Evolução teor de Al corrida AK2

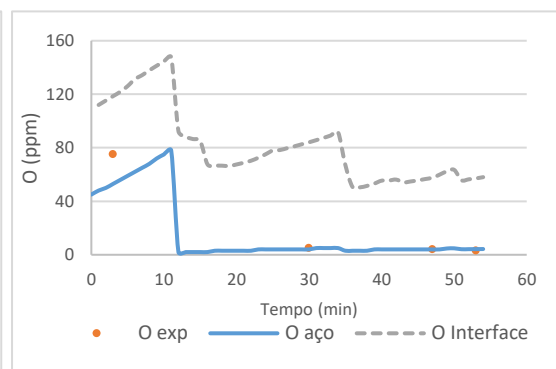


Figura 5.14 Evolução teor de O corrida AK2

À seguir são exibidos os gráficos para os tipos de aço ASK, com presença de silício, figuras 5.15 a 5.18. Ambas corridas tiveram comportamento muito similar, então serão analisadas em conjunto.

As figuras 5.15 e 5.16 são referentes a corrida ASK1 e as figuras 5.17 e 5.18 são referentes a corrida ASK2. É possível observar que o teor de alumínio previsto pelo modelo ficou menor que o observado, previsto 0,024% e real 0,032% para as duas corridas ASK1 e ASK2. O teor de oxigênio previsto ficou mais alto que o observado, para corrida ASK1 previsto 7ppm e observado 6ppm e para a corrida ASK2 previsto 7ppm e observado 4ppm.

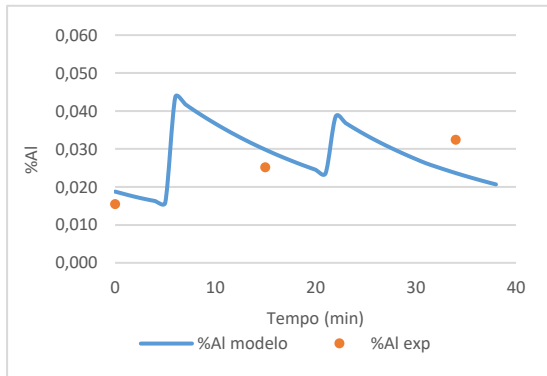


Figura 5.15 Evolução teor de Al corrida ASK1

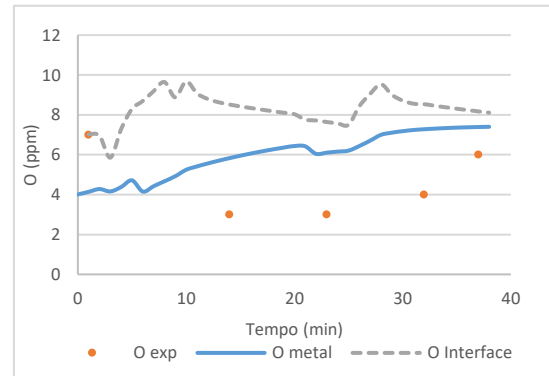


Figura 5.16 Evolução teor de O corrida ASK1

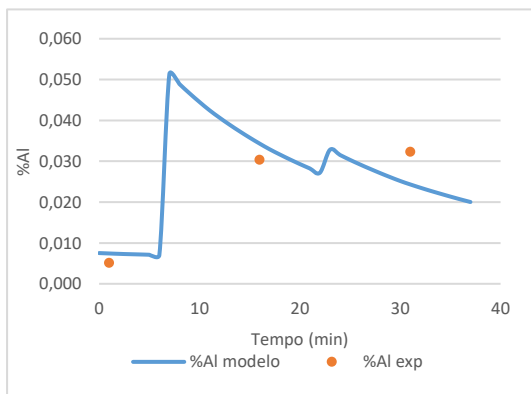


Figura 5.17 Evolução teor de Al corrida ASK2

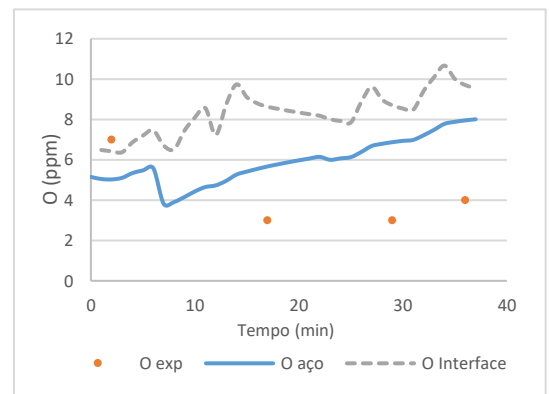


Figura 5.18. Evolução teor de O corrida ASK2

A figura 5.19 exibe o comparativo do oxigênio de interface ao final do tratamento no forno-panela para as 4 corridas avaliadas. O oxigênio de interface foi maior nas corridas AK do que nas corridas ASK.

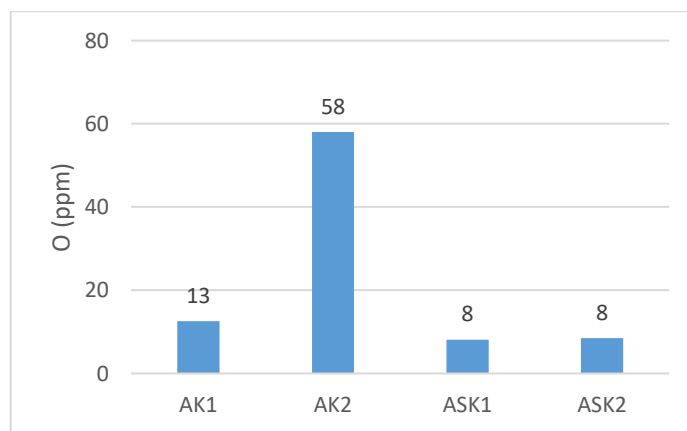


Figura 5.19. Comparativo oxigênio interface ao final do tratamento

5.6. FeO e MnO escória

Dentre os óxidos observados na composição química da escória e utilizados na simulação, os óxidos FeO e MnO são os óxidos com maior potencial de oxigênio. Assim, sua presença em teores individuais maiores que 1,0% podem influenciar significativamente o potencial de oxigênio da interface e consequentemente inibir o processo de dessulfuração do metal pela escória.

As figuras 5.20 e 5.21 exibem a evolução do teor de FeO e MnO na escória ao longo do tempo de tratamento para as corridas AK1 e AK2, uma série exibe os dados experimentais e outra a simulação do modelo.

Para a corrida AK1, figura 5.20, o teor de FeO observado ao final do tratamento foi de 1,46%, enquanto o previsto no modelo de 0,29%. O teor de Mn observado ao final do tratamento foi de 0,50%, enquanto o previsto no modelo de 0,19%.

Para a corrida AK2, figura 5.21, o teor de FeO observado ao final do tratamento foi de 2,08%, enquanto o previsto no modelo de 2,55%. O teor de MnO observado ao final do tratamento foi de 1,61%, enquanto o previsto no modelo de 1,64%.

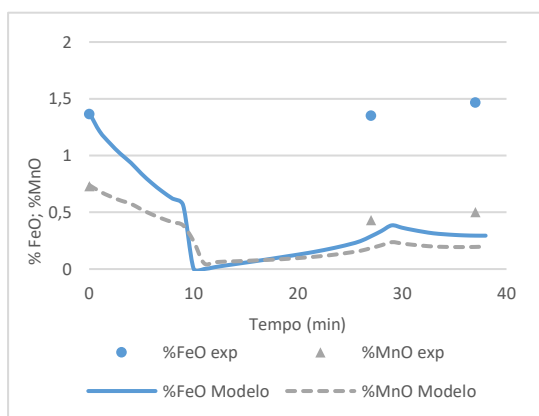


Figura 5.20 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida AK1

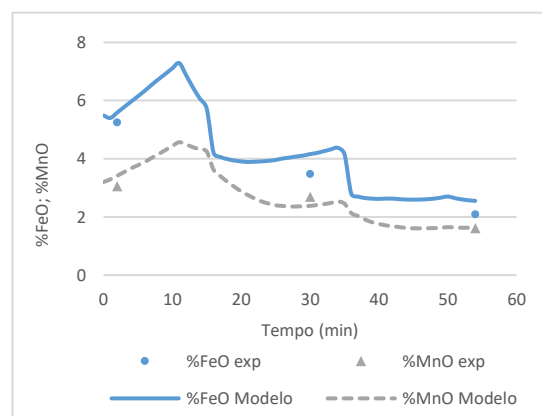


Figura 5.21 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida AK2

Apenas a corrida AK2 apresentou aderência entre o teor de FeO observado nos dados experimentais e o teor de FeO simulado. Foi justamente esta corrida que apresentou maior nível de oxidação no início do processo no aço líquido (oxigênio inicial de 75ppm)

e na escória (FeO + MnO inicial de 8,4%), levando na simulação ao teor final de FeO da escória de 2,55%. Na corrida AK1 o teor final de FeO na escória simulado foi de 0,29%, e os dados experimentais não abaixaram de 1,4%.

As figuras 5.22 e 5.23 exibem a evolução do teor de FeO e MnO na escória ao longo do tempo de tratamento para as corridas ASK1 e ASK2, uma série exibe os dados experimentais e outra a simulação do modelo.

Para a corrida ASK1, figura 5.22, o teor de FeO observado ao final do tratamento foi de 0,80%, enquanto o previsto no modelo de 0,06%. O teor de MnO observado ao final do tratamento foi de 0,06%, enquanto o previsto no modelo de 0,11%.

Para a corrida ASK2, figura 5.23, o teor de FeO observado ao final do tratamento foi de 1,25%, enquanto o previsto no modelo de 0,06%. O teor de MnO observado ao final do tratamento foi de 0,09%, idêntico ao previsto no modelo de 0,09%.

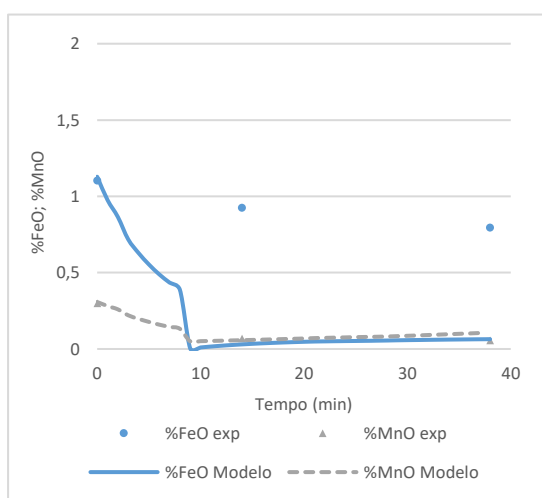


Figura 5.22 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida ASK1

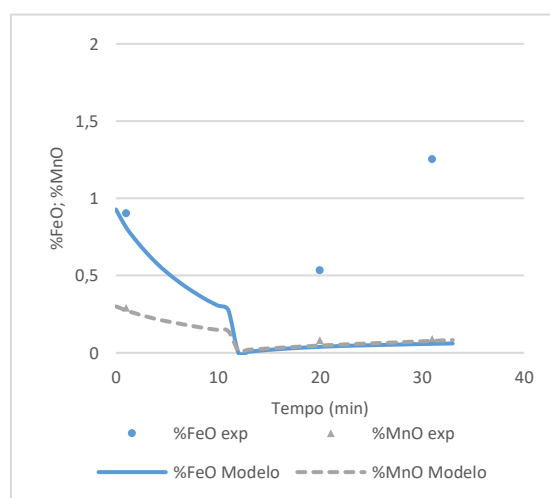


Figura 5.23 Evolução teor de FeO e MnO escória corrida ASK2

É possível observar nos gráficos 5.22 e 5.23 que o modelo prevê significativa redução do FeO e MnO da escória, enquanto no processo industrial, de acordo com dados experimentais, apenas o MnO seguiu esta redução, o FeO manteve-se em valores mais elevados que os simulados.

Já foi observado em outros trabalhos industriais a resistência em reduzir o teor do FeO, comparando com o teor esperado caso o sistema estivesse evoluindo para a estado de equilíbrio. Uma provável razão é a reoxidação da escória pelo ar atmosférico. Apesar

de, nesta simulação, ter sido considerada entrada de oxigênio, esta entrada de oxigênio foi simulada apenas no instante de reação entre metal e escória (R3), colocando a escória em uma situação de competição com o aço líquido, de potencial de oxigênio menor, pelo oxigênio. Esta pode ser a razão pela qual o FeO experimental ficou com valores maiores dos simulados.

Para as corridas do tipo de aço AK o teor de FeO da escória ficou acima de 1,40% para ambas as corridas, mesmo com o longo tempo de contato com o metal de baixo teor de oxigênio, portanto o uso de desoxidantes de escória neste tipo de aço é fundamental para a obtenção de teor de FeO menor que 1%.

5.7. Evolução composição química

As figuras 5.24 a 5.27 exibem os demais elementos constituintes do aço líquido em estudo: C, Mn e Si. As figuras 5.24 a 5.25 referem-se as corridas tipos de aço AK e as figuras 5.26 e 5.27 referem-se as corridas tipo de aço ASK.

Para as corridas AK, figuras 5.24 e 5.25 percebe-se boa aderência dos resultados da simulação frente aos dados experimentais.

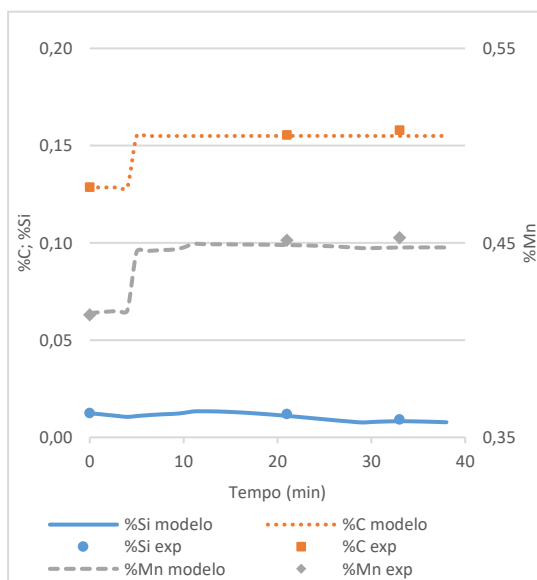


Figura 5.24. Evolução composição química aço corrida AK1

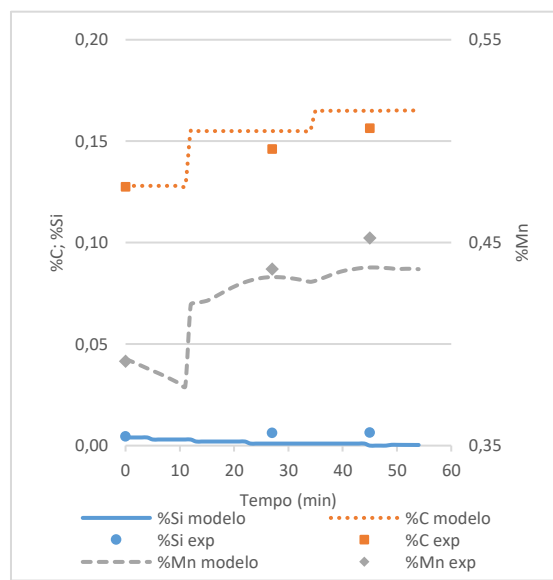


Figura 5.25. Evolução composição química aço corrida AK2

Para as corridas ASK1 e ASK2, o elemento silício apresentou um desvio significativo entre a simulação do modelo, 0,168% e 0,153%, e o resultado experimental, 0,190% e 0,173%, respectivamente, conforme figuras 5.26 e 5.27. A hipótese considerada foi que para este tipo de aço a propensão a reoxidação é menor e que sobre estas circunstâncias a taxa de entrada de oxigênio real foi menor que a considerada na simulação.

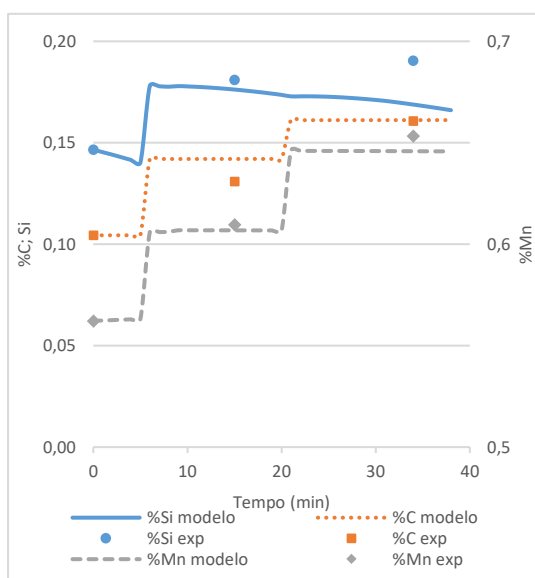


Figura 5.26. Evolução composição química aço corrida ASK1

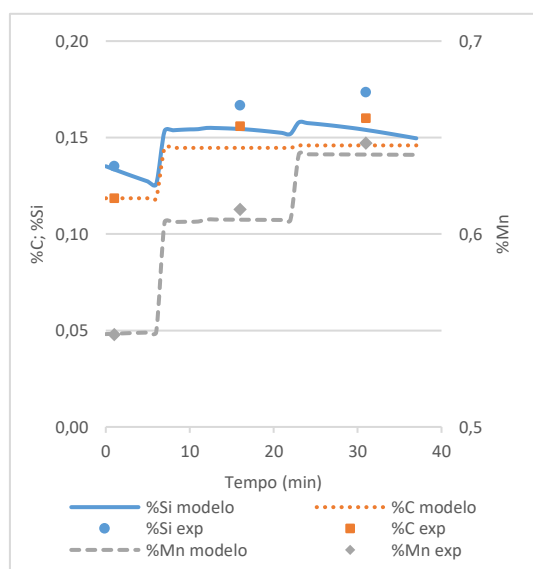


Figura 5.27. Evolução composição química aço corrida ASK2

As figuras 5.28 a 5.31 exibem os demais elementos constituintes principais da escória: CaO, Al₂O₃, SiO₂ e MgO. As figuras 5.28 a 5.29 referem-se as corridas tipos de aço AK e as figuras 5.30 e 5.31 referem-se as corridas tipo de aço ASK.

De acordo com as figuras 5.28 e 5.29, referente as corridas AK, percebe-se o efeito das adições de cal e a contínua incorporação de alumina na escória.

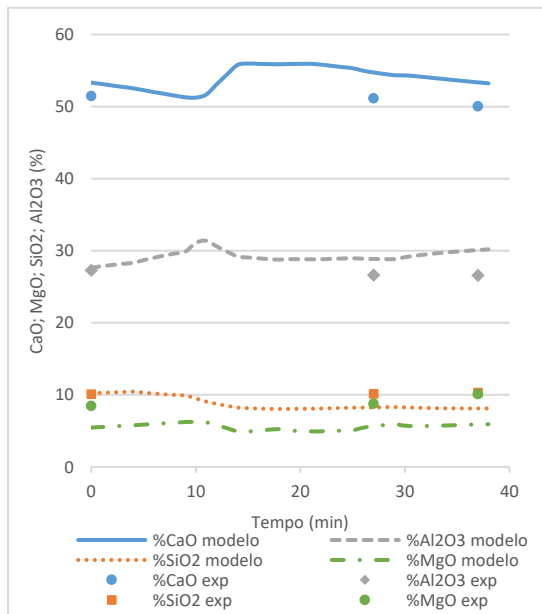


Figura 5.28. Evolução composição química escória AK1.

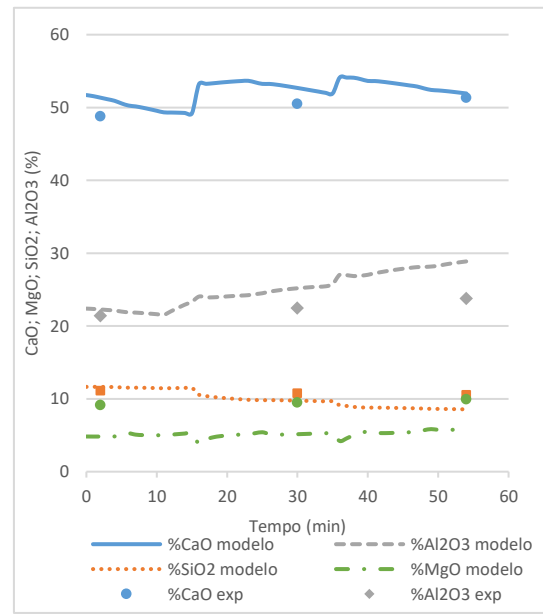


Figura 5.29. Evolução composição química escória AK2.

Da mesma forma para as corridas ASK, as figuras 5.30 e 5.31 demonstram o efeito das adições de cal e a contínua incorporação de alumina na escória.

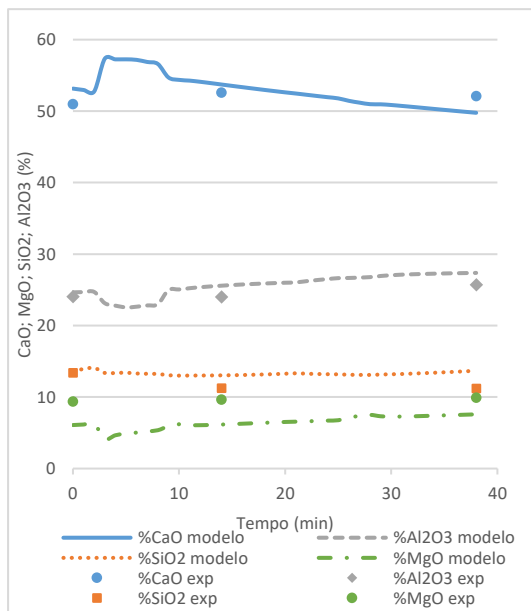


Figura 5.30. Evolução composição química escória AK2.

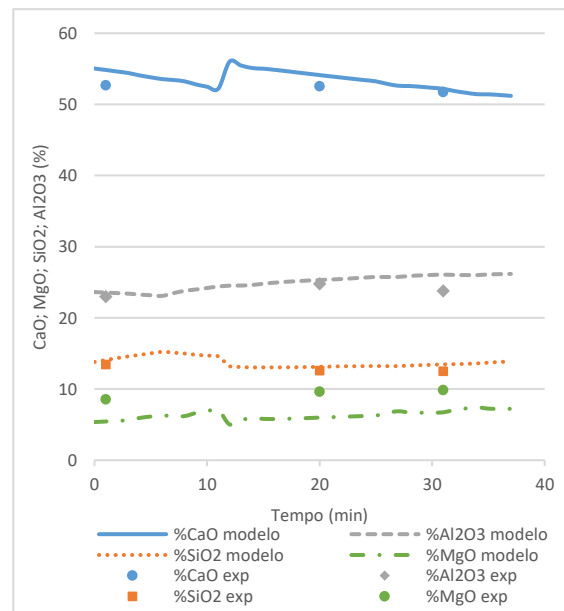


Figura 5.31. Evolução composição química escória AK2.

5.8. Evolução teor de enxofre

O gráfico da evolução do teor de enxofre exibe três séries de dados. Uma das séries é o teor de enxofre no volume total de metal (%S metal), outra série é o teor de enxofre em equilíbrio na fração de metal que participa da reação com a fração de escória (%S interface). A outra série são os dados experimentais obtidos com a amostragem realizada (%S). Importante observar neste gráfico que a diferença entre o teor de enxofre no volume total de metal e o da interface é a força motriz da reação de dessulfuração pela escória, conforme mencionado anteriormente na equação 3.29.

Este tipo de gráfico é muito útil para avaliar os impactos da sequência do processo na taxa de dessulfuração, como por exemplo, variação da vazão de gás de agitação (refletindo na constante cinética kA) e das adições, tanto de elementos desoxidantes, como de formadores de escórias.

Ao lado do gráfico de teor de enxofre no metal é exibido o gráfico do teor de enxofre na escória. Da mesma forma que para o metal, são exibidas três séries de dados, uma é o teor de enxofre na escória no volume total de escória (%S esc), outra série é o teor de enxofre em equilíbrio na fração de escória que participa da reação com a fração metal (%S esc int). A outra série são os dados experimentais obtidos (%S esc exp). Os gráficos 5.32 até 5.25 dados são para as corridas de aços acalmados ao alumínio (AK).

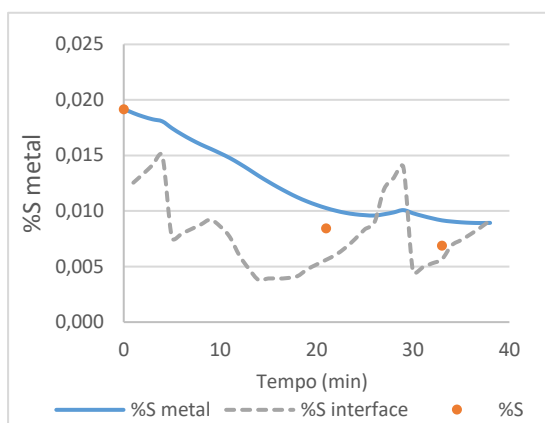


Figura 5.32. Evolução teor de S corrida AK1

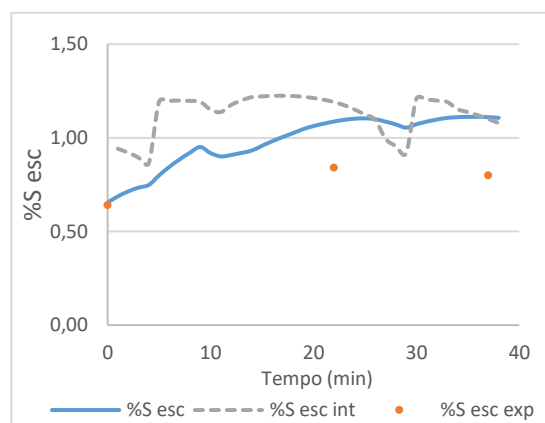


Figura 5.33. Evolução teor de S escória corrida AK1

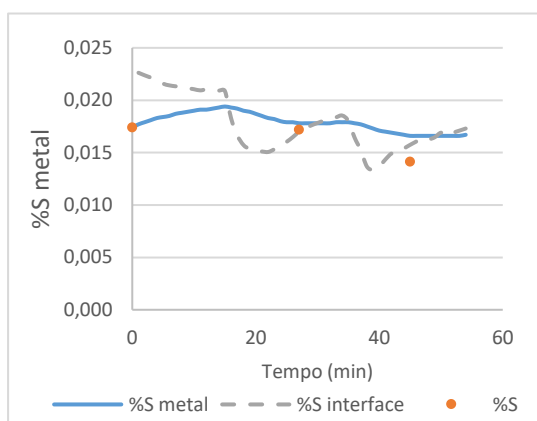


Figura 5.34. Evolução teor de S corrida AK2

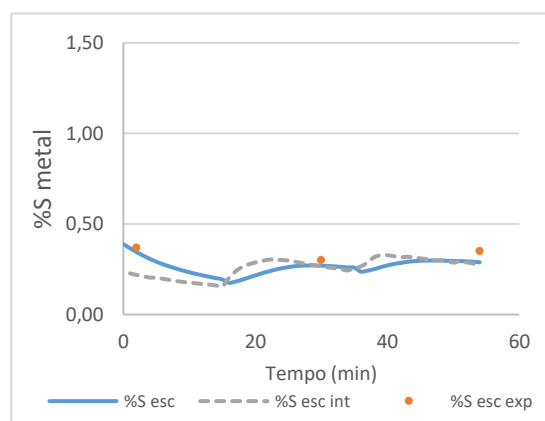


Figura 5.35. Evolução teor de S escória corrida AK2

Para a corrida AK1 observa-se dessulfuração do aço partir do teor inicial de S de 0,019% para 0,009% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,007%. Durante intervalo de tempo entre 25 e 30min, o modelo previu re-sulfuração do aço, devido ao S da interface estar maior que o do volume total do metal. O teor inicial de S na escória de 0,64% evoluiu para 1,10% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,80%.

Para a corrida AK2 observa-se re-sulfuração do aço a partir do teor inicial de S de 0,017% para 0,018% durante o intervalo de tempo entre 0 e 15min. A dessulfuração só ocorreu a partir do momento em que houve adição de alumínio e outras ligas. Após este intervalo, a dessulfuração ocorreu em taxa lenta, alcançando o valor mínimo de 0,016% no modelo e 0,014% experimental. O teor inicial de S na escória de 0,37% evoluiu para 0,27% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,35%. Estes dados indicam um processo pouco eficiente, a dessulfuração obtida ficou abaixo do esperado para o processo.

Os gráficos 5.36 até 5.39 são para as corridas de aços ASK.

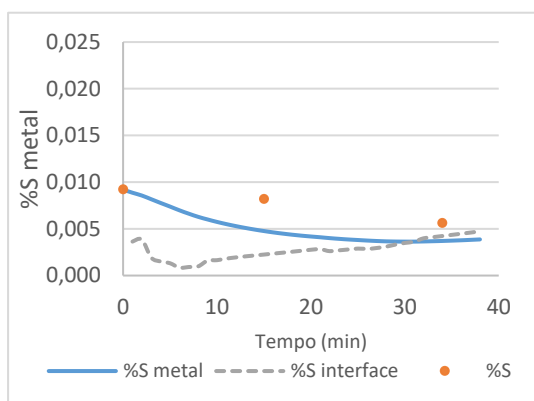


Figura 5.36 Evolução teor de S corrida ASK1

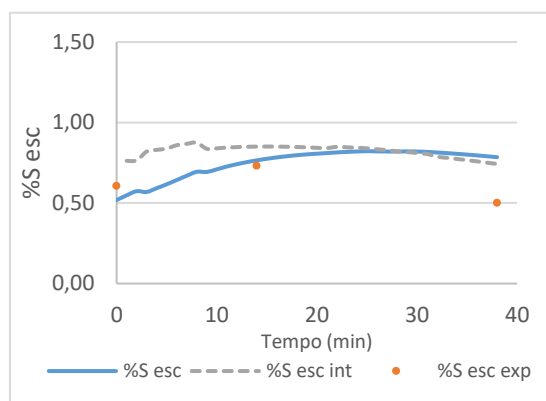


Figura 5.37. Evolução teor de S escória corrida ASK1

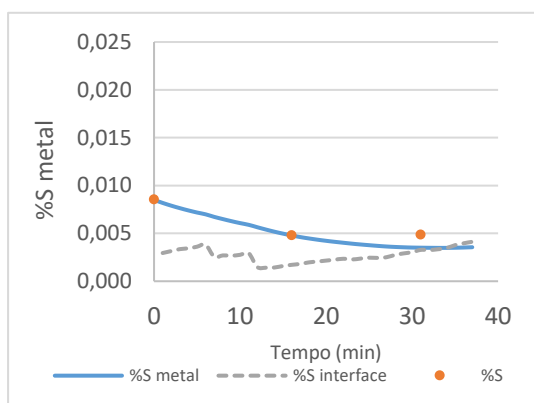


Figura 5.38. Evolução teor de S corrida ASK2

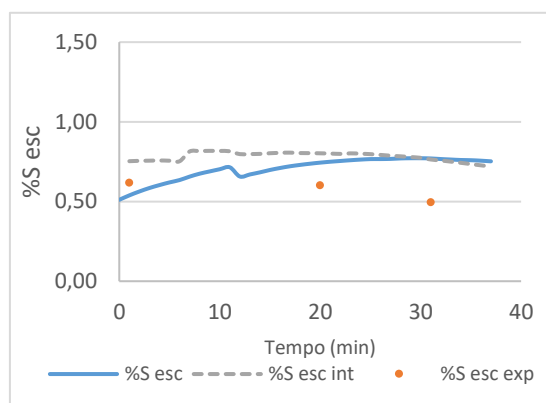


Figura 5.39. Evolução teor de S escória corrida ASK2

Para a corrida ASK1 observa-se dessulfuração do aço partir do teor inicial de S de 0,009% para 0,004% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,006%. Após o tempo 31min, o modelo previu re-sulfuração do aço, devido ao teor de S da interface estar maior que o teor de S do volume total do metal. O teor inicial de S na escória foi de 0,51% e ao final de 0,76% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,50%.

Para a corrida ASK2 observa-se dessulfuração do aço partir de um teor inicial de S de 0,009% para 0,004% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,005%. Após o tempo 31min, o modelo previu re-sulfuração do aço, devido ao teor de S da interface estar maior que o teor de S do volume total do metal. O teor inicial de S na escória foi de 0,51% e ao final de 0,78% no modelo, enquanto o valor experimental foi de 0,50%.

Para as corridas ASK1 e ASK2, o teor de S da escória observado nos dados experimentais foi significativamente menor que o simulado no modelo. Isso é em parte consequência do modelo prever teores menores de S no aço do que os observado nos dados experimentais, portanto esta massa de enxofre foi considerada como presente na fase escória pelo modelo.

5.9. Capacidade de sulfeto

A capacidade de sulfeto (C_s) da escória indica a máxima quantidade de enxofre possível de ser capturada por uma escória com determinada composição química. Este valor depende apenas da temperatura e da composição química da escória. Pode ser determinada por equações empíricas ou através de modelos complexos, como os utilizados nos softwares de termodinâmica computacional. Neste estudo foi utilizado o FactSage® para a determinação deste valor. Foi realizado um comparativo entre o cálculo de C_s a partir do dado de composição química experimental da última amostra de forno-panela e a composição química da escória (somente da fração líquida) determinada na simulação no modelo ao final do tratamento.

A interpretação do valor de capacidade de sulfeto, exibido na figura 5.40, é que quanto maior o valor, maior a capacidade de sulfeto. Portanto, como -1.9 é maior que -2.1, a corrida AK2 é a corrida com a maior capacidade de sulfeto, tanto considerando a composição química experimental como a simulação no modelo. Uma tendência geral observada é o valor de C_s calculado a partir de dados experimentais ser maior que o valor de C_s calculado a partir da composição química da escória líquida obtida pela simulação, exceto para a corrida AK1.

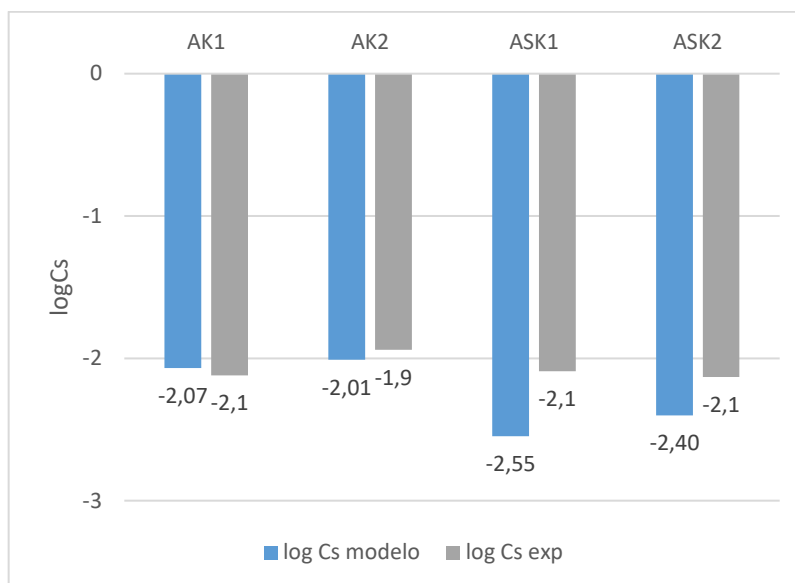


Figura 5.40. Capacidade de Sulfeto (C_s) calculada no FactSage® para escória do modelo e experimental

Em relação aos valores de C_s obtidos a partir da composição química do modelo é possível observar que as corridas dos tipos de aço AK apresentam maior valor de C_s do que as corridas dos tipos de aço ASK. O maior teor de sílica da escória dos aços ASK é causa deste comportamento.

5.10.Partição de enxofre

A partição de enxofre é uma medida da eficácia do processo de dessulfuração. Para as corridas avaliadas foram realizados cálculos da partição de S (L_s) com os dados do modelo e com os dados experimentais correspondentes ao final do processo e são exibidos na figura 5.41.

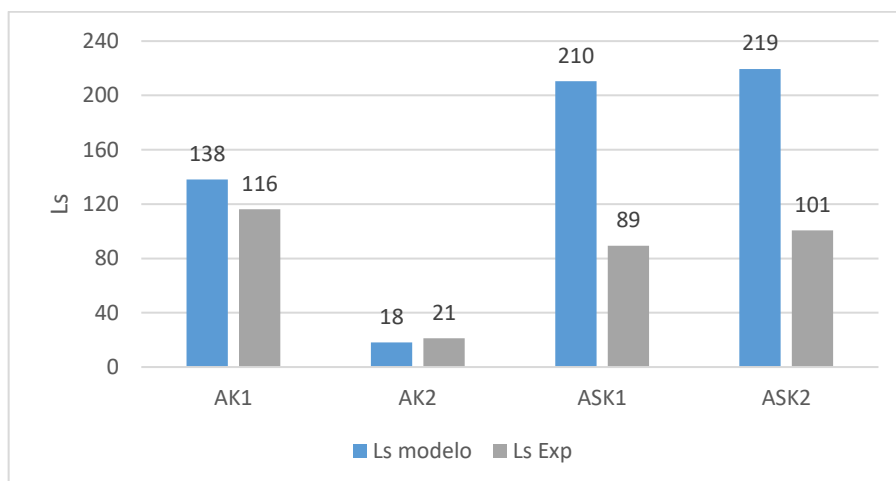


Figura 5.41. Partição de Enxofre (L_s) calculada para escória do modelo e experimental

Para as corridas AK percebe-se diferença significativa de valor entre as duas corridas. Para a corrida AK1, o valor de L_s modelo foi 138 e de L_s experimental foi 116. Para a corrida AK2, valor de L_s modelo foi de 18 e de L_s experimental foi de 21. Esta significativa diferença entre as corridas, devido ao maior teor de enxofre no aço e ao menor teor de enxofre na escória ao final do processo da corrida AK2, é consequência do maior nível de oxidação da escória AK2 ao longo de todo o tratamento.

Para as corridas ASK1 e ASK2 os valores foram similares entre as corridas. A menor partição de enxofre observada nos dados experimentais que calculado pelos dados do modelo é consequência do teor de S da escória observado nos dados experimentais significativamente menor que o simulado no modelo e o teor de S do aço observado nos dados experimentais menor que previsto.

5.11. Fração líquida escória

Nas simulações foi monitorado a formação de fase sólida e fase líquida de escória, a partir de sua composição química e quantidade. Nas simulações das 4 corridas, ao final do tratamento, o composto sólido observado foi apenas MgO e a fração líquida de escória foi entre 97,4% e 98,9%, indicado que o condicionamento da escória com MgO , no intuito de proteção dos refratários da linha de escória, foi efetivo.

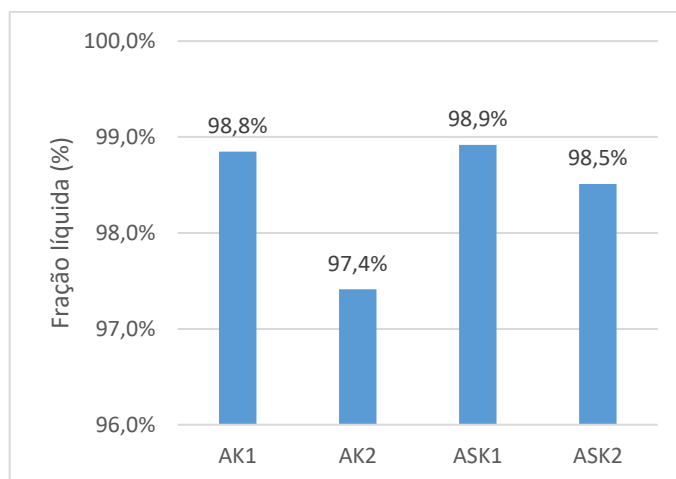


Figura 5.42. Fração líquida escória simulado pelo modelo ao final do tratamento

Não foi observada saturação em CaO da escória ao final do tratamento.

6. CONCLUSÕES

Um modelo EERZ no FactSage® foi desenvolvido para simular o processo industrial de FORNO-PANELA.

Para as faixas de vazão de gás de rinsagem utilizadas no processo, o coeficiente efetivo de transferência de massa do metal ($k_m A$) foi adequadamente previsto por equação da literatura.

Foi necessário considerar entrada de oxigênio no sistema para o resultado da simulação se aproximar do resultado experimental de composição química do aço.

Para o tipo de aço AK, a dessulfuração é muito sensível ao nível de oxidação da escória e aos efeitos da reoxidação do aço durante o tratamento. Desoxidantes de aço, escória e adições complementares de formadores de escória ao longo do tratamento contribuem para a eficácia da reação.

Para o tipo de aço ASK, a presença de silício no aço contribui significativamente para a desoxidação da escória e conseqüentemente para a dessulfuração.

Para ambos os tipos de aço, ao final do processo, observou-se apenas a saturação da escória com MgO. Buscar a saturação dupla com CaO ou até mesmo composição química de escória mais próxima da saturação é benéfico para a dessulfuração.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Incluir desoxidantes de escória nas simulações e identificar a eficiência típica de cada desoxidante.

Identificar se há relação entre potência de agitação e quantidade de reoxidação.

A fim obter maior precisão na análise, realizar balanço de massa integral do processo quantificando a massa de escória na panela após finalização do lingotamento.

Expandir o modelo para considerar a massa de óxidos oriunda do desgaste de refratários como formador de escória.

Objetivar composição química da escória líquida mais próxima do ponto de saturação em CaO para aumentar a capacidade de sulfeto da escória

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASAI, S., MUCHI, I., & KAWACHI, M. (1988). Fluid Flow and Mass Transfer in Gas Stirred Ladle. *Foundry Process*, pp. 2161-292.
- COSTA E SILVA, A. L. (2018). Non-metallic Inclusions in Steels - Origin and Control . *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 283-299.
- COSTA, L. T.(2012). *Simulação Fluidodinâmica Computacional para Estudo do Tratamento de Dessulfuração de Aço*. Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- COSTA, L. T. (2016). *Análise Integrada e Dinâmica dos Processos de Dessulfuração na Fabricação do Aço por Meio de Fluidodinâmica e Termodinâmica Computacional*. Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- DUFFY, J., INGRAM, M., & SOMMERVILLE, I. (1978). Acid-Base Properties of Molten Oxides and Metallurgical Slags. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 1410-1419.
- FACUNDES, W. (2019). *Avaliação da Taxa de Dessulfuração com Injeção de CaO/CaF₂ Micropulverizada no Forno Panela*. Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- FARAL, M., & GAYE, H. (1984). Metal Slag Equilibria. *Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*, pp. 159-179.
- FINCHAM, C. J., & RICHARDSON, F. D. (1954). The Behaviour of Sulphur in Silicates and Aluminates Melts. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 223, pp. 40-62.
- GHOSH, A. (2001). *Secondary Steelmaking: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press.
- GOULART, L. L. DE O., CASTRO, J. A. DE, & COSTA E SILVA, A. (2023). Development of a Computacional Thermodynamics EERZ Model for the Improvement of Hot Rolled Light Steel Profiles Steel Refininf. *Calphad*, 81:102550.
- HACK, K. (2021). FactSage - Teach. 2.1. GTT-Technologies.

- HOLAPPA, L. (2014). Secondary Steelmaking. Em *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3*, pp. 301-345. Elsevier.
- HSIEH, Y.-S., WATANABE, Y., ASAI, S., & MUCHI, I. (1983). Effect of Recirculating Flow Rate of Molten Steel in Refining Process. *Tetsu-to-Hagane* 69, pp. 596-603.
- LANGE, K. W. (1988). Thermodynamic and Kinetic Aspects of Secondary Steelmaking Process. *International Materials Reviews*, pp. 53-89.
- OETERS, F., PLUSCHKELL, W., EBERHARD, S., & WILHELMI, H. (1988). Fluid Flow and Mixing in Secondary Metallurgy. *Steel Research*, 59, pp. 192-201.
- PITTS-BAGGETT, A. (2018). The Effects Of Silicon on Dessulfurization in Aluminum-Killed Steels. *Iron & Steel Technology*, 15(10), pp. 70-78
- PRETORIUS, E., & OLTMANN, H. (s.d.). *Desulfurization*. Process Technology Group - LWB Refractories.
- ROY, D., PISTORIOUS, P., & FRUEHAN, R. (2013). Effect of Silicon on the Dessulfurization of Al-Killed Steels: Part I. Mathematical Model. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44B, pp. 1086-1094.
- SCHRAMA, F. N., BEUNDER, E. M., DEN BERG, B. V., YANG, Y., & BOOM, R. (2017). Sulphur Removal in Ironmaking and Oxygen Steelmaking. *Ironmaking and Steelmaking*, pp. 333-343.
- SILVA, C. A., SILVA, I. A., CASTRO, L. F., TAVARES, R. P., & SESHADRI, V. (2018). *Termodinâmica Metalúrgica*. São Paulo: Blucher.
- SILVA, V., LEITÃO JR, L., SANTOS, E., SILVA, A., & COSTA E SILVA, A. (2018). Evaluating Slag-Metal Equilibrium in Secondary Steelmaking. *49° Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos da ABM*. São Paulo.
- SOSINSKY, D., & SOMMERVILLE, I. (1986). The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity and Metallurgical Slags. *Metallurgical Transactions B*, pp. 331-337.
- TSAO, T., & KATAYAMA, H. (1986). Sulphur Distribution Between Liquid Iron and CaO-MgO- Al₂O₃-SiO₂ Slags Used for Ladle Refining. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 26(8), pp. 713-723.

- TURKDOGAN, E. T. (1996). *Fundamentals of Steelmaking*. London: The Institute of Materials.
- VAN ENDE, M.-A., & JUNG, I.-H. (February de 2017). A Kinetic Ladle Furnace Process Simulation Model: Effective Equilibrium Reaction Zone Model Using FactSage Macro Processing. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48B, pp. 28-36.
- VAN ENDE, M.-A., KIM, Y.-M., CHO, M.-K., CHOI, J., & JUNG, I.-H. (2011). A Kinetic Model for the Ruhrstahl Heraeus (RH) Degassing Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42B, pp. 477-489.
- YOUNG, R., HASSAL, G., DUFFY, J., & XU, Z. (1992). Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag-metal partitions. *Ironmaking Steelmaking*, 29, 201