



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia da UFMG



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

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DA TAXA DE DESSULFURAÇÃO COM INJEÇÃO
DE CaO/CaF₂ MICROPULVERIZADA NO FORNO PANELA**

Autor: Willian Facundes

Orientador: Luiz Fernando Andrade de Castro

Agosto/2019

Willian Facundes

**AVALIAÇÃO DA TAXA DE DESSULFURAÇÃO COM INJEÇÃO
DE CaO/CaF₂ MICROPULVERIZADA NO FORNO PANELA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para obtenção do grau de mestre em engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2019

F143a Facundes, Willian.
Avaliação da taxa de dessulfuração com injeção de CaO/CaF₂ micropulverizada no forno panela [recurso eletrônico]/Willian Facundes. – 2019.
1 recurso online (xii, 92 f. : il., color.) : pdf.
Orientador: Luiz Fernando Andrade de Castro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
Bibliografia: f. 86-92.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.
1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Aço - Metalurgia - Teses. 4. Dessulfuração - Teses. I. Castro, Luiz Fernando Andrade de. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.
CDU: 669(043)

Ficha catalográfica: Biblioteca Profº Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

À Deus, aos meus filhos Bernardo, Gustavo e minha esposa Julieta
pela compreensão nos momentos de ausência. Aos meus pais
Francisco e Maria e minha irmã Shirlen.

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a Deus e a todos aqueles que colaboraram para a realização deste trabalho, em particular:

Professor Luiz Fernando Andrade de Castro pela sua dedicação, orientação e incentivo no trabalho desenvolvido.

Aos engenheiros da gerência técnica de Aciaria Marlon José e João Domingos pelas discussões e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao engenheiro pesquisador Leonardo José pelo apoio e atenção demonstrada.

Dr. Sérgio Luiz de Souza Costa pelas discussões e sugestões apresentadas que muito contribuíram para construção deste trabalho.

Ao engenheiro Filipe Bueno da Solvi Insumos e Lucas Costa pelo apoio nas análises dos resultados.

Aos colegas do laboratório químico de Aciaria Omar Siqueira e Reinaldo Rodrigues pelo apoio incondicional com as análises das amostras.

Aos operadores do forno panela da Aciaria 2 e em especial Luis Henrique pelo apoio durante a execução dos testes experimentais.

Ao engenheiro José Flavio Viana pela atenção demonstrada.

A todos os colegas de classe e equipe de Aciaria que apoiou e deu suporte durante todo o trabalho.

Agradeço à Usiminas pelo apoio institucional e financeiro para tornar este sonho realidade.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais pelo suporte.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
RESUMO.....	xi
Abstract.....	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Geral.....	3
2.2 Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Fluxo de Produção	4
3.2 Dessulfuração de Gusa.....	5
3.2.1 Dessulfuração em Carro Torpedo (CT)	5
3.2.2 Dessulfuração em Panela Pelicano	6
3.3 Refino Primário – Convertedor LD	8
3.4 Refino Secundário.....	9
3.4.1 Forno Panela	9
3.5 O Equipamento de Injeção de Pó.....	11
3.5.1 Layout Geral do Equipamento	11
3.5.2 Lanças para injeção.....	13
3.6 Termodinâmica da Dessulfuração	15
3.7 Cinética da Dessulfuração	16
3.8 Injeção de Pó para Dessulfuração	21
3.8.1 Misturas Dessulfurantes.....	25
3.8.2 Tamanho das Partículas	28
3.9. Principais Fatores que afetam a Dessulfuração	33
3.9.1 Escória de LD	33
3.9.2 Escórias Sintéticas para Tratamento de Refino Secundário	36

3.9.3 Escória de Forno Panela	39
3.9.4 Estrutura das Escórias	39
3.9.5 Basicidade	41
3.9.6 Viscosidade	42
3.9.6 Capacidade de Sulfeto e Partição de Enxofre	44
3.9.7 Influência da Oxidação da Escória	48
3.10 Importância da Desoxidação para o Processo de Dessulfuração	50
3.10.1 Desoxidação com FeMn	51
3.10.2 Desoxidação com SiMn	52
3.10.3 Desoxidação com Al	53
4. METODOLOGIA	55
4.1 Fluxo de Produção das Corridas Experimentais	56
4.2 Processos Experimentais	57
4.3 Amostragem	58
4.3.1 Temperatura	60
4.3.2 Amostragem para Análise da Composição Química do Aço	60
4.3.3 Amostragem de Composição Química da Escória	62
4.4 Controle da Taxa de Injeção	65
4.5 Controle da passagem de Escória do Convertedor para Panela	65
4.6 Grau de Dessulfuração	66
4.7 Equação Preditiva da Mistura Micropulverizada	66
5. resultados e discussão	68
5.1 Análises Químicas dos Constituintes das Escórias	68
5.2 Viscosidade, Temperatura Liquidus e Fração de Escória Líquida	69
5.3 Partição de enxofre	73
5.4 Análise do processo de dessulfuração por injeção de gás e injeção de pó	74
5.5 Dessulfuração utilizando injeção de mistura micropulverizada em aços classe AA e AS	75

5.6 Validações das equações obtidas	79
6. CONCLUSÕES	84
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma de Produção de aço na Aciaria 2 (Documento Interno da Usiminas)	5
Figura 3.2 - Dessulfuração de gusa em carro torpedo (Mansur, 2008)	6
Figura 3.3 - Métodos de dessulfuração em panela pelicano (Kirmse, 2006 apud Takano)	6
Figura 3.4 - Representação esquemática do sistema de adições em panela pelicano para dessulfuração na Usiminas Ipatinga (Costa et al., 1999)	7
Figura 3.5 - Etapas de processo do BOF (Documento Interno da Usiminas).....	8
Figura 3.6 - Vista esquemática do forno panela.	10
Figura 3.7 - Princípio do equipamento de injeção de TN (Ghosh, 2001).....	12
Figura 3.8 - Princípio do equipamento de injeção SL com unidade dispensadora de pó estacionária (Ghosh, 2001).....	12
Figura 3.9 - Sistema de injeção multicontainer com dispensador estacionário de Scandinavian Lancers (Oberg e Weiss, 1980)	13
Figura 3.10 - Esboço do bocal de injeção (Ghosh, 2001).....	14
Figura 3.11 - Resultados de dessulfuração usando diferentes técnicas de injeção: (A) injeção superficial (B) injeção com lança profunda (Ghosh, 2001).....	15
Figura 3.12 - %S versus tempo para diferentes valores de k (Keskinkiliç, 2007).....	19
Figura 3.13 - Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Costa, 2012)	20
Figura 3.14 - Influência da camada de escória na dessulfuração do aço (Costa, 2012) .	20
Figura 3.15 - Processo de injeção de mistura micropulverizada em panelas (Lehner, 1977).....	22
Figura 3.16 - Metodologia de amostragem durante a injeção de pó (Hara et al., 1988)	23

Figura 3.17 - Mudança do teor de enxofre no aço contendo 70%CaO - 30%Al ₂ O ₃ CaF ₂ e injeção de gás (Hara et al., 1988).....	24
Figura 3.18 - Evolução do teor de enxofre ao longo do tratamento (Costa, Vianna e Barros, 1989).....	25
Figura 3.19 - Binário CaO-CaF ₂ (Kirmse, 2006).....	27
Figura 3.20 - Influência do tamanho da partícula de cal sobre a taxa de dessulfuração (Kermse, 2006 apud Ohya, 1977)	29
Figura 3.21 - Efeito do tamanho médio das partículas no coeficiente de transferência de massa K _{bp} . K _{bg} , K _{ts} (Seshadri et al., 1996).....	30
Figura 3.22 - Efeito do tamanho das partículas de pó no processo de dessulfuração do aço (Zhu et al., 2016)	31
Figura 3.23 - Efeito do tamanho das partículas de pó na taxa de dessulfuração do aço (Zhu et al., 2016)	32
Figura 3.24 - Relação da reversão do fósforo e reação de [Al] e [Si] no aço com base na escória passante para panela (Ghosh, 2001).....	35
Figura 3.25 - Sistemas de retenção de escória do convertedor (Keskiniliç, 2007).....	36
Figura 3.26 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Mills, 1995)	38
Figura 3.27 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -CaF ₂ (Mills, 1995).....	38
Figura 3.28 - Estrutura esquemática da sílica polimerizada (Turkdogan, 1996).....	40
Figura 3.29 - Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico (Fruehan, 1998)	41
Figura 3.30 - Relação entre a concentração de Al ₂ O ₃ e CaO na dessulfuração (Pretorius, 2002).....	44
Figura 3.31 - Coeficiente de partição de enxofre do equilíbrio entre metal e escória, contendo 0,03% de Al, Sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO (5%) a 1600°C (Fruehan, 1998)	45
Figura 3.32 - Capacidade de sulfeto em função da temperatura e Al ₂ O ₃ na escória de topo (Anderson, Jonsson e Hallberg, 2000)	46

Figura 3.33 - Representação esquemática do efeito da formação da escória e desoxidação sobre a distribuição de enxofre (Holappa, 1980).....	47
Figura 3.34 - Capacidade de enxofre (Cs) e aCaO no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-SiO ₂ (Ribeiro, 2007 e Holappa 1980).....	47
Figura 3.35 - Efeito do %FeO + %MnO na escória na dessulfuração do aço (Keskinliç, 2007 e Pretorius, 2002).....	48
Figura 3.36 - Influência de FeO e MnO na distribuição do enxofre na escória após o tratamento (Szekely, Carlsson e Helle 1988).....	49
Figura 3.37 - Influência de FeO e MnO na distribuição do enxofre na escória após o tratamento (Szekely, Carlsson e Helle 1988).....	50
Figura 3.38 - Mudança do teor de oxigênio no aço líquido após a adição de manganês (Ghosh, 2001).....	51
Figura 3.39 - Diagrama de equilíbrio entre o Alumínio e Oxigênio via Thermocalc (Grillo, 2015).....	53
Figura 3.40 - Valores de oxigênio medidos em função do teor de Alumínio (Kor e Glaws, 1998).....	54
Figura 4.1 - Classes dos aços tratados na Usiminas.....	55
Figura 4.2 - Fluxo de tratamento das corridas ultra baixo enxofre na aciaria da Usiminas.....	57
Figura 4.3 - Fluxograma previsto para realização dos experimentos.....	59
Figura 4.4 - Pontos de amostragens dos testes experimentais.....	60
Figura 4.5 - Imagem à esquerda indica uma coquilha no interior do cartucho, e à direita, amostra de aço tipo pirulito.....	61
Figura 4.6 - Espectrômetro de emissão ótica ARL 4460.....	62
Figura 4.7 - Analisador de Enxofre e Carbono LECO CS-600.....	62
Figura 4.8 - Representação esquemática da retirada de amostra de escória no convertedor.....	63

Figura 4.9 - Representação esquemática da retirada de amostra de escória no Forno Panela.....	63
Figura 4.10 - Imagem à esquerda indica um dosador e recipiente para preparação da amostra de escória, e à direita, o aparelho responsável pela preparação automática da amostra.....	64
Figura 4.11 - Espectrômetro de Raios – X ARL 9800 XP	64
Figura 4.12 - Gráfico de tendência com a variável taxa de injeção	65
Figura 4.13 - Sistema Thermographic Slag Detection TSD	66
Figura 4.14 - Tela do sistema de injeção de mistura micropuleverizada na panela	67
Figura 5.1 - Cal (kg) adicionada durante o vazamento de aço no convertedor	69
Figura 5.2 - Propriedades físicas das escórias dos aços de classes AA e AS	70
Figura 5.3 - Simulação das fases formadas em aços (a) acalmados ao alumínio e silício; (b) acalmados ao alumínio	71
Figura 5.4 - Simulação das fases (a) máximo grau de dessulfuração; (b) mínimo grau de dessulfuração	72
Figura 5.5 - Partição de enxofre (LS) em relação ao grau de dessulfuração dos aços ...	73
Figura 5.6 - Práticas utilizadas para dessulfuração no forno panela da Usiminas.....	74
Figura 5.7 - Teste t comparativo da prática de dessulfuração com borbulhamento de argônio (lança) e injeção de pó	75
Figura 5.8 - Grau de dessulfuração dos aços classes AA e AS	76
Figura 5.9 - Teste t comparativo de dessulfuração para as classes de aço AA e AS.....	77
Figura 5.10 - Comportamento do enxofre ao longo do tempo de injeção da mistura	78
Figura 5.11 - Evolução do teor de enxofre durante a dessulfuração.....	80
Figura 5.12 - Consumo específico de mistura antes e após otimização do processo	81
Figura 5.13 - Tempo de injeção de mistura antes e após otimização	82
Figura 5.14 - Consumo de alumínio em função da taxa de dessulfuração	83

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 - Principais equipamentos das aciarias da Usina de Ipatinga	4
Tabela III. 2 - Propriedades dos materiais simulados (Costa 2012 apud Patil et al 2010 e Mills, K., 2008).....	19
Tabela III. 3 - Fornecedores potenciais de sistemas de injeção (Hara et al., 1988).....	23
Tabela III. 4 - Agentes dessulfurantes para injeção de pó (Szekely; Carlsson e Helle, 1988)	26
Tabela III.5 - Agentes dessulfurantes para injeção de pó (Documento Interno da Usiminas)	28
Tabela III.6 - Agentes dessulfurantes para injeção de pó (Documento Interno da Usiminas)	32
Tabela III.7 - Faixa de composição química da escória de LD obtida no fim de sopro (Campos, 1980 apud Costa, 2012)	34
Tabela III.8 - Faixa de composição química da escória de forno panela obtida no fim de tratamento (Aminorroaya, 2004).....	39
Tabela V.1 - Média das análises químicas dos constituintes da escória.....	69
Tabela V.2 - Resultados obtidos após validação das equações preditivas.....	80

RESUMO

O aumento da demanda por aço com baixo teor de enxofre, tem levado indústrias siderúrgicas a estudar formas de otimizar o tratamento de dessulfuração no aço, visando reduzir não somente o teor de enxofre mas também o tempo de tratamento do aço no refino secundário. Diante disso, a prática de injeção de mistura micropulverizada torna-se uma alternativa que pode atender essas situações. Por isso, esse assunto tem sido objeto de estudos, principalmente no que se refere à taxa de injeção, granulometria dos agentes dessulfurantes e dos mecanismos de reação envolvidos no processo.

No presente trabalho, foram desenvolvidas equações preditivas para cálculo da mistura utilizada para dessulfuração em aços acalmados ao alumínio e silício (AS) e aços acalmados ao alumínio (AA). Foram realizadas corridas de ambas as classes estudadas para validação destas equações. Além da previsão de mistura em função do teor de enxofre inicial e objetivado, foram determinadas curvas de previsão do teor de enxofre em função do tempo de injeção.

Comparou-se a remoção de enxofre por injeção de gás (lança) com vazão média de 110 Nm³/h, prática essa utilizada anteriormente na Usiminas e gás + mistura. Fez-se ainda uma comparação com a dessulfuração com utilização de plugue e verificou-se que a taxa de dessulfuração obtida pela injeção de gás e mistura foi 78% enquanto que somente com a injeção de gás foi de 22%.

O uso da mistura proposta no processo resultou na redução de 1,1 kg/t de mistura micropulverizada, 0,22 kg/t de alumínio, 3,3 kWh/t de energia, 0,034 kg/t de eletrodo e 2 minutos de tratamento.

ABSTRACT

Increasing demand for low Sulfur steel has led some steelmakers to study ways to optimize desulphurization treatment in steel, with a view to reducing not only the Sulfur content but also the treatment time of the secondary refining steel. Given this, the practice of micropulverized mixture injection becomes an alternative that can meet these two longings. Therefore, this subject has been the subject of some studies, especially regarding the injection rate, desulphurizing agent particle size and reaction mechanisms involved in the process.

In the present paper, predictive equations were developed to calculate the desulphurization mixture used in aluminum and silicon-killed steels (AS) and aluminum-killed steels (AA). Heats of both classes were performed to validate these equations. In addition to the mixture prediction as a function of the initial and objective Sulfur content, Sulfur prediction curves as a function of the injection time were determined.

Sulfur removal by gas injection (lance) with average flow of $110 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ was compared, a practice previously used in Usiminas and the gas + mixture. A comparison was also made between desulphurization using plug and it was found that the desulphurization rate obtained by gas injection and mixing was 78%, while with gas injection alone it was 22%.

The use of the proposed mixture in the process resulted in a reduction of 1.1 kg / t micropulverized mixture, 0.22 kg / t aluminum, 3.3 kWh / t energy, 0.034 kg / t electrode and 2 minutes of treatment.

1. INTRODUÇÃO

O enxofre é considerado um dos elementos mais prejudiciais ao aço. Com exceção dos graus resulfurados, o enxofre é uma impureza que diminui resistência ao impacto, ductilidade transversal e soldabilidade, podendo afetar tanto a qualidade interna quanto a superficial no produto. Portanto, esse elemento torna-se altamente indesejável em aplicações onde essas propriedades são importantes, como por exemplo, chapas para oleodutos, chapas de navio, rodas, vasos de pressão, etc. Além disso, também pode causar problemas de fragilidade à quente em aços com baixo teor de manganês (Keskinliç, 2007).

De acordo com Wei, Zhu e Yu (2000), um grande número de estudos indicaram que o teor de enxofre de muitos aços, aeronáutico, oleoduto, chapa de aço e outros, deve ser inferior a 10 ppm para satisfazer as necessidades do usuário.

Nos últimos anos, várias tecnologias e métodos para fabricar e obter aço com baixo e ultrabaixo teor de enxofre foram desenvolvidas e o tratamento de injeção de mistura micropulverizada dessulfurante no aço líquido tornou-se uma opção para otimizar esse processo.

Na Usiminas, o sistema de injeção de pó utiliza argônio como gás de arraste, necessário para transportar o pó pneumáticamente até o fundo da panela. Possui também dois co-injetores de pó, linha de alimentação, suporte de fixação da lança, silos de armazenamento, e lança refratária. A mistura micropulverizada utilizada para dessulfuração na panela é cal, fluorita e silicone, utilizado para aumentar a fluidez da mistura.

Normalmente, após o vazamento, a panela é direcionada para uma estação de refino secundário para produção dos aços ultrabaixo enxofre. Na Usiminas, o forno panela é o principal equipamento utilizado para promover a dessulfuração do aço no refino secundário. Diante disso, visando agilizar a produção desses aços decidiu-se pela aquisição de equipamento de injeção de pó, comissionado em 2016.

Porém, a quantidade de mistura dessulfurante a ser injetada e conseqüentemente o tempo necessário para o processo de dessulfuração necessita ser otimizado visando a injeção da mistura em quantidade bem dimensionada, agilizando o processo, reduzindo o custo e aumentando a produtividade no forno panela.

O presente trabalho constou do tratamento de 30 corridas de aço ultra baixo enxofre (≤ 60 ppm) onde foram retiradas cinco amostras de cada corrida em intervalos de 2 minutos. Posteriormente, foram identificadas e validadas equações de previsibilidade do peso da mistura aplicando uma regressão para determinar a variação do teor de enxofre ao longo do tempo de tratamento de dessulfuração e a equação que melhor define o processo.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Otimizar o processo de injeção de mistura micropulverizada dessulfurante no forno panela com objetivo de reduzir o consumo da mistura e o tempo gasto no tratamento.

2.2 Específicos

- ✓ Avaliar a condição termodinâmica e cinética do processo de dessulfuração no forno panela;
- ✓ Avaliar o grau de dessulfuração das classes de aços AA e AS;
- ✓ Desenvolver equações para predição da mistura a ser injetada em função dos teores de enxofre iniciais e teores de enxofre objetivados;
- ✓ Desenvolver equações que façam previsões dos teores de enxofre em função do tempo de injeção da mistura micropulverizada;
- ✓ Validar as equações obtidas nos experimentos;
- ✓ Avaliar as perspectivas de redução de custo de fabricação do aço líquido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mercado consumidor exige cada vez mais aços com requisitos de qualidade extremamente rigorosos, demandando faixa de composição química mais estreita. Diante disso, especial atenção tem sido dada ao controle dos teores de enxofre no aço. Na Usiminas Ipatinga, os aços ultrabaixo enxofre estão entre os principais tipos produzidos e fazem parte do seu *market share*.

3.1 Fluxo de Produção

A Usina Intendente Câmara foi inaugurada no dia 26 de outubro de 1962, em Ipatinga MG. A planta possui coqueria, sinterização, alto forno, aciaria, laminações a quente/frio e de chapas grossas. A empresa oferece aços para atender o mercado de chapas grossas, tiras a quente, laminados a frio, eletro galvanizados e galvanizados por imersão a quente. Possui duas Aciarias com capacidade produtiva de 3,5 Mt/ano. Um resumo dos principais equipamentos é apresentado na tabela 3.1.

Tabela III. 1 - Principais equipamentos das aciarias da Usina de Ipatinga

Processos	Aciaria n° 1	Aciaria n° 2
De-[S] em Torpedo	Sim	
De-[S] em Panela Pelicano	1	2
Sopro Combinado (LD-KGC)	3 x 80 t	2 x 180 t
Desgaseificador RH	0	2
Forno Panela	1	1
CAS-OB-PI	0	2
Estação de Argônio	1	1
Máquina vertical-curva	1 x 1 veio	2 x 2 veios
Escarfagem	Sim	

A Aciaria 2 corresponde a 75% da produção da Usina de Ipatinga e seu fluxo produtivo é mostrado na figura 3.1.

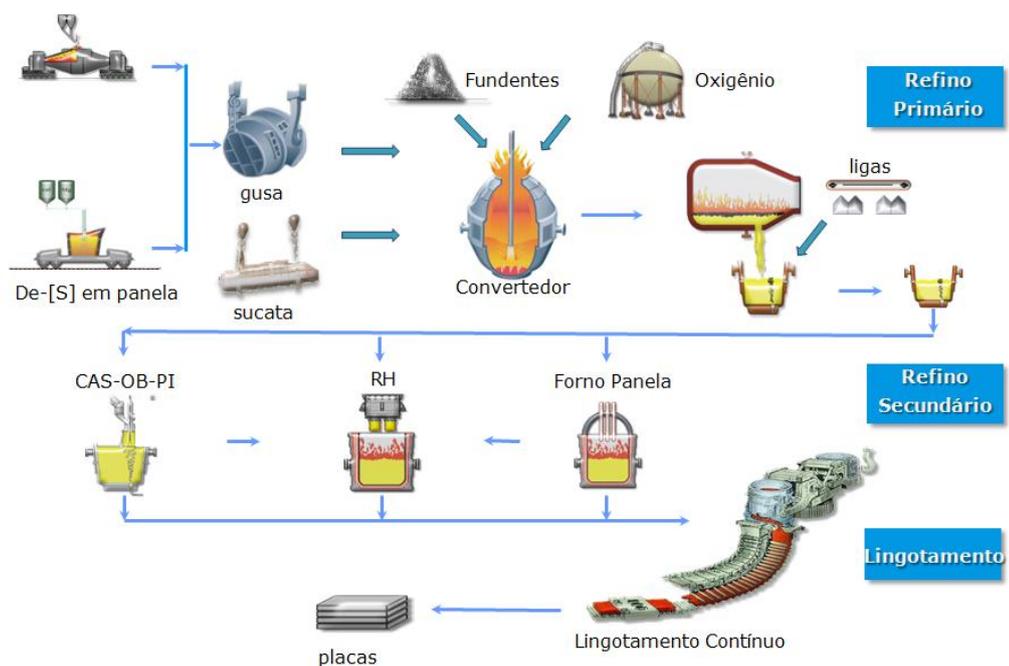


Figura 3.1 - Fluxograma de Produção de aço na Aciaria 2 (Documento Interno da Usiminas)

3.2 Dessulfuração de Gusa

Na maioria dos casos o enxofre é indesejável e para reduzi-lo a teores exigidos atualmente, torna-se necessário sua remoção. O enxofre é originado dos minérios, carvões e cales. A dessulfuração do gusa pode ser conduzida em carros torpedos (CT) ou painelas de transferência.

3.2.1 Dessulfuração em Carro Torpedo (CT)

De acordo com Kirmse (2006), a prática de dessulfuração em CT é muito utilizada no mundo. Contudo são pronunciadas as dificuldades do processo pela forma geométrica do carro torpedo, que foi idealizado com objetivo de preservar a temperatura do gusa. Em virtude dessa geometria, criam-se zonas mortas durante a dessulfuração afetando sua eficiência (Costa, 1996). A figura 3.2 ilustra o tratamento de injeção de pó no carro torpedo.

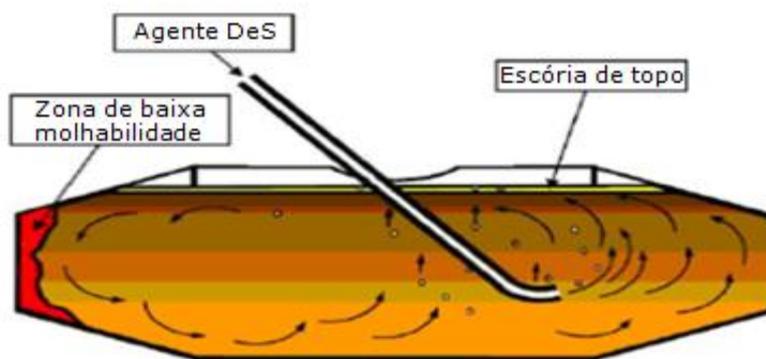


Figura 3.2 - Dessulfuração de gusa em carro torpedão (Mansur, 2008)

Após o processo de dessulfuração no carro torpedão, o ferro gusa é direcionado para a aciaria. Dependendo dos teores de enxofre exigidos, o ferro gusa pode ser submetido à etapa de dessulfuração na panela de gusa.

3.2.2 Dessulfuração em Panela Pelicano

Kirmse (2006) *apud* Takano (1997) explicitam os principais métodos para dessulfuração de gusa em panela, conforme figura 3.3.

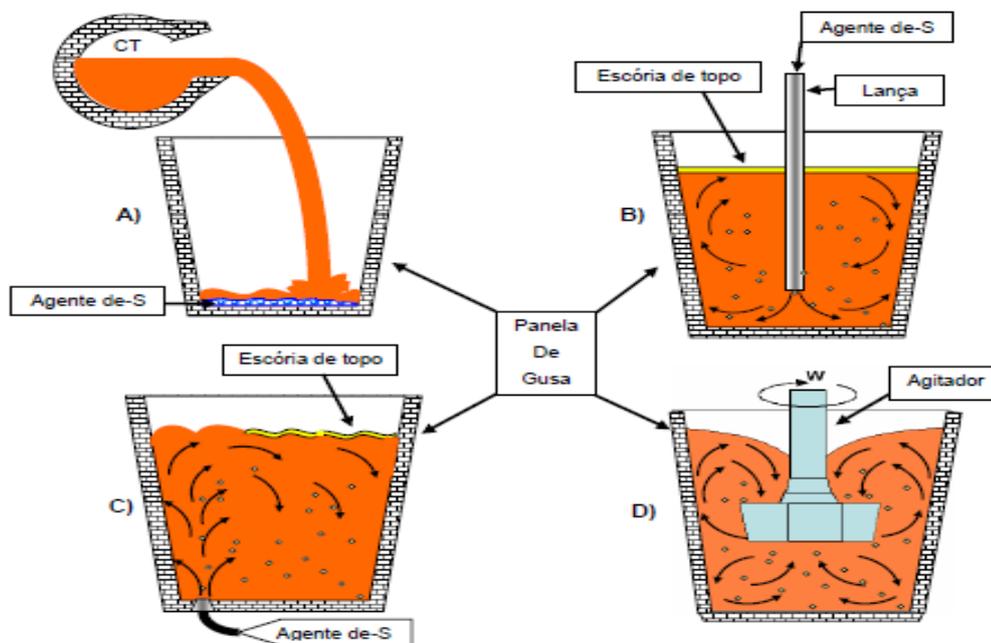


Figura 3.3 - Métodos de dessulfuração em panela pelicano (Kirmse, 2006 *apud* Takano)

Conforme figura 3.3, o método (a) conhecido como carbocal, consiste na adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e calcário no fundo da panela. Na sequência o gusa líquido é transferido para a panela promovendo a dessulfuração. A figura 3.3 (b) ilustra a injeção de pós dessulfurantes, no interior do metal líquido, utilizando lanças refratárias dotadas de movimento vertical e um gás de arraste (nitrogênio ou argônio). Outro método utilizado para dessulfuração em panela de gusa consiste na injeção de pós dessulfurantes no fundo da panela, conforme figura 3.3 (c). O último método apresentado é o Reator Kambara (KR), que consiste em panela agitada mecanicamente por uma pá rotativa inserida em sua parte superior. A este sistema é adicionado pelo topo o agente dessulfurante, conforme figura 3.3 (d).

Na Usiminas Ipatinga, a estação de dessulfuração de gusa em panela pelicano está instalada nas duas aciarias. O sistema de injeção possui 4 co-injetores (2 para cal e 2 para magnésio) e 2 lanças em cada estação de dessulfuração. A figura 3.4 mostra esquematicamente o sistema.

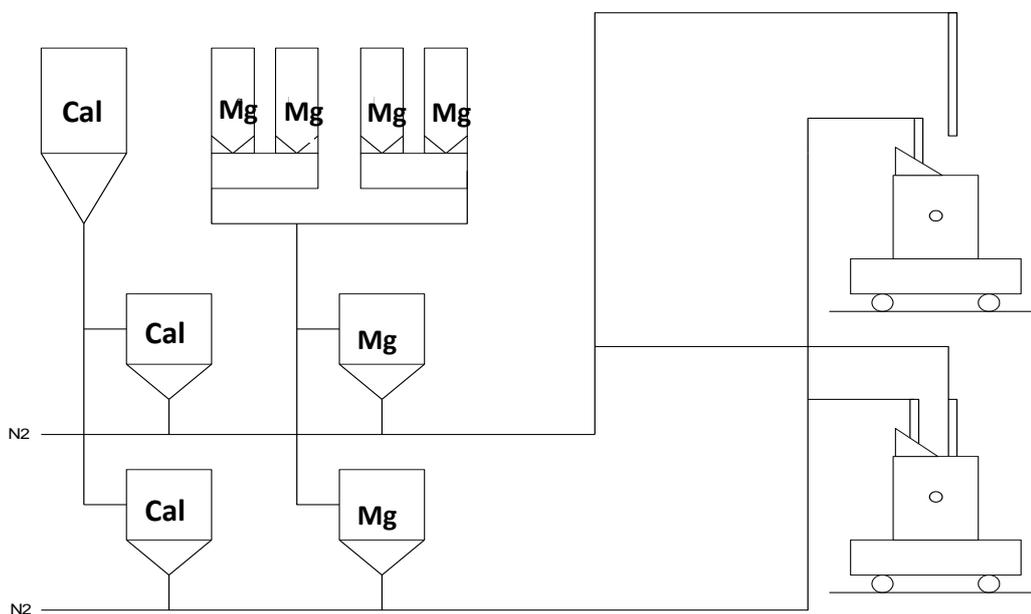


Figura 3.4 - Representação esquemática do sistema de adições em panela pelicano para dessulfuração na Usiminas Ipatinga (Costa et al., 1999)

Após a dessulfuração e a raspagem da escória, o gusa limpo é enviado para o processo de refino primário, onde é transformado em aço. O refino primário pode ser realizado

em diversos reatores, onde os principais são BOF (*Basic Oxygen Furnace*) e o EAF (*Electric Arc Furnace*). Na Usiminas, o processo de refino primário ocorre no reator BOF, ou comumente chamado convertedor LD (*Linz Donawitz*).

3.3 Refino Primário – Convertedor LD

O processo BOF é composto por etapas de carregamento, sopro e vazamento de aço. Neste processo, sucata de aço e ferro-gusa líquido é carregados no LD. Após o carregamento, uma lança refrigerada a água é inserida dentro do convertedor, sem entrar em contato com a carga, soprando oxigênio com alta pureza a altas vazões sobre a carga. São adicionados fundentes para auxiliar a formação da escória, a qual absorve impurezas e resíduos do processo de refino. Após o sopro inicia-se a etapa de vazamento do aço. Durante o vazamento são adicionados desoxidantes e ferro ligas para ajustar a composição química do aço de acordo com a qualidade produzida. Cal e escória sintética também podem ser adicionados visando proteção do aço do contato com atmosfera, absorção de inclusões e/ou dessulfuração do aço. A escória remanescente no convertedor é então vazada em um pote de escória e transportada para o pátio externo para beneficiamento, conforme mostra a figura 3.5.



Figura 3.5 - Etapas de processo do BOF (Documento Interno da Usiminas)

Após o vazamento de aço, são comumente realizadas medições de temperatura e amostragem para envio da panela a uma estação de refino secundário. Esta estação será responsável por ajustar a composição química do aço e controlar a temperatura para o lingotamento.

3.4 Refino Secundário

O refino secundário permite o enobrecimento do aço, promovendo uma melhor homogeneidade química, térmica e melhor limpidez, removendo parte das inclusões e alguns elementos indesejáveis ao aço. Esses tratamentos são diferentes conforme o tipo de aço, em virtude da garantia de qualidade. Segundo Lobato (2014), alguns destes equipamentos de refino secundário podem ser utilizados para estas aplicações, tais como: CAS-OB e/ou no forno panela e desgaseificador a vácuo (RH). O forno panela é mais indicado para produção de aços baixo enxofre por não alterar a composição química da escória.

3.4.1 Forno Panela

O forno panela tem como princípio de funcionamento a utilização de energia elétrica para o aquecimento do aço. Possui três eletrodos de grafite por onde se faz passar a corrente elétrica, promovendo o aquecimento do aço líquido. Possui uma abóbada refrigerada a água que minimiza o contato do aço com a atmosfera e capta os pós-gerados no processo. Pode utilizar lança, plug poroso e/ou agitação eletromagnética. Pode possuir também um sistema de adição de ligas, sistema de injeção de pó e/ou fios, adição de refrigerantes e fundentes conforme figura 3.6.

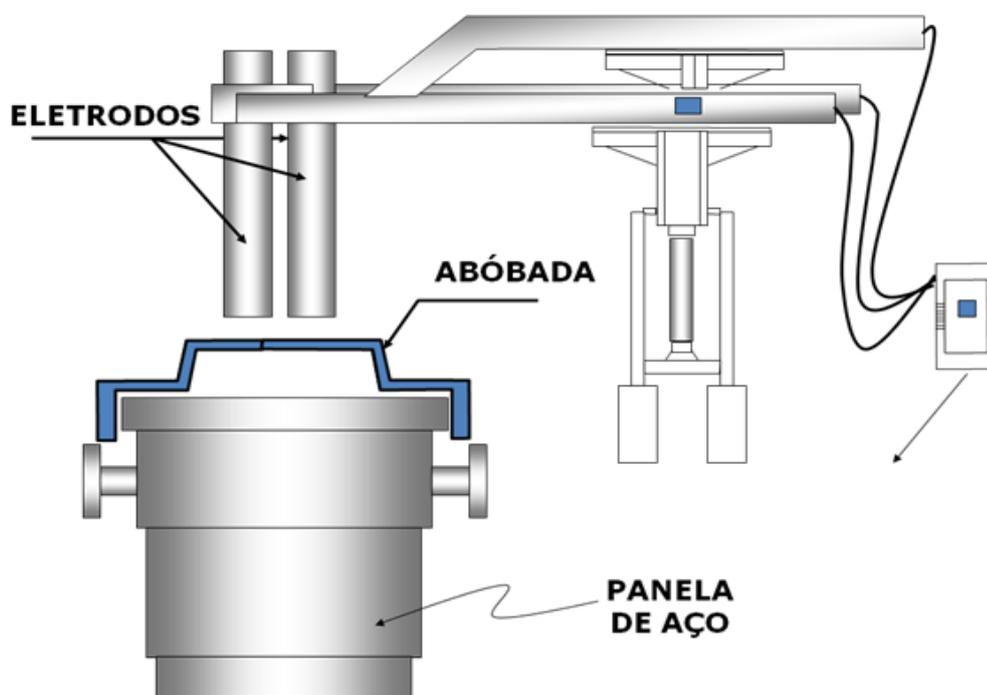


Figura 3.6 - Vista esquemática do forno panela.

O forno panela, apesar de ter sido desenvolvido com o objetivo principal de liberar o forno primário das funções de refino e aquecimento do aço, possui vantagens em termos de produtividade, qualidade e redução de custo que tem tornado cada vez mais utilizados nas aciarias (Sampaio, 2006).

As principais funções do forno panela são:

- Desoxidação;
- Aquecimento;
- Dessulfuração;
- Ajuste de composição química;
- Melhoria de limpidez;
- Globulização (Controle da morfologia de inclusões não metálicas).

A dessulfuração no forno panela pode ser feita por meio da interação metal-escória e por injeção de material dessulfurante no seio do metal via lança. Em ambos os procedimentos faz-se necessária agitação vigorosa para aumentar a interação metal-escória. Serão apresentados e discutidos os equipamentos e fundamentos da injeção de

pó, incluindo aspectos termodinâmicos e cinéticos. Finalmente, será apresentada uma análise dos principais fatores que afetam a eficiência desse processo.

3.5 O Equipamento de Injeção de Pó

A injeção de pó foi introduzida na década de 70 e desde então os processos de injeção também estão sendo amplamente utilizados para a dessulfuração de gusa e de aço líquido. Um grande número de processos patenteados subsequentemente foram desenvolvidos.

3.5.1 Layout Geral do Equipamento

O sistema de injeção de pó possui gás de arraste (nitrogênio ou argônio) necessário para transportar o pó pneumáticamente. Inclui um dosador de pó, linha de alimentação, suporte de fixação da lança, armazenamento, pesagem, mistura e lança refratária (Szekely, Carlsson e Helle, 1988 *apud* Lehner, 1977). O processo TN desenvolvido pela Thyssen Niederrhein na Alemanha, foi o primeiro processo de injeção comercial e seguido por Scandinavian Lancers (SL) alguns anos depois. Uma característica do processo TN é que o dosador e a lança constituem uma unidade integrada capaz de subir e descer um suporte vertical, de acordo com a figura 3.7. Por outro lado, o processo SL tem um dispensador separado conectado por uma mangueira flexível ao tubo de lança, conforme figuras 3.7, 3.8 e 3.9.

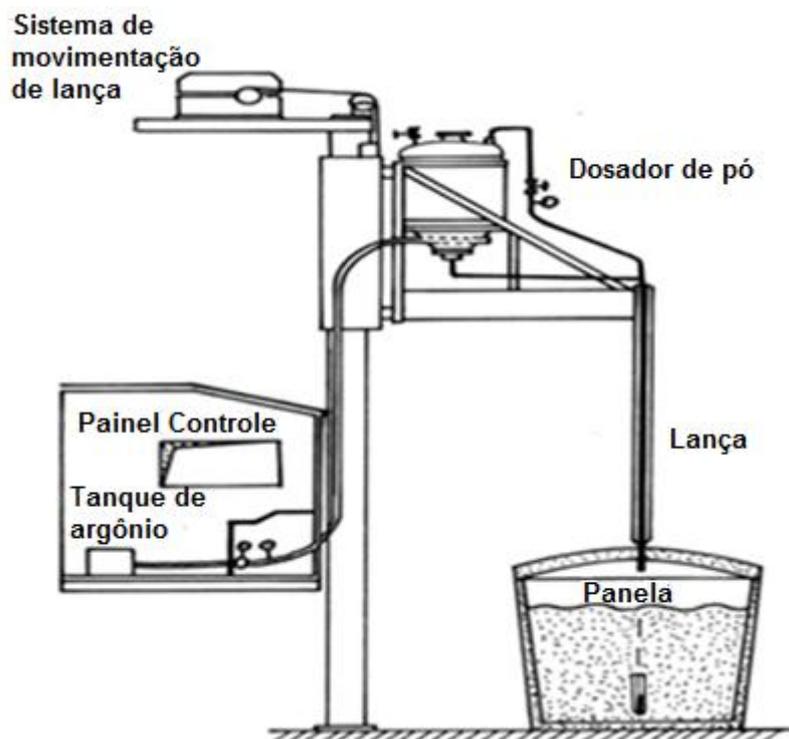


Figura 3.7 - Princípio do equipamento de injeção de TN (Ghosh, 2001)

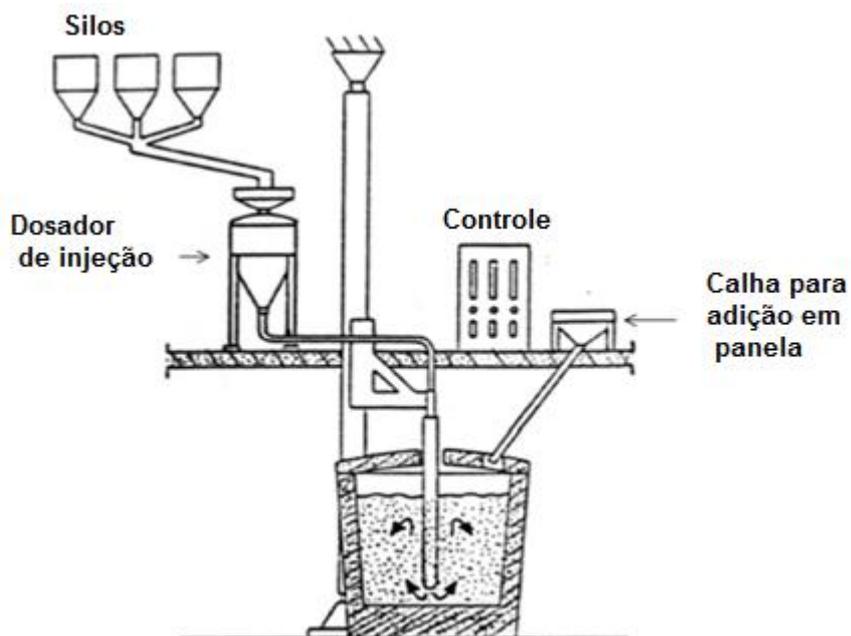


Figura 3.8 - Princípio do equipamento de injeção SL com unidade dispensadora de pó estacionária (Ghosh, 2001)

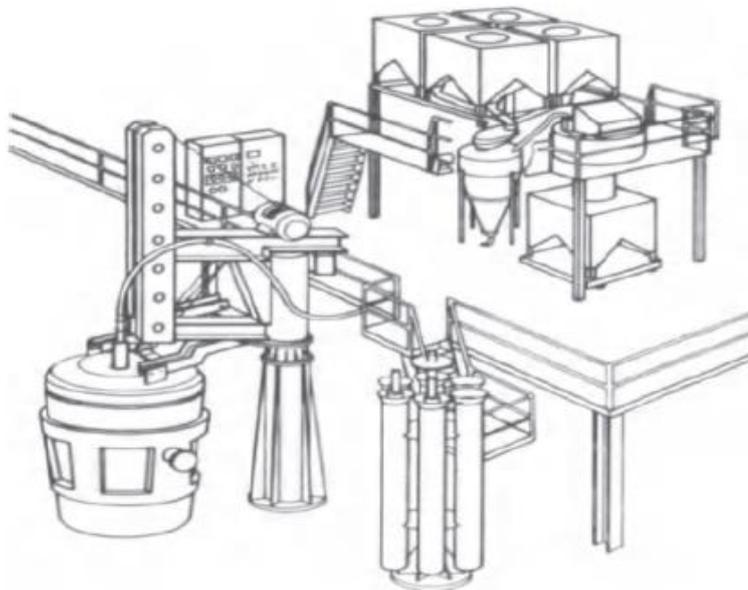


Figura 3.9 - Sistema de injeção multicontainer com dispensador estacionário de Scandinavian Lancers (Oberg e Weiss, 1980)

Tihtinen, Vainola e Sandholm (1980) e Langhammar, Abratis e Patel (1977) mostraram que o mesmo princípio foi adotado por outros fornecedores como OVAKO STEEL na Finlândia, IRSID na França, Klockner e outros na Alemanha.

A ideia central dos sistemas indicados anteriormente é a injeção de pó no aço líquido através de uma lança. No tópico seguinte serão apresentados os modelos de orifícios para saída de pó, bem como o modelo utilizado na Usiminas de Ipatinga.

3.5.2 Lanças para injeção

Ghosh (2001) destaca a importância da escolha do material de revestimento refratário da lança, segundo o autor utilizam-se alguns materiais, como: alumina em alto teor, dolomita queimada, cromo magnésia ou magnésia. A escolha adequada do tipo de lança e do material refratário que a constitui influencia significativamente no desempenho do sistema de dessulfuração, bem como a profundidade de imersão da lança no banho.

A lança contém um tubo metálico com revestimento refratário e apresenta vários modelos e dimensões do orifício de saída do material, conforme apresentado na figura

3.10. No forno panela da Usiminas Ipatinga utiliza-se o modelo de tubo reto para injeção da mistura micropulverizada.

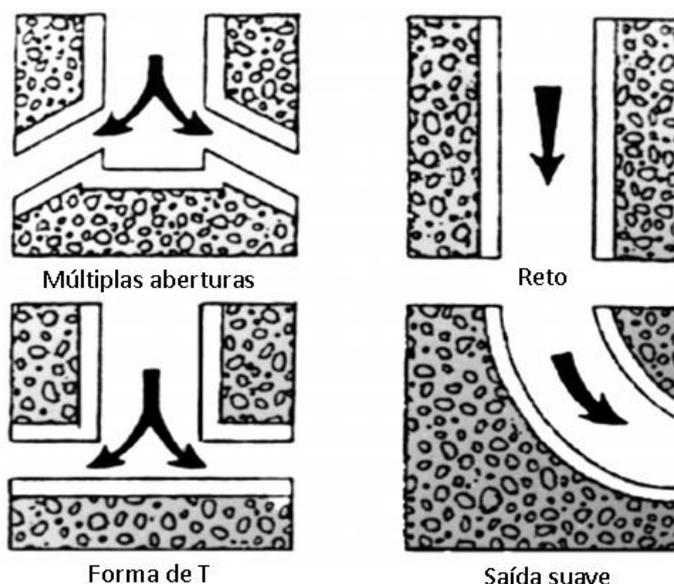


Figura 3.10 - Esboço do bocal de injeção (Ghosh, 2001)

Ghosh (2001) destaca a importância da escolha do material de revestimento refratário da lança, segundo o autor utilizam-se alguns materiais, como: alumina em alto teor, dolomita queimada, cromo magnésia ou magnésia. A escolha adequada do tipo de lança e do material refratário que a constitui influencia significativamente no desempenho do sistema de dessulfuração, bem como a profundidade de imersão da lança no banho.

Ghosh (2001) realizou experimentos com modelos utilizando água em MEFOS (*Foundation for Metallurgical Research*, Lulea, Sweden), variando a profundidade de imersão da lança no aço. Como evidenciado pela figura 3.11, os resultados da dessulfuração com imersão da lança próxima a superfície do aço são claramente inferiores àqueles com imersão profunda. O ponto A, mostra a lança mais próxima da superfície do banho com tempo de injeção similar, porém o teor de enxofre obtido no final do experimento foi aproximadamente 0,017%, entretanto, com a lança mais próxima do fundo da panela o teor de enxofre final foi aproximadamente 0,009%.

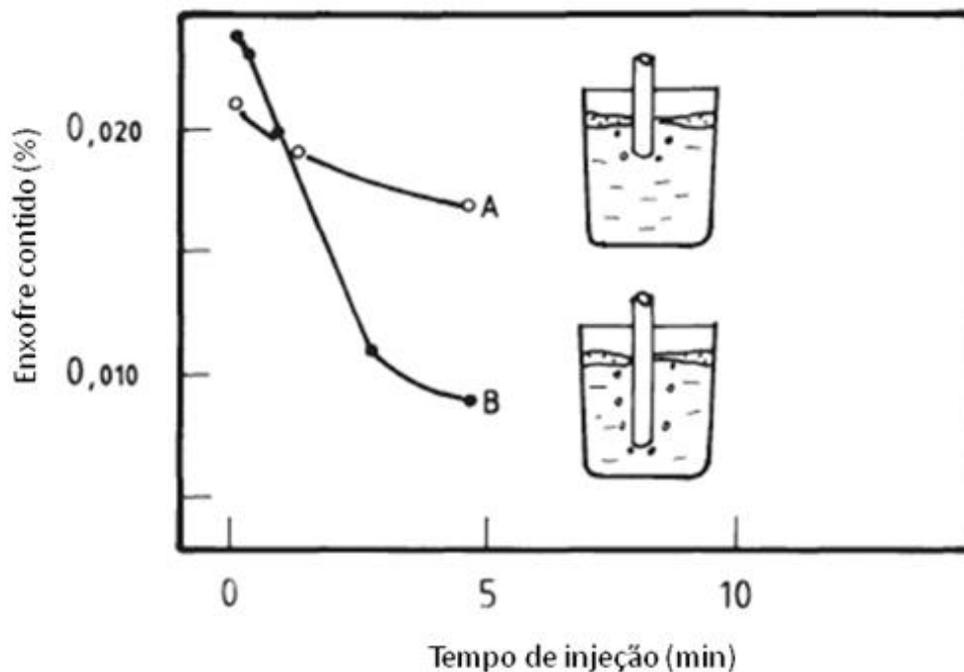


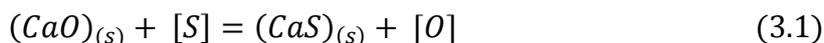
Figura 3.11 - Resultados de dessulfuração usando diferentes técnicas de injeção: (A) injeção superficial (B) injeção com lança profunda (Ghosh, 2001)

3.6 Termodinâmica da Dessulfuração

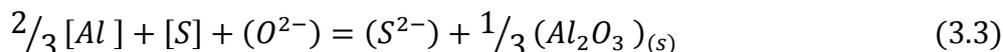
A dessulfuração do aço no forno de panela depende da temperatura, do teor de oxigênio e enxofre no aço, da taxa de injeção, da qualidade do material adicionado, da composição química, da escória passante e das propriedades físicas da escória. Outro requisito necessário para a dessulfuração efetiva é também a quantidade mínima de óxidos facilmente redutíveis na escória. Existem muitas correlações para a expressão da capacidade de dessulfuração de escória, onde a dependência funcional entre elas pode ser encontrada (Shah, 2013).

Segundo Coletti (2015) *apud* Turkdogan e Fruehan (1998) a teoria básica na reação de dessulfuração consiste na preferência da formação do sulfeto em relação à formação do óxido, de forma que o sulfeto formado seja estável de maneira a favorecer a remoção de enxofre do aço. Existem vários sulfetos estáveis e viáveis de serem formados durante o processo de dessulfuração, tais como o CaS, MgS, Na₂S etc., onde a escolha dependerá do custo e também da composição química da escória a ser utilizada (Oeters, 1994).

Segundo Grillo (2015), Coleti (2015) e Costa (2012), as reações químicas que envolvem a dessulfuração do aço utilizando o agente dessulfurante CaO são representadas pela reação 3.1. De acordo com Costa (2012), a desoxidação do aço pelo alumínio é comumente difundida nas indústrias siderúrgicas. O autor indica que a reação 3.1 tem o equilíbrio químico afetado para formação dos produtos em virtude da presença do alumínio metálico conforme reação 3.2.



Em termos de reação iônica, a distribuição de enxofre no equilíbrio pode ser calculada a partir da reação termodinâmica 3.3, cuja constante de equilíbrio para essa reação é calculada pela equação 3.4.



No equilíbrio:

$$K = \frac{(\%S)}{[\%S]} [\%Al]^{-2/3} \quad (3.4)$$

Sendo:

K = Constante de equilíbrio;

(%S) = Enxofre contido na escória;

[%S] = Enxofre contido no aço.

3.7 Cinética da Dessulfuração

Enquanto a termodinâmica descreve a força motriz, a extensão ou os limites da transferência de enxofre do metal para a escória, a mudança real alcançada no tempo de tratamento depende de vários fatores cinéticos. Em muitas situações, a velocidade de reação é tão lenta de modo que as condições finais objetivadas não são atingidas, dentro

de tempos exequíveis aos processos industriais. Dessa forma, para contornar esta dificuldade, o estudo cinético de um processo pode ajudar a prever e aumentar a velocidade das reações envolvidas.

Segundo Ribeiro (2013) o processo de dessulfuração de um metal por uma escória é representado esquematicamente conforme a equação 3.5.



Sendo:

$[S]$ = Concentração de enxofre no aço;

(S) = Concentração de enxofre na escória.

De forma geral, a dessulfuração depende de um processo de difusão. Nesta condição, a velocidade de remoção do enxofre até atingir o equilíbrio é a diferença entre o enxofre atual no tempo t e o enxofre de equilíbrio, como citado por Ribeiro (2013) *apud* Campos (1980) e visualizado na equação 3.6.

$$\frac{dS}{dt} = -K(\%S - \%S_{eq}) \quad (3.6)$$

Sendo:

$\%S$ = Concentração ou porcentagem de enxofre no aço, no tempo t ;

$\%S_{eq}$ = Concentração ou porcentagem de enxofre no aço, no equilíbrio;

K = Constante cinética.

Integrando na condição limite, quando $t = 0$ e $S = S_0$ para concentração inicial de enxofre no metal, obtemos a seguinte equação 3.7.

$$\ln = \frac{(\%S - \%S_{eq})}{(\%S_0 - \%S_{eq})} = -kt \quad (3.7)$$

Sendo:

$\%S$ = Concentração ou porcentagem de enxofre no aço, no tempo t ;

$\%S_{eq}$ = Concentração ou porcentagem de enxofre no aço, no equilíbrio;

$\%S_0$ = Concentração ou porcentagem de enxofre inicial;

K = Constante cinética;

t = tempo.

Segundo Keskiniliç (2007) o parâmetro mais importante que determina o valor de k seria a intensidade de agitação no metal. Segundo o autor, a magnitude da constante cinética pode ser determinada a partir das condições reais da planta por amostragem e análise de teor de enxofre no metal em intervalos de tempo. O autor determina diferentes condições de agitação para cada período e o enxofre esperado muda com o tempo. Para isto, utilizou-se um EAF (*Electric Arc Furnace*). A Variação típica do teor de enxofre com o tempo é ilustrado na figura 3.12 para diferentes valores de k .

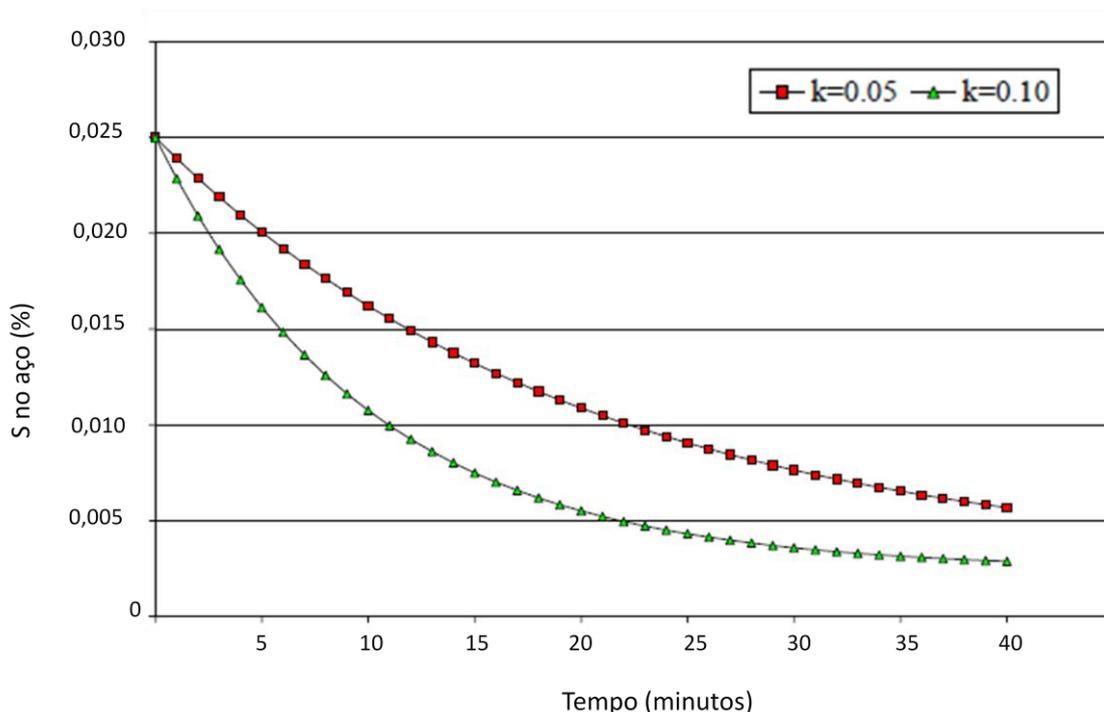


Figura 3.12 - %S versus tempo para diferentes valores de k (Kesinkiliç, 2007)

Costa (2012) desenvolveu um modelo fluidodinâmico do escoamento trifásico (gás, escória e aço) para previsão da variação do teor de enxofre no aço em função do tempo utilizando agitação somente através de plugue poroso. O modelo desenvolvido pelo autor foi configurado com base nas características apresentadas na tabela 3.2.

Tabela III. 2 - Propriedades dos materiais simulados (Costa 2012 apud Patil et al 2010 e Mills, K., 2008)

	Aço	Argônio	Escória
Fase	Contínua	Dispersa	Contínua
Densidade - ρ (kg/m ³)	7200	*	
**Viscosidade - μ (Pa s)	$6,2 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-1}$
Temperatura (K)	1823	1823	1750

* Varia com a pressão (coluna de aço); ** Varia com a composição química

Costa (2012) acompanhou experimentalmente três tratamentos industriais de aços desoxidados ao alumínio e silício (AS) com o objetivo de validar o modelo desenvolvido. Utilizou-se o forno panela para realização dos experimentos e os resultados médios são apresentados na figura 3,13 numa comparação feita com os valores de enxofre analisado em cada tratamento.

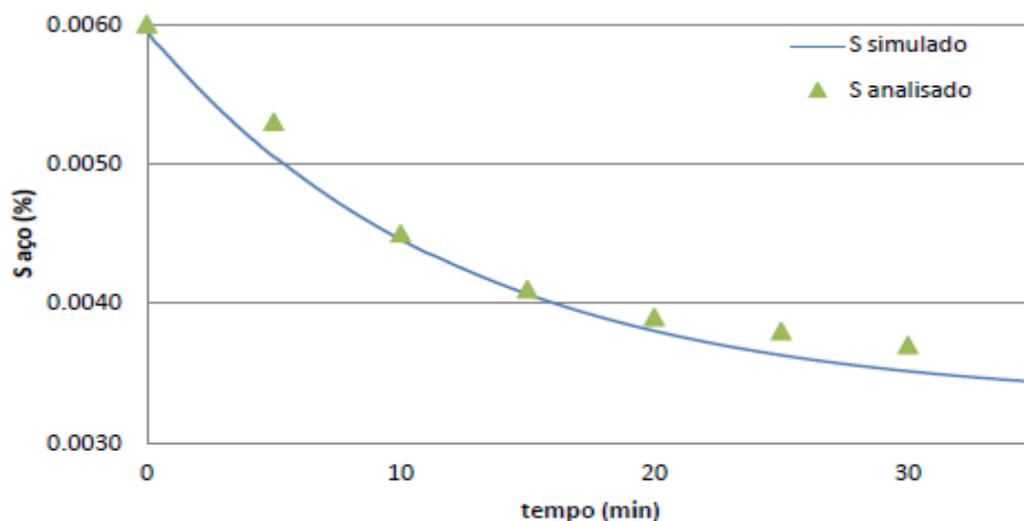


Figura 3.13 - Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Costa, 2012)

Verifica-se que o modelo desenvolvido por Costa (2012) é capaz de prever as concentrações de enxofre no aço ao longo do tratamento com exatidão aceitável. O autor também avaliou a variação da espessura de escória na panela e sua influência na dessulfuração. Nota-se na figura 3.14 que a concentração de enxofre é reduzida com aumento do tempo de borbulhamento de gás.

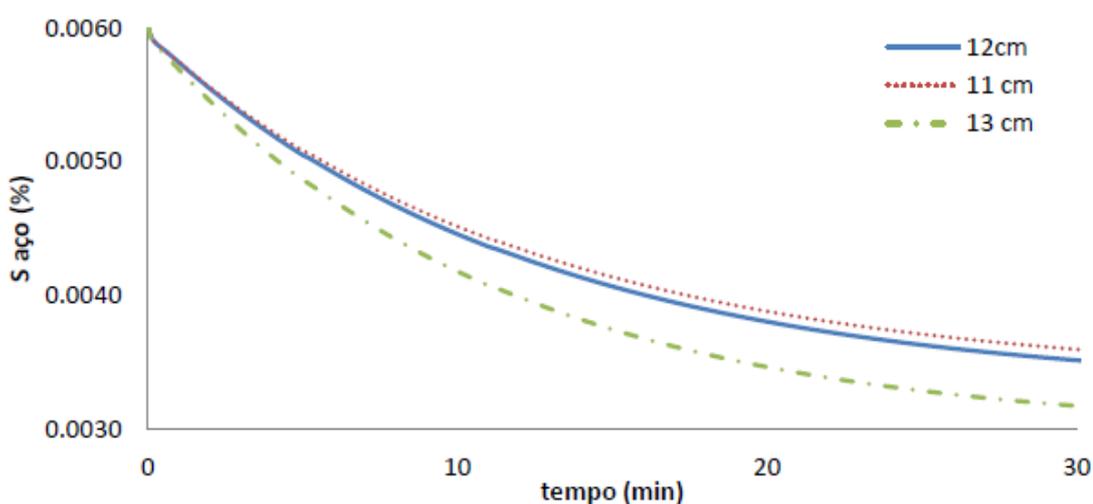


Figura 3.14 - Influência da camada de escória na dessulfuração do aço (Costa, 2012)

Segundo o autor, o aumento do volume da escória propicia uma maior força motriz capaz de deslocar o equilíbrio químico favorável a dessulfuração do aço.

3.8 Injeção de Pó para Dessulfuração

A Injeção de pó é um dos métodos de dessulfuração mais usados para refino secundário do aço, a fim de produzir aços com baixo teor de enxofre, segundo Korla e Dutta (2000). De acordo com Jin, Bi e Yu (2006), para dessulfuração com injeção de pó, o processo global é a soma da reação de contato transitório (com o pó ascendente) e reação de contato permanente (com escória de topo). Assim, a taxa de remoção de enxofre durante a injeção de pó é a soma das duas reações.

Lehner (1977) propôs um modelo de reator com extensas discussões sobre os aspectos cinéticos e dinâmicos da panela agitada com gás. Como mostra a Figura 3.17, gás e pós reagentes são injetados e sobem através do banho, onde o gás é a fonte de agitação, que é essencial para o sucesso do processo. Segundo o autor, de um modo geral, a reação ocorre nas três zonas seguintes:

- Zona de contato transitória: os materiais em pó estão em contato com o metal líquido e a dessulfuração acontece entre o pó ascendente e o metal.
- Zona de contato permanente: as reações de dessulfuração ocorrem na interface metal/escória. A emulsificação na interface metal/escória aumenta a área superficial disponível para reação e, portanto, aumenta a taxa de reação.
- Zona de rompimento: é onde as bolhas de gás penetram na camada de escória, saindo para atmosfera. Nesta zona, o metal líquido é exposto a atmosfera com a qual reage, ocasionando alguma reoxidação e captação de nitrogênio do banho. Na metalurgia de injeção, as taxas de fluxo de gás podem ser ajustadas para níveis mais baixos e a formação de zona de rompimento é impedida.

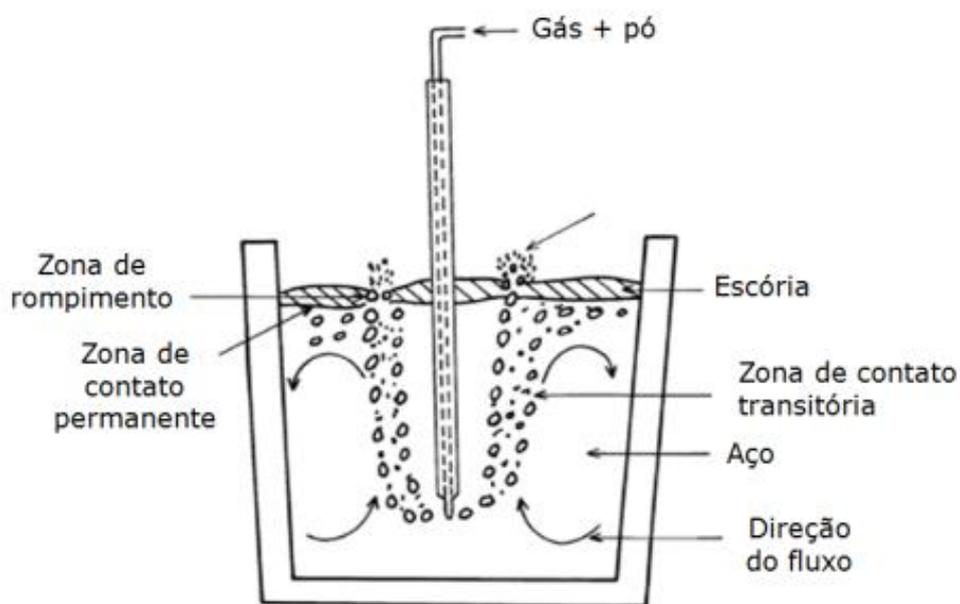


Figura 3.15 Processo de injeção de mistura micropulverizada em panelas (Lehner, 1977)

Figura 3.15 - Processo de injeção de mistura micropulverizada em panelas (Lehner, 1977)

Szekely, Carlsson, Helle (1988), Sidorenko (1980), Keskiniliç (2007), Tanaka *et al.* (1980), Hara *et al.* (1988), Lehner (1977), Ghosh (2001), trataram teoricamente o mecanismo da reação de dessulfuração e também reportaram, na prática, o efeito que a injeção de pó micropulverizada exerce na dessulfuração do aço, mais especificamente sobre a zona de contato transitória.

Tanaka *et al.* (1980), utilizaram cálculos dos modelos da experiência de injeção de mistura e da injeção de gás, consideraram que a contribuição da reação nas região transitória é maior quando comparada com as demais zonas. Além disso, usaram o modelo de análise de reação global e concluíram que a contribuição da reação na região transitória é de 70%, quando se utiliza a injeção de mistura micropulverizada.

Sidorenko (1980) também mostrou que a profundidade da lança de injeção teve efeito positivo na dessulfuração usando a mistura de CaO-CaF_2 , indicando que as reações de dessulfuração com injeção de pó ocorrem preferencialmente na zona de contato transitória.

Hara *et al.* (1988) comparam o comportamento de dessulfuração entre corridas tratadas com injeção de uma mistura micropulverizada de pó 70%CaO e 30%CaF₂ e um traçador BaCO₃ em corridas tratadas com injeção de gás a temperatura de 1640°C. O experimento comparou a injeção de pó com a injeção de gás sob condições apresentadas na tabela 3.3.. Nota-se na figura 2 que a taxa de remoção de enxofre é maior quando se utiliza a injeção de pó na reação transitória e sua influência na taxa de dessulfuração do aço.

Tabela III. 3 - Fornecedores potenciais de sistemas de injeção (Hara et al., 1988)

CONDIÇÕES OPERACIONAIS			
Práticas	Quantidade de material (kg)	Tempo de tratamento (min)	Taxa borbulhamento c/ argônio (Nm ³ /min)
Injeção de gás	700*	8	2,3
Injeção de pó	720**	8	2,3

* Adição no topo

** Injeção de pó

Para distinguir o pó injetado no aço líquido da escória de topo, utilizou-se 500 kg de BaCO₃. Realizou-se amostragem do aço líquido a uma profundidade de 1,5m em intervalos de 1 a 2 minutos, conforme figura 3.18.

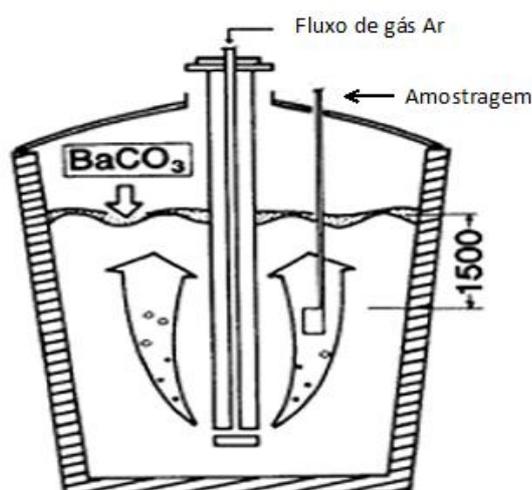


Figura 3.16 - Metodologia de amostragem durante a injeção de pó (Hara et al., 1988)

Além disso, durante o vazamento da corrida, adicionou-se 10 kg/t de CaO e 2 kg/t de CaF₂ para ajuste da basicidade e da viscosidade da escória, adicionou-se também 2,7 kg/t de Alumínio para desoxidação. Hara *et al.*, (1988) comparou o comportamento de dessulfuração entre corridas tratadas com injeção de pó e corridas tratadas com injeção de gás em temperatura de 1640°C. Nota-se na figura 3.19 que a taxa de remoção de enxofre é maior quando se utiliza a injeção de pó na reação transitória e sua influência na taxa de dessulfuração do aço.

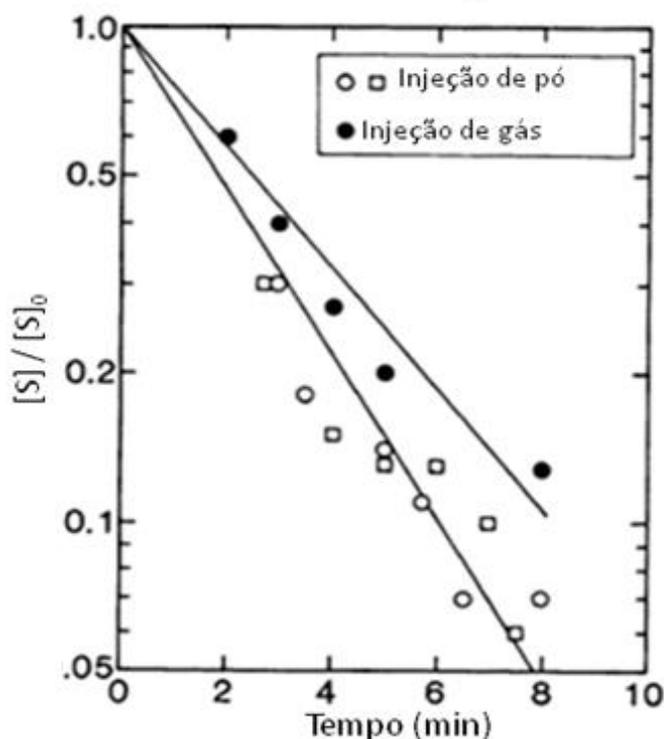


Figura 3.17 - Mudança do teor de enxofre no aço contendo 70%CaO - 30%Al₂O₃ CaF₂ e injeção de gás (Hara et al., 1988)

Costa, Vianna e Barros (1989) realizaram testes de performance em 11 tratamentos, cujos resultados indicaram a viabilidade de fabricar aços com teores de enxofre abaixo de 20 ppm no forno panela. Os autores obtiveram resultados médios de 73% de dessulfuração e o valor da constante cinética de dessulfuração (k) por injeção de pó foi $0,21 \pm 0,06 \text{ min}^{-1}$. O teor de enxofre inicial no forno panela foi $45,4 \pm 18,9 \text{ ppm}$ e final de $12,4 \pm 5,7 \text{ ppm}$. Os autores realizaram uma previsão do teor de enxofre final com base no valor de k conforme figura 3.20.

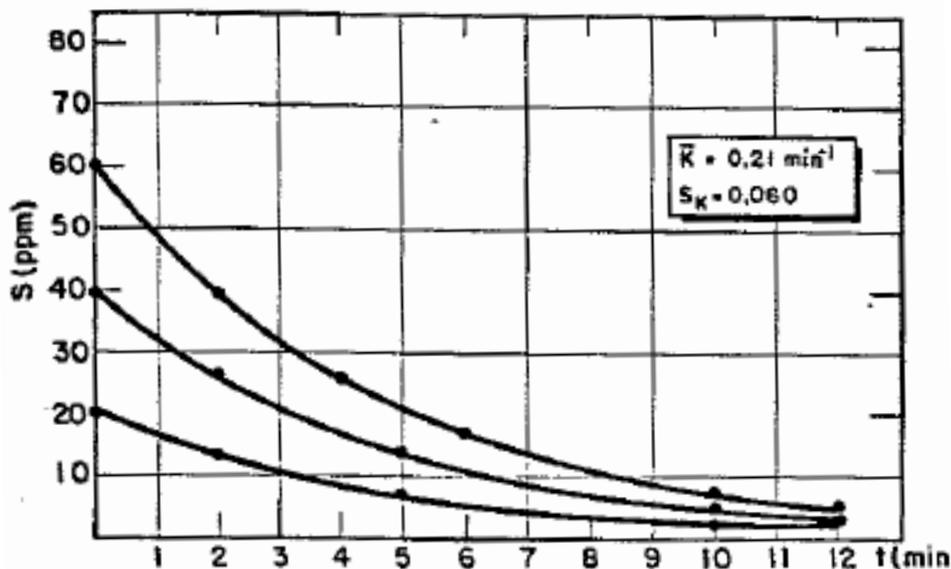


Figura 3.18 - Evolução do teor de enxofre ao longo do tratamento (Costa, Vianna e Barros, 1989)

A constante cinética k determina a rapidez com que o teor de enxofre no metal diminui e é transferido para a escória. Ou seja, quanto mais rápidas as reações de um dado processo maior será o valor de k . Após conhecido o valor de k , é possível determinar a concentração de enxofre em cada momento durante a dessulfuração.

A cinética de dessulfuração é fortemente influenciada pelo comportamento fluidodinâmico do líquido. Dessa maneira, torna-se necessário entender e controlar os fenômenos de misturamento. O aumento da intensidade de misturamento do líquido, isto é, decréscimo do tempo de mistura, diminui as heterogeneidades de temperatura e de composição; melhorando a cinética das reações químicas, o que resulta num aumento das taxas de transporte de reagentes até os sítios de reação e da taxa de remoção dos produtos de reação (KIRMSE, 2006).

3.8.1 Misturas Dessulfurantes

A técnica de injeção de misturas dessulfurantes pode ser usada quando se faz necessário a dessulfuração do aço (Szekely; Carlsson e Helle, 1988). As misturas dessulfurantes são, normalmente, compostas por um agente dessulfurante e um fundente, podendo ter também um agente desoxidante. Porém, a quantidade, assim como qual elemento será

adicionado à mistura, é selecionada por cada usina, dependendo do que se deseja no produto final. Estas misturas são apresentadas na tabela 3.4.

Tabela III. 4 - Agentes dessulfurantes para injeção de pó (Szekely; Carlsson e Helle, 1988)

Agentes dessulfurantes	Componentes	Quantidade injetada (kg/t)
CaSi	30% Ca; 62% Si; 0,8% Al	2 - 4.5
Carbeto Cálcio	80% CaC ₂ ; 15% CaO(50% Ca)	1 - 3
Mg(CaO/CaF ₂)	5 - 20% Mg	1 - 3
CaO/CaF ₂	90% CaO; 10% CaF ₂	3 - 6
CaO-Al ₂ O ₃	50% CaO; 50% Al ₂ O ₃	1 - 5
CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂	70% CaO; 20% Al ₂ O ₃ ; 10% CaF ₂	1 - 5

Segundo Kirmse (2006), o CaO apresenta-se como ótimo agente dessulfurante e limites inferiores a 0,001% de enxofre podem ser atingidos. Segundo o autor, a seleção adequada do tipo e proporção dos componentes do agente dessulfurante, de modo a permitir um campo de estabilidade de escória líquida se faz necessário.

Kirmse (2006) também destaca que maiores domínios de estabilidade de escórias líquidas implicam em maiores habilidades em amortecer as flutuações de temperatura e de composição, entre outras, e, por conseguinte, minimizar ou mesmo evitar a reversão de enxofre bem como a sua saturação na escória de topo.

Na figura 3.21, é mostrada o diagrama CaO-CaF₂ onde é destacada a influência da fluorita no abaixamento do ponto de fusão desse binário. Nota-se que o percentual de Fluorita pode variar aproximadamente até 50 % da mistura com CaO, formando fase 100% líquida nas temperaturas de processamento do aço, porém é interessante observar seu comportamento na viscosidade e ataque aos componentes do refratário da panela.

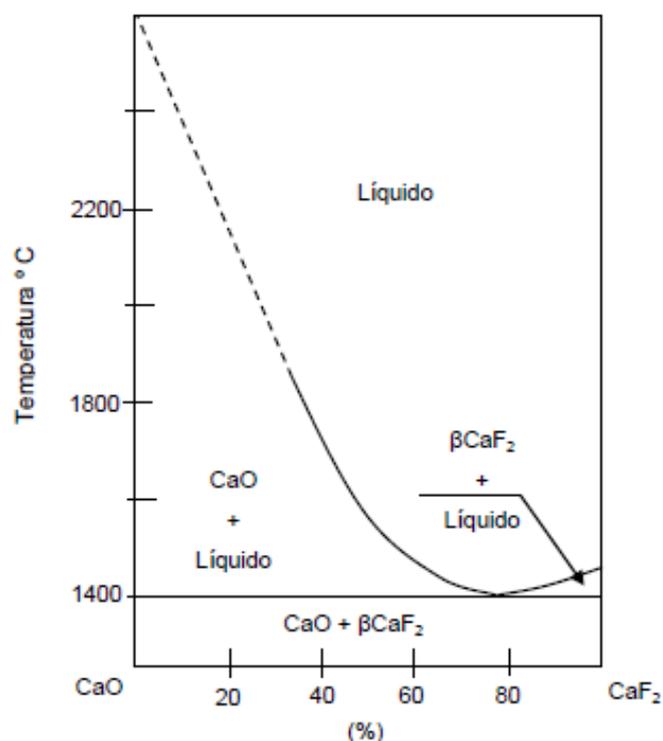


Figura 3.19 - Binário CaO-CaF₂ (Kirmse, 2006)

Isaev *et al.* (1986) desenvolveram uma prática para injeção de mistura dessulfurante para injeção na panela utilizando uma mistura CaO-CaF₂-CaSi e CaO-CaF₂-CaSi-Al onde injetaram dentro de uma panela de 20 t com argônio. Antes do vazamento o teor de enxofre contido no aço estava com 0,016% e 0,017% e antes da descida da lança com 0,14%, após a mistura obteve 0,004% e 0,002% respectivamente. Observaram um incremento de 0,001 a 0,005% de enxofre durante o transporte para o lingotamento contínuo com tempo de 10 min.

Wei, Zhu e Yu (2000) desenvolveram um modelo fundamentado nos experimentos realizados em um RH de 300 t. Neste estudo, injetaram uma mistura com 85% em peso de cal (CaO) + 15% em peso de fluorita (CaF₂) com consumo específico da mistura de 3 a 5 kg/t de aço e um tempo de tratamento de 12 a 20 minutos. Foi possível reduzir o teor de enxofre no aço a teores de abaixo de 60 ppm.

Na Usiminas, a mistura micropulverizada utilizada para dessulfuração na panela é 94%CaO + 6%CaF₂ e silicone, que possui a finalidade de agregar fluidez à mistura. A composição química da mistura é mostrada na tabela 3.5.

Tabela III.5 - Agentes dessulfurantes para injeção de pó (Documento Interno da Usiminas)

Mistura	Teor	Teor de enxofre na mistura
94% CaO	$\geq 94\%$ CaO	$\leq 0,04\%$
6% CaF ₂	$\geq 95\%$ CaF ₂	$\leq 0,35\%$

Existem fatores termodinâmicos e cinéticos que devem ser considerados para maior eficiência da dessulfuração do aço, independente do agente dessulfurante utilizado na mistura.

- Escórias saturadas em CaO;
- Escórias fluidas sem alterar seu potencial dessulfurante;
- Composição de escória que favorece as capacidades de sulfeto;
- Composição química do metal que favorece o coeficiente de atividade do enxofre e a atividade de oxigênio;
- Mecanismos que auxiliam o transporte de enxofre do metal até a interface meta/escória.

Além da composição química da mistura, a granulometria tem papel fundamental no desempenho satisfatório da dessulfuração do aço. A seguir serão evidenciados os resultados obtidos em vários estudos.

A eficiência do processo depende da granulometria do agente e da fração de dispersão deste no aço líquido.

3.8.2 Tamanho das Partículas

No passado da metalurgia de injeção de pó, os tamanhos de partículas costumavam estar na faixa de 1 a 3 mm. Atualmente, é comum utilizar 0,1 mm ou menos, sendo o limite máximo de 1 mm (Ghosh, 2001). Segundo o autor, o uso de partículas < 0,1 mm oferece vantagens:

- Melhora o fluxo de saída do pó, portanto, causam menos entupimento da lança;

- Necessitam de menor vazão de fluxo de gás de arraste devido à fluidização e transporte mais fácil das partículas sólidas no conjunto co-injetor/lança;
- Uma grande área de superfície específica que aumenta a taxa de reação.

Kermse (2006) *apud* Finardi (1997) destaca que a dessulfuração com cal é dificultada pela difusão através de camadas de produtos de reação. Com isso há a necessidade de diminuir a granulometria da cal para aumentar a área superficial e facilitar a interação do metal com a massa de cal adicionada.

Kermse (2006) *apud* Ohya (1977) ilustra a influência do tamanho de partícula sobre a taxa de dessulfuração, conforme evidenciado na figura 3.22.

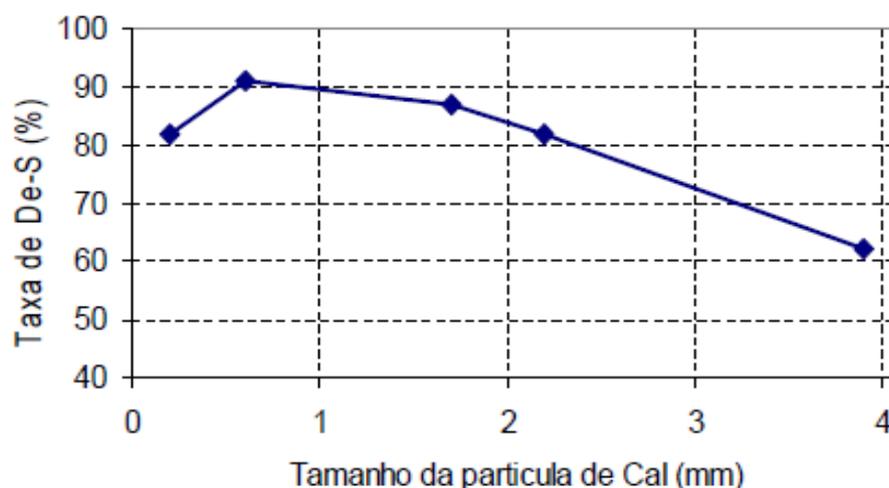


Figura 3.20 - Influência do tamanho da partícula de cal sobre a taxa de dessulfuração (Kermse, 2006 *apud* Ohya, 1977)

Conforme evidenciado na figura 3.22 as partículas com diâmetro menor que 1 mm tem influência satisfatória na taxa de dessulfuração. Segundo o autor, isto se deve ao fato do aumento da área superficial e conseqüentemente aumento de contato da partícula com o enxofre no banho.

Lemos *et al.* (2011) realizaram uma modelagem física para um Reator Kanbara (KR), reproduzido em escala 1:7. Neste estudo, utilizou-se solução de cloreto de zinco e água, cuja massa específica foi de $1,18 \text{ g/cm}^3$. Partículas plásticas de diâmetro médio de 1,0

mm foram usadas para a simulação do agente dessulfurante. Segundo os autores, o efeito do tamanho da partícula mostra-se como o principal parâmetro influenciador sobre a eficiência de dessulfuração em virtude do aumento da magnitude da área efetiva da interface de reação metal/partícula. No entanto, partículas mais finas tendem a crescer sobre a superfície do agitador mecânico, formando incrustações.

Seshadri *et al.* (1996) avaliaram a extensão da contribuição de diferentes parâmetros de dessulfuração K_{bp} , K_{bg} , K_{ts} para diferentes tamanhos de partículas. Em síntese, o coeficiente de transferência de massa é atribuído como, K_{bp} partículas dentro do metal líquido, K_{bg} dentro da bolha, K_{ts} escória de topo. Conforme evidenciado na figura 3.23, K_{ts} e K_{bg} mostram pouca variação com diâmetro de partícula, enquanto K_{bp} aumenta com a redução das partículas injetadas devido ao aumento da interface de reação.

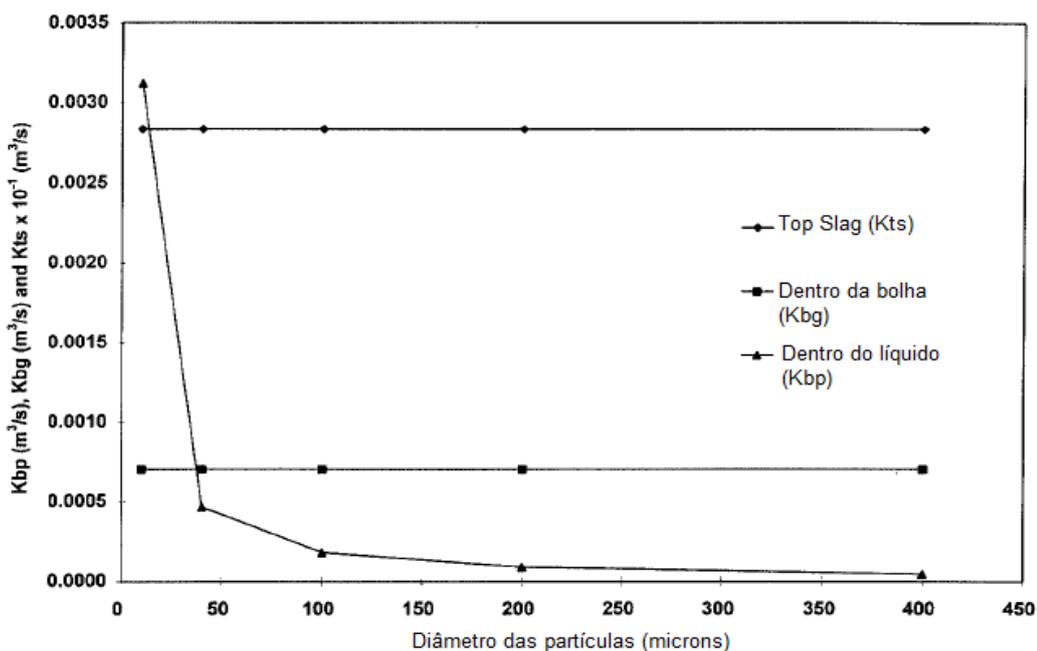


Figura 3.21 - Efeito do tamanho médio das partículas no coeficiente de transferência de massa K_{bp} , K_{bg} , K_{ts} (Seshadri et al., 1996)

Zhu *et al.* (2016) desenvolveram um modelo matemático sobre a variação do teor de enxofre em aço líquido durante o refino de 300 t no RH. Esse estudo foi estabelecido com base em fundamentos termodinâmicos, cinética da dessulfuração e condições de prática operacional. Os efeitos de teor de enxofre inicial no aço líquido, taxa de injeção de pó, tamanho de partícula do pó, taxa de fluxo no RH, vazão de gás e temperatura

inicial do banho foram levados em conta. Os autores avaliaram o efeito do diâmetro das partículas de pó no processo de dessulfuração após 10 minutos de tratamento, conforme mostra a figura 3.24.

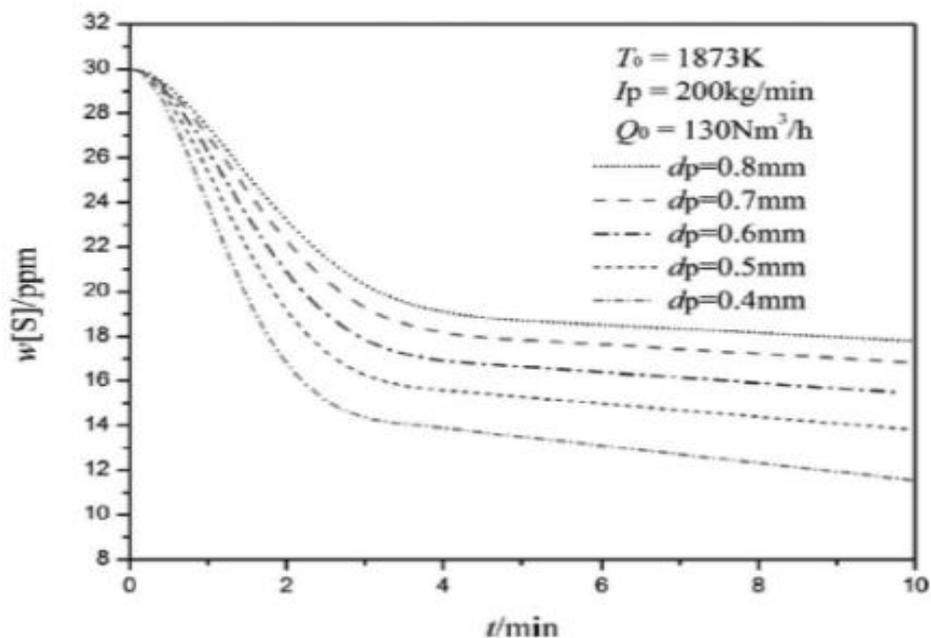


Figura 3.22 - Efeito do tamanho das partículas de pó no processo de dessulfuração do aço (Zhu et al., 2016)

Como mostrado na figura 3.24, a taxa de remoção de enxofre melhorou com a diminuição do diâmetro das partículas de pó. De acordo com Zhu *et al.* (2016), a área da superfície da dessulfuração da zona transitória é aumentada com a diminuição do diâmetro das partículas, que é propício para aumentar a taxa de reação.

Neste mesmo estudo avaliaram a taxa de dessulfuração em função do diâmetro das partículas de pó, conforme figura 3.25.

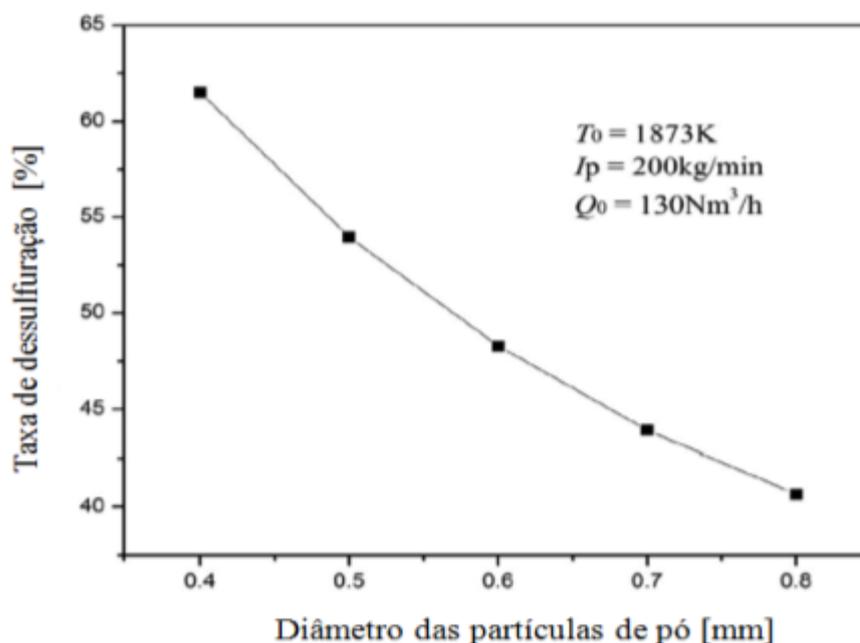


Figura 3.23 - Efeito do tamanho das partículas de pó na taxa de dessulfuração do aço (Zhu et al., 2016)

Como evidenciado na figura 3.25, a taxa de dessulfuração é aumentada com a diminuição do diâmetro de partículas de pó, apresentando uma tendência crescente. Segundo os autores, as partículas de pó muito pequenas são fáceis de serem levadas pela condução do gás e estão mais propensas a ser carreadas para o sítio de reação. Na Usiminas, a granulometria da mistura para dessulfuração na panela é mostrada na tabela III.6.

Tabela III.6 - Agentes dessulfurantes para injeção de pó (Documento Interno da Usiminas)

Mistura	Granulometria
94% CaO	95% $\leq 0,149$ e 100% $\leq 1\text{mm}$
6%CaF ₂	100% $\leq 1\text{mm}$

Existem vários estudos que avaliam o desempenho da dessulfuração na panela em função de algumas variáveis. No próximo tópico serão abordados os principais fatores que afetam a dessulfuração do aço.

3.9. Principais Fatores que afetam a Dessulfuração

O processo de dessulfuração passa pelo conhecimento das propriedades da escória, bem como as variáveis que interferem no desempenho da remoção de enxofre no banho. A dessulfuração do aço no forno de panela depende da temperatura, teor de oxigênio e enxofre no aço, da taxa, qualidade do material adicionado, da composição química e das propriedades físicas da escória. O requisito necessário para a dessulfuração efetiva é também a quantidade mínima de óxidos facilmente redutíveis na escória. Considerando que o ambiente redutor é fator essencial para a reação de dessulfuração, os processos requerem, além dos compostos balanceados, uma adição controlada, contínua e homogênea dos agentes no seio metálico.

As escórias são usadas para refinar metais, isto é, dissolvendo elementos de impureza do metal, por exemplo, o enxofre. As escórias retiram as inclusões não metálicas como óxidos e sulfetos, protegem o metal da atmosfera oxidante e também age como camada de isolamento térmico do metal. Além disso, a escória é muitas vezes um meio, onde as reações ocorrem. Os vários processos e diferentes propósitos em que as escórias são envolvidas, cada um obviamente requerem propriedades particulares da escória, e assim certa composição.

De acordo com Silva (1998) *apud* Campos (2009), é necessário que propriedades como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial sejam cuidadosamente controladas.

3.9.1 Escória de LD

Durante o processo do refino do aço no convertedor ocorre a formação de escória envolvendo principalmente as reações de oxidação do Silício, Manganês, Ferro e dissolução da cal formando óxidos como CaO, SiO₂, MnO, FeO podendo conter ainda Al₂O₃, TiO₂, etc., provenientes das adições ou oxidações dos elementos secundários da carga metálica, MgO proveniente do desgaste do refratário ou de adições, CaF₂ da fluorita e P₂O₅ das reações de desfosforação.

Para Campos (1980) *apud* Costa (2012), a escória obtida no fim de sopro possui elevada oxidação, devido elevados teores de óxidos instáveis como FeO, MnO e P₂O₅, conforme apresentado na tabela 3.7.

Tabela III.7 - Faixa de composição química da escória de LD obtida no fim de sopro (Campos, 1980 *apud* Costa, 2012)

Componentes	Teor (%)
CaO	35 a 45
SiO ₂	10 a 15
Al ₂ O ₃	0 a 1
MnO	4 a 6
P ₂ O ₅	1 a 2
FeO	24 a 32
MgO	7 a 10

Segundo Cardoso *et al.* (2012) *apud* Sigiliano (2013), torna-se necessário minimizar a transferência desses óxidos contidos na escória para a panela durante o vazamento de aço. Além disso, de acordo com Korr (1998), a passagem de escória do refino primário prejudica a escória de panela, devido ao elevado teor de óxidos instáveis como FeO e MnO que afetam a remoção de enxofre. Uma escória com alto teor de óxidos instáveis em sua composição química poderá também promover um aumento das inclusões de Al₂O₃ no aço devido à interação do alumínio com esses óxidos instáveis. Entretanto, é impossível evitar a transferência de parte dessa escória para a panela, sendo recomendável controlá-la na faixa de 5 a 10 kg por tonelada de aço.

Para Turkdogan (1988), outra consequência da passagem dessa escória para panela é a reversão do fósforo, especialmente em aços acalmados ao alumínio. Ghosh (2001) estima o teor de fósforo no aço através do balanço estequiométrico com base na escória passante para a panela durante o vazamento. Verificou-se que o peso de escória passante variava entre 1 a 3,5 toneladas para uma corrida de 200 t. A figura 3.26 mostra que tanto %Al + %Si, quanto à reversão do fósforo aumentaram com a quantidade de escória passante. Demonstra também que a escória é uma importante fonte de oxidação

Alumínio e Silício contido no aço, entretanto, quando o Alumínio e Silício não participam da reação com a escória à reversão de fósforo é nula.

Na Usiminas utilizam o dardo como sistema de bloqueio da escória durante o vazamento do aço, além disso, utilizam um sistema AMEPA que direciona o sinal da câmara infravermelha para um computador, onde o processamento da imagem é feito. Esta solução de software permite a identificação e rastreamento automáticos do fluxo de aço e escória. Aplicam também o tampão no furo de corrida antes do início de vazamento de aço.

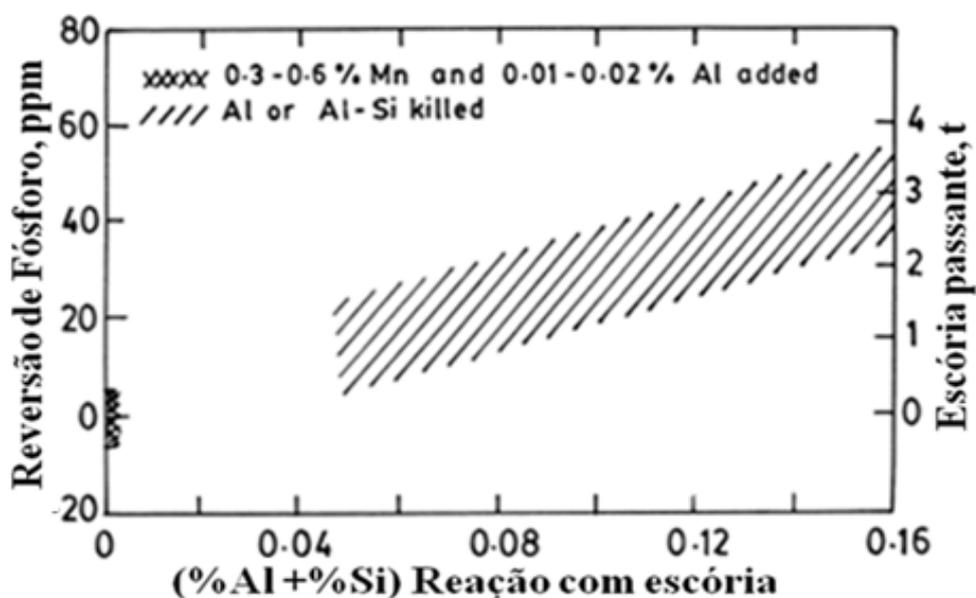


Figura 3.24 - Relação da reversão do fósforo e reação de [Al] e [Si] no aço com base na escória passante para panela (Ghosh, 2001)

O vazamento contendo pouca escória passante é a chave para a produção de aço ultra limpo. Para a produção de aço com exigências de baixos teores de fósforo e enxofre, deve-se evitar a passagem de escória durante o vazamento do aço. O tratamento no refino secundário é claramente melhorado em limpidez e especialmente a dessulfuração, reduzindo os custos de produção do aço (Keskiniliç, 2007). Os convertedores requerem um cuidado especial com a escória. Existem vários sistemas de retenção de escória praticados atualmente, conforme figura 3.27.

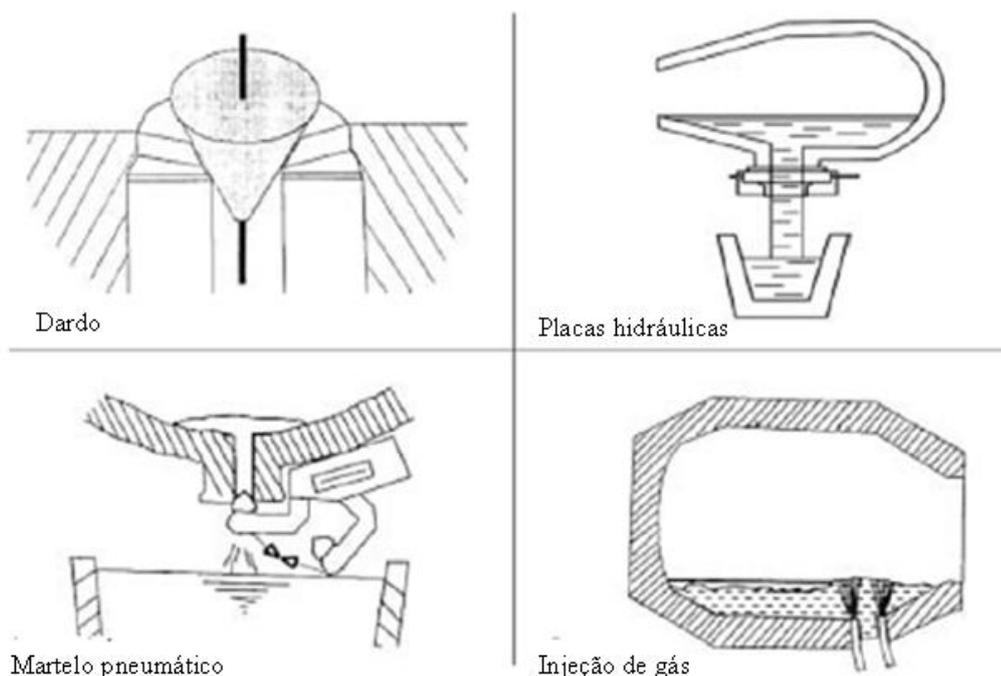


Figura 3.25 - Sistemas de retenção de escória do convertedor (Keskiniliç, 2007)

3.9.2 Escórias Sintéticas para Tratamento de Refino Secundário

Segundo Campos (2009), a escória sintética é constituída de material inorgânico, não-metálico, vítreo e polifásico que pode ser incorporada ao processo siderúrgico para atender diversas finalidades.

Barrios *et al.* (1994) e Campos (2009) ressaltam que a escória sintética pode ser fabricada por variados processos como a sinterização, briquetagem, mistura, fusão e pelotização. É um material largamente utilizado devido às funções de diminuição de inclusões não metálicas, minimização de perdas de temperatura, proteção da parede da panela, absorção de elementos indesejáveis ao aço e proteção do aço líquido evitando contato com a atmosfera.

Segundo Sigiliano (2013), o controle do processo e produção de aço líquido requer cuidado especial, por serem fatores críticos para as usinas siderúrgicas. Adição de cal, misturas de óxidos fluoretos granulados calcíticos e/ou dolomíticos, e fluotita), mistura de materiais finos briquetados a seco e a utilização de escória sintética sinterizada são utilizadas durante o vazamento e/ou tratamento no refino secundário.

Lobato (2014) e Nolasco *et al.* (2000) mostram que as escórias sintéticas apresenta tipos diferentes de produção, sendo:

- Mistura: apresentam tempo de formação de escória muito elevado, pois a cinética de interação entre as partículas é prejudicada. Possui menor custo, porém é mais suscetível a hidratação.
- Briquetada: são misturas briquetadas a seco, porém podem hidratar-se facilmente. Manuseio excessivo na aciaria e geração de finos são fatores que contribuem negativamente, comprometendo o uso do material.
- Sinterizada: é processada abaixo do ponto de fusão das matérias primas constituinte. É um produto poroso e pode ocorrer hidratação.
- Pré-fundida: é oriunda da fusão total dos componentes e caracteriza-se pela consistência, baixa porosidade e hidratação quase nula.

Segundo Nolasco *et al.* (2000), para dimensionar uma escórias adequadamente, deve-se observar o diagrama de fases para obter propriedades mais próxima da condição ideal de produção do aço. A escória formada deverá possuir características mínimas necessárias para o processo do aço, sendo importante observar:

- A composição química do aço, e o grau desoxidação;
- O tipo de revestimento utilizado na panela;
- As características da escória como temperatura líquidas e viscosidade.

Em linhas gerais, as escórias sintéticas são à base de $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, com silicatos, aluminatos de cálcio, ou ainda $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ diagramas mostrados nas figuras 3.28 e 3.29 indicam as regiões de composições químicas variadas para formulação de escórias sintéticas (Mills, 1995).

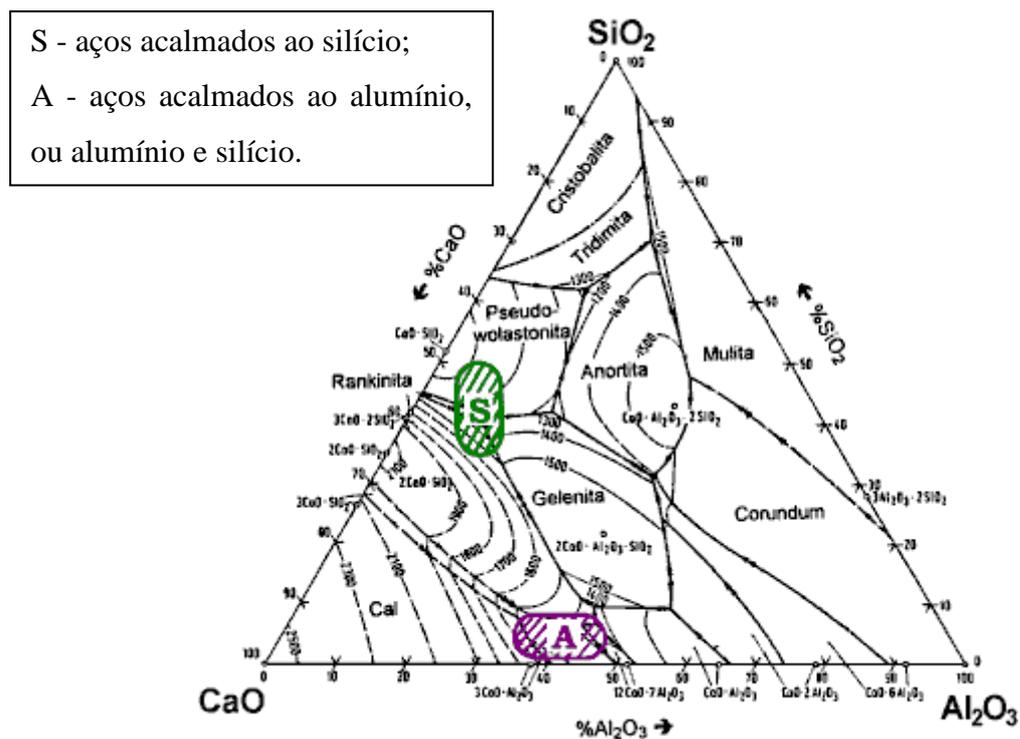


Figura 3.26 - Diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Mills, 1995)

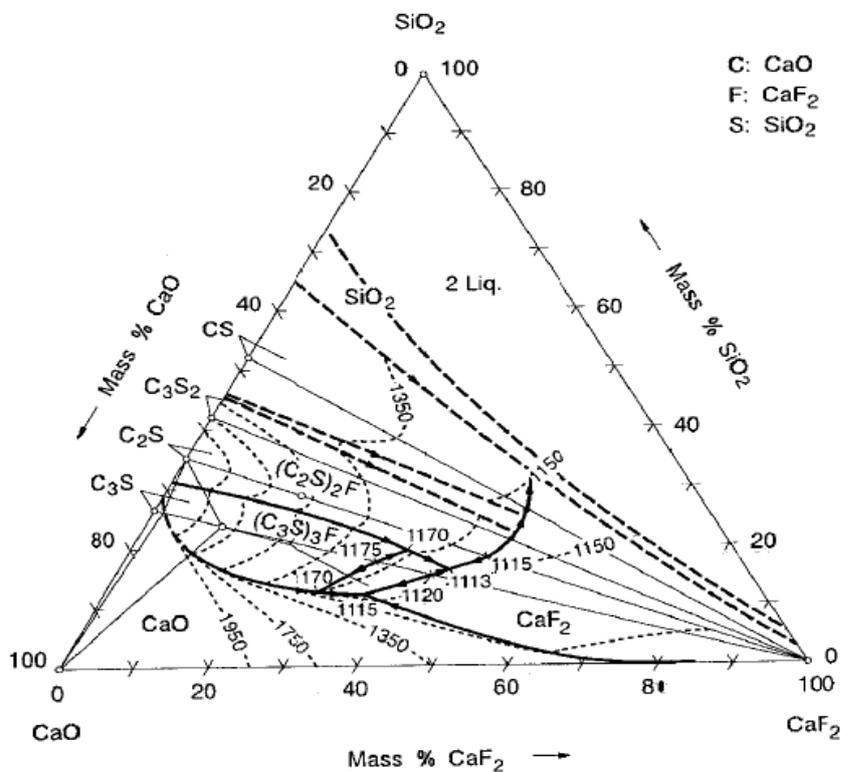


Figura 3.27 - Diagrama ternário CaO-SiO₂-CaF₂ (Mills, 1995).

3.9.3 Escória de Forno Panela

De acordo com Zhao *et al.* (2016), a escória de forno panela possui alta basicidade e teor de óxido de cálcio acima de 40%, além de baixos teores de óxidos instáveis FeO e MnO, também possui baixa temperatura *líquidus*.

A escória de forno panela difere da escória de LD, com um teor significativamente inferior em óxidos ferrosos em sua composição química. Apresenta óxidos de cálcio, magnésio, silício, ferro e manganês, cujas quantidades e concentrações são decorrentes da constituição química da matéria prima utilizada no processo, além do tipo de refratário usado na parede do forno (Lobato, 2014). A faixa de composição química da escória de forno panela para aços acalmados ao Alumínio é mostrada na tabela 3.8.

Tabela III.8 - Faixa de composição química da escória de forno panela obtida no fim de tratamento (Aminorroaya, 2004)

COMPONENTES	TEOR (%)
CaO	50 a 55
SiO ₂	3 a 6
Al ₂ O ₃	25 a 35
MnO	~ 0,1
FeT	~1,0
MgO	8 a 10

3.9.4 Estrutura das Escórias

As escórias líquidas normalmente conduzem eletricidade, enquanto vários dos seus constituintes no estado sólido não conduzem. Nelas estão presentes íons simples e complexos iônicos. Dessa forma, é razoável supor que as escórias líquidas contenham íons positivos (cátions), tais como Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺ e íons negativos (ânions) como O²⁻, PO₄³⁻ e SiO₄⁴⁻ (Turkdogan, 1996).

De acordo com Fruehan (1998) a formação da sílica sólida e silicatos fundidos é o silicato tetraedro SiO₄⁴⁻. Cada átomo de silício tetraédrico é cercado por quatro átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de silício. A valência do

silício é +4 e do oxigênio é -2, portanto, o tetraedro de silicato tem 4 cargas negativas (Figura 3.30).

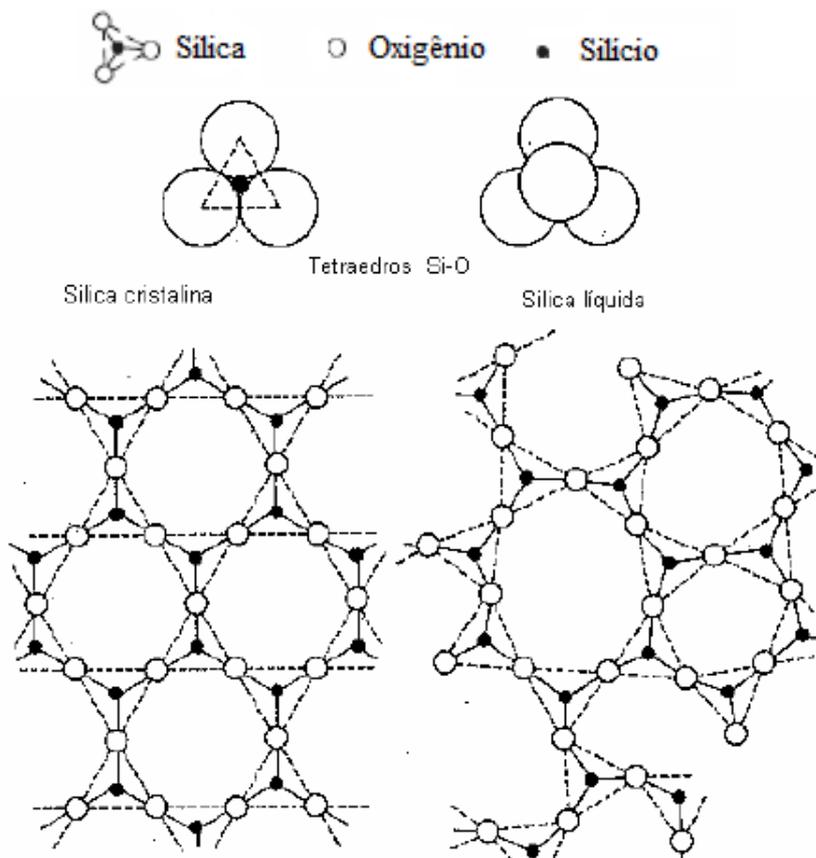


Figura 3.28 - Estrutura esquemática da sílica polimerizada (Turkdogan, 1996)

De acordo com Silva (1998) a fusão da sílica consiste na desorganização de uma estrutura ordenada de tetraedros, passando a formação de redes de tetraedros com alguma mobilidade, decorrendo em elevada viscosidade da sílica líquida.

Turkdogan (1996) e Fruehan (1998) mostram quando se adiciona óxidos como CaO, FeO, MgO na escória, os oxigênios dos óxidos adicionados unem-se aos silicatos tetraédricos e, então, a longa cadeia de tetraedros é rompida e então é formada uma cadeia tri-dimensional representada pela figura 3.31.

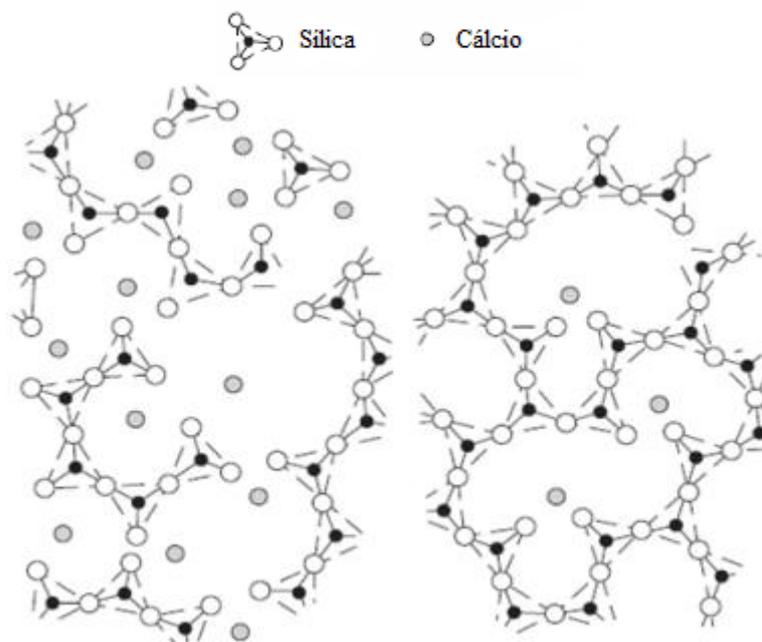


Figura 3.29 - Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico (Fruehan, 1998)

3.9.5 Basicidade

De acordo com Campos (2009), basicidade refere-se a relação entre óxidos básicos e óxidos ácidos. Uma classificação para os óxidos, dentro do modelo físico-químico, considera a presença de diferentes íons, tornando-se necessário distingui-los entre doadores ou receptores de íons O^{2-} , onde os óxidos doadores de O^{2-} são classificados como óxidos básicos e os receptores de ácidos (Silva, 1998).

Muitas tentativas têm sido realizadas tentando relacionar o poder de dessulfuração à basicidade da escória, pois as reações de dessulfuração são melhoradas com o uso de escórias mais básicas, mas também pode aumentar a *temperatura liquidus* da escória e, assim, reduzir a quantidade de escória líquida formada, o que, por sua vez, resulta em menos dessulfuração do aço (Mills, 1995).

De acordo com Coleti (2015), diversos índices de basicidade são utilizados, dependendo da etapa de refino e do que se objetiva medir com a basicidade, conforme apresentados nas equações 3.8, 3.9 e 3.10, basicidade binária, ternária e quaternária respectivamente.

$$B2 = \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} \quad (3.8)$$

$$B3 = \frac{(\%CaO + \%MgO)}{(\%SiO_2)} \quad (3.9)$$

$$B4 = \frac{(\%CaO + \%MgO)}{(\%SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (3.10)$$

Turkdogan (1996) e Fruehan (1998) mostraram outra relação de basicidade para escórias do tipo aluminato de cálcio utilizado no refino de aço no forno panela. Segundo eles, algumas publicações alemãs e japonesas utilizam esta relação apresentada pela equação 3.11.

$$\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2 \cdot \%Al_2O_3)} \quad (3.11)$$

3.9.6 Viscosidade

Viscosidade é a capacidade de resistir ao movimento de uma camada de moléculas sobre outra quando é aplicada uma tensão (Mills, 2011). O aumento dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 resultam em uma maior viscosidade e conseqüentemente molhabilidade diminui, por outro lado, a adição de óxidos metálicos ou o aumento da temperatura conduz à quebra da rede $Si(Al)O_4$, resultando em menor viscosidade (Turkdogan, 1996 e Fruehan, 1998). Além da temperatura, a adição de óxido básico pode quebrar a cadeia de SiO_2 , porém pode aumentar a temperatura líquidus da escória (Ash, 2011 *apud* Pretorius, 2002).

Segundo Grillo (2015) e Coleti (2015) a viscosidade é uma propriedade física que caracteriza a resistência ao escoamento e pode ser representada pela equação 3.12.

$$\mu = -\tau \left(\frac{dV}{dy} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

Sendo:

$$\tau = \left[\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} \right]; v = \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]; \gamma = [\text{cm}] e \mu = [\text{poise}]$$

De acordo com Mayowa (2009) a taxa de transferência de enxofre para escória é melhorada em estado menos viscoso, devido ao aumento da área superficial escória/metálica.

Ribeiro (2013) mostrou a dificuldade de obtenção de dados de viscosidade nos domínios de 10 a 15 poise. Isto porque alguns autores indicam a viscosidade de escória de refino secundário nesses domínios. Com isso, a avaliação da temperatura líquida (T_{liq}) passa a assumir maior importância. Segundo ele, devem-se objetivar essas temperaturas na faixa de tratamento do aço líquido entre 1.450°C e 1.650°C.

Além do apoio do software como Thermocalctm, Thermoslagtm, MTDATAtm, FACTSagetm, ajustes numéricos podem ser realizados para obtenção de correlações para este valor, com relação à composição da escória. Mills, Yuan e Jones (2011) determinaram a seguinte correlação, para caso o valor T_{liq} seja desconhecido, conforme equação 3.13.

$$T_{liq} = 1464 + 11.4\%SiO_2 - 11\%CaO + 4.2\%Al_2O_3 + 5.7\%MgO - 10.1\%Na_2O - 15.8\%K_2O + 1.9\%CaF_2 + 8.3\%Fe_2O_3 + 11.6\%MnO \quad (3.13)$$

De acordo com Grillo (2015) a escória consiste em frações sólidas e líquidas, portanto quanto maior a fração sólida, maior será a viscosidade e vice versa. Pretorius (2002) estudou a relação entre Al_2O_3/CaO concomitante a eficiência da dessulfuração conforme apresenta a figura 3.32.

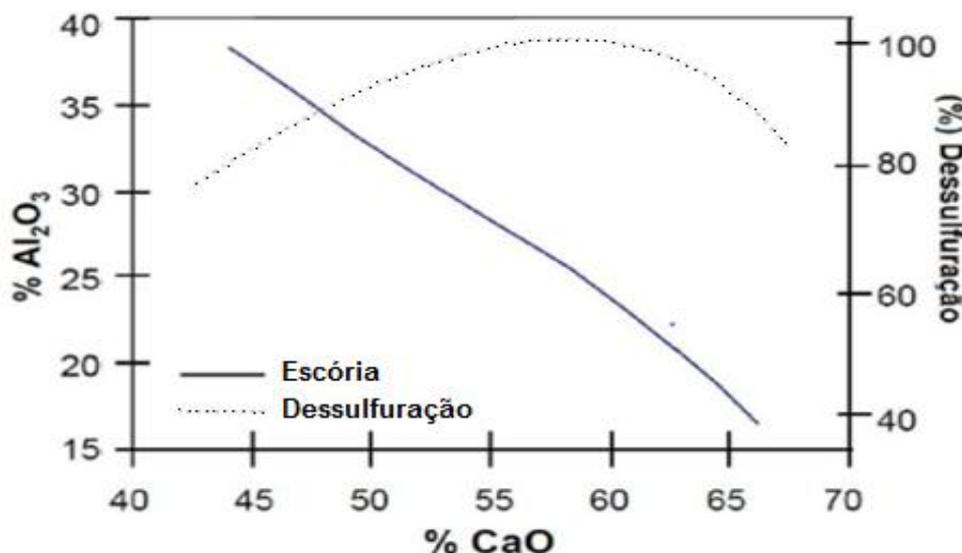


Figura 3.30 - Relação entre a concentração de Al_2O_3 e CaO na dessulfuração (Pretorius, 2002)

Observa-se que existe uma concentração máxima de CaO onde as escórias tendem a não serem líquidas, o que limita o processo de dessulfuração do aço. Até aproximadamente 60% CaO a escória tende a ficar com maior fração de líquido. Além disso, o aumento da concentração de Al_2O_3 diminui a capacidade de sulfeto das escórias.

3.9.6 Capacidade de Sulfeto e Partição de Enxofre

Um critério para medir a extensão da dessulfuração do aço é o coeficiente de partição de enxofre. Gaye *et al.* (1986) tomam como ponto de partida o coeficiente de partição de enxofre no equilíbrio, que é a relação entre os teores de enxofre na escória e no metal, expressa pela equação 3.14.

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = C'_s \cdot \frac{f_s}{h_o} \quad (3.14)$$

Sendo:

L_S = Partição de enxofre

$(\%S)$ = Teor de enxofre na escória

$[\%S]$ = teor de enxofre no aço

C'_s = Capacidade de enxofre na escória

f_s = Coeficiente de atividade do enxofre no metal

h_o = Atividade henriana do oxigênio no metal

Kor e Glaws (1998) consideram para uma determinada composição de escória, as atividades dos óxidos fixas podendo ser incorporadas na constante de equilíbrio, enquanto o teor de enxofre da escória (%S) é proporcional à atividade de CaS.

De acordo com Fruehan (1998), para um determinado teor de alumínio do aço, a relação $L_S = (\% S) / [\% S]$ é uma função da composição química da escória de panela a uma determinada temperatura. Isso é mostrado na figura 3.31, onde linhas de valores iguais de L_S são projetadas no diagrama de fase Al_2O_3 -CaO- SiO_2 para escórias em equilíbrio com aços contendo 0,03% de Al. O aumento de Al_2O_3 em escórias do sistema Al_2O_3 -CaO- SiO_2 prejudica o coeficiente de partição de enxofre.

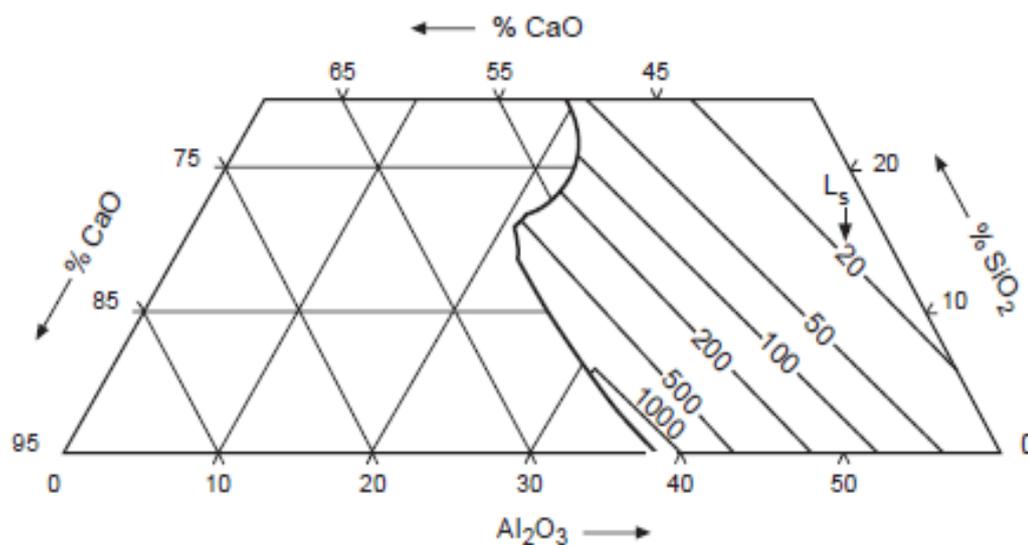


Figura 3.31 - Coeficiente de partição de enxofre do equilíbrio entre metal e escória, contendo 0,03% de Al, Sistema CaO- Al_2O_3 - SiO_2 -MgO (5%) a 1600°C (Fruehan, 1998)

As maiorias dos modelos desenvolvidos para avaliar a capacidade de sulfeto das escórias foram principalmente em funções de temperatura e composição (Anderson, Jonsson e Hallberg, 2000). O autores estudaram a variação da composição química e temperatura na capacidade de sulfeto de escórias do sistema CaO- Al_2O_3 , conforme figura 3.34.

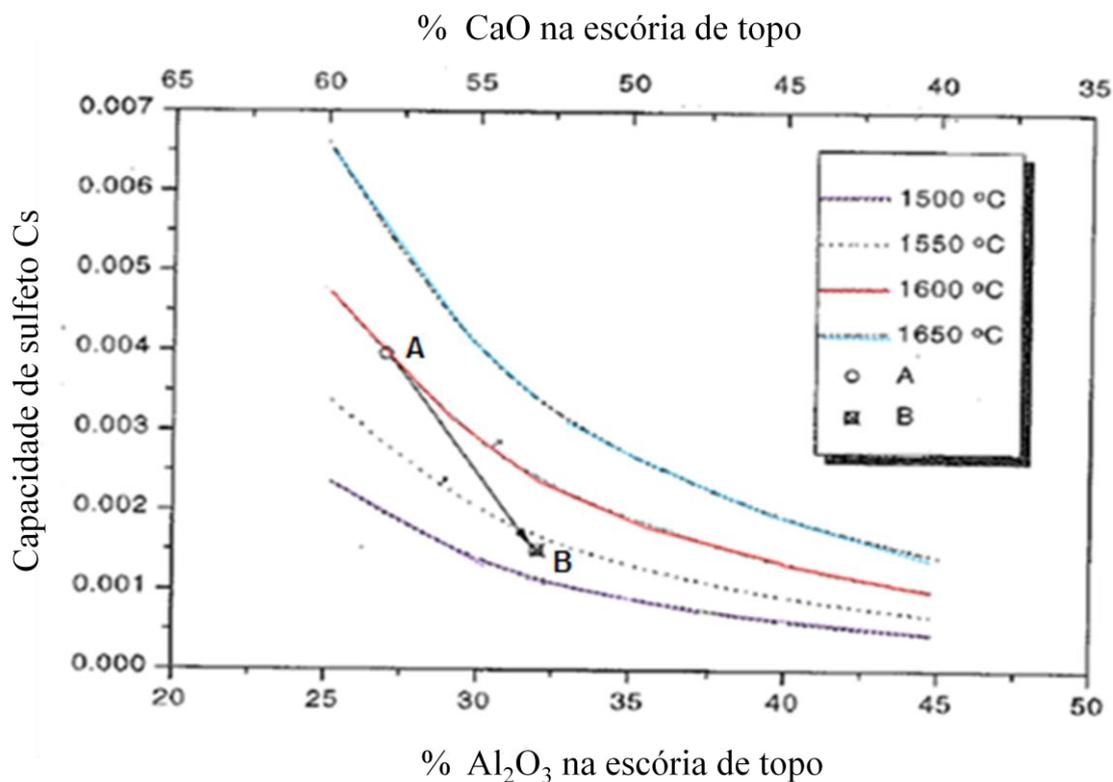


Figura 3.32 - Capacidade de sulfeto em função da temperatura e Al_2O_3 na escória de topo (Anderson, Jonsson e Hallberg, 2000)

Observa-se na figura 3.34, que ocorre a diminuição da temperatura de 1600°C (ponto A) para aproximadamente 1635°C (ponto B), paralelamente com o aumento da porcentagem de Al_2O_3 de 24% para 35%, ocorre à diminuição da capacidade de sulfeto. Nota-se também que a capacidade de sulfeto é melhorada a temperaturas mais altas.

A habilidade de captar enxofre é caracterizada pela capacidade de enxofre na escória, definida por Gaye *et al.* (1986), C'_s , quando a escória está em equilíbrio com o metal. A simples verificação da equação 3.17 citada anteriormente indica que a partição do enxofre escória/metall aumenta com o aumento de C'_s e f_s , e com a diminuição da atividade henriana do oxigênio dissolvido no aço, h_o (Ribeiro, 2013).

A figura 3.35 representa esquematicamente a mudança na distribuição de enxofre em equilíbrio, com a elevação de CaO e redução h_o . Observa-se que a partição de enxofre aumenta com a redução de h_o .

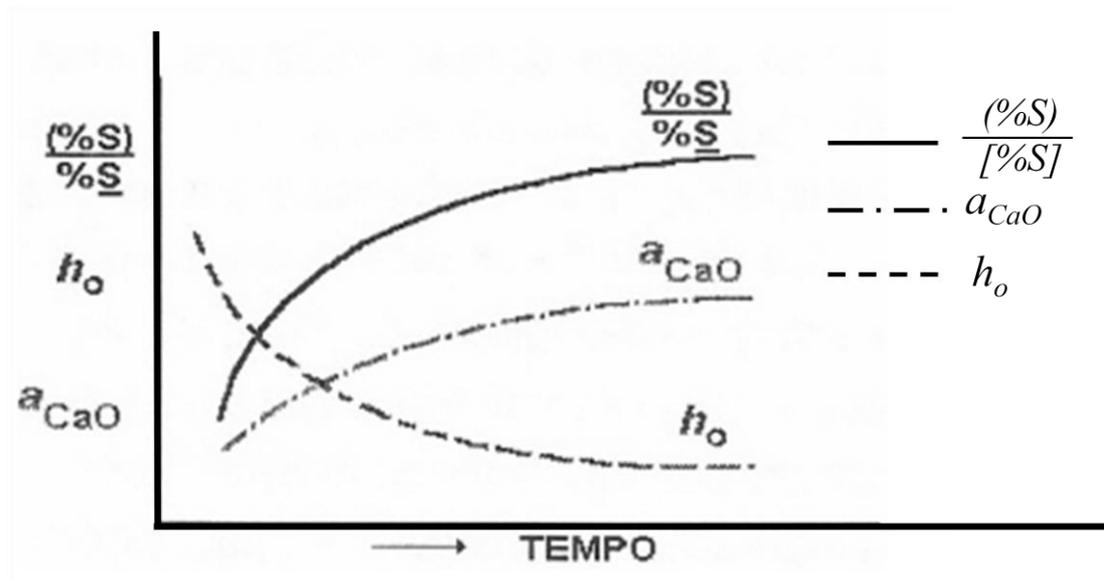


Figura 3.33 - Representação esquemática do efeito da formação da escória e desoxidação sobre a distribuição de enxofre (Holappa, 1980)

Ribeiro (2013) e Holappa (1980) definem que a C_s aumenta com o incremento da fração molar de CaO, ou seja, da a_{CaO} . Segundo os autores, quanto maior for C'_s maior a capacidade de incorporar enxofre por determinada escória, conforme diagrama ternário da figura 3.36.

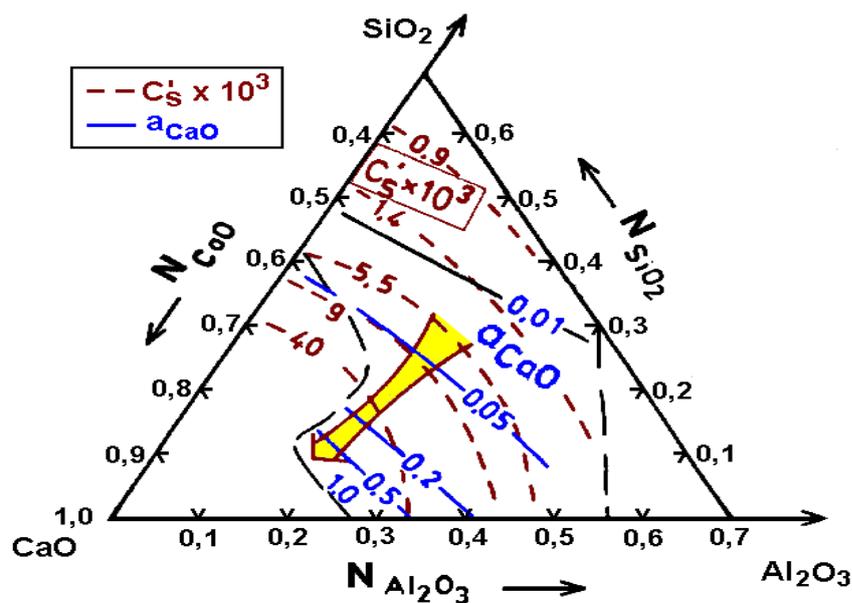


Figura 3.34 - Capacidade de enxofre (C_s) e a_{CaO} no sistema ternário Al_2O_3 -CaO-SiO₂ (Ribeiro, 2007 e Holappa 1980)

3.9.7 Influência da Oxidação da Escória

O efeito da quantidade de óxidos redutíveis (FeO, MnO) influencia a eficiência da dessulfuração. Os baixos teores desses óxidos são assim preferíveis para uma boa dessulfuração. Pretorius (2002) mostra que a presença destes óxidos redutíveis atuam como uma fonte de oxigênio na interface metal/escória, o que diminuirá a razão efetiva de Ls.

Uma recomendação geral é que esses óxidos totais presentes nas escórias de panela devem ser inferiores a 2%. O efeito das presenças destes óxidos é mostrado na figura 3.37.

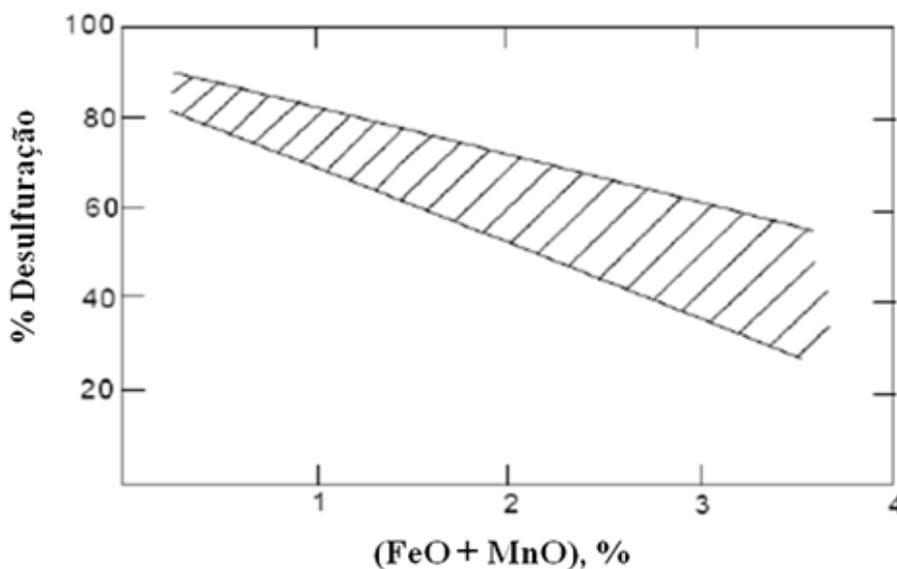


Figura 3.35 - Efeito do %FeO + %MnO na escória na dessulfuração do aço (Keskinkiliç, 2007 e Pretorius, 2002)

Szekely, Carlsson e Helle (1988) estudaram as distribuições de enxofre a partir de amostras colhidas após vigorosa agitação de argônio e injeção de pó para comparação da eficiência. Para valores de distribuição de enxofre bem elevados, escórias ricas em cal e bem reduzidas são necessárias.

Vale a pena ressaltar, para uma boa dessulfuração, é necessária uma escória de alta basicidade. O efeito prejudicial de óxidos facilmente reduzidos, como FeO e MnO, é demonstrado na figura 3.38, ou seja, quanto menor o teor de FeO e MnO presentes na

escória maior será a proporção de enxofre contido na escória após o fim de tratamento de dessulfuração.

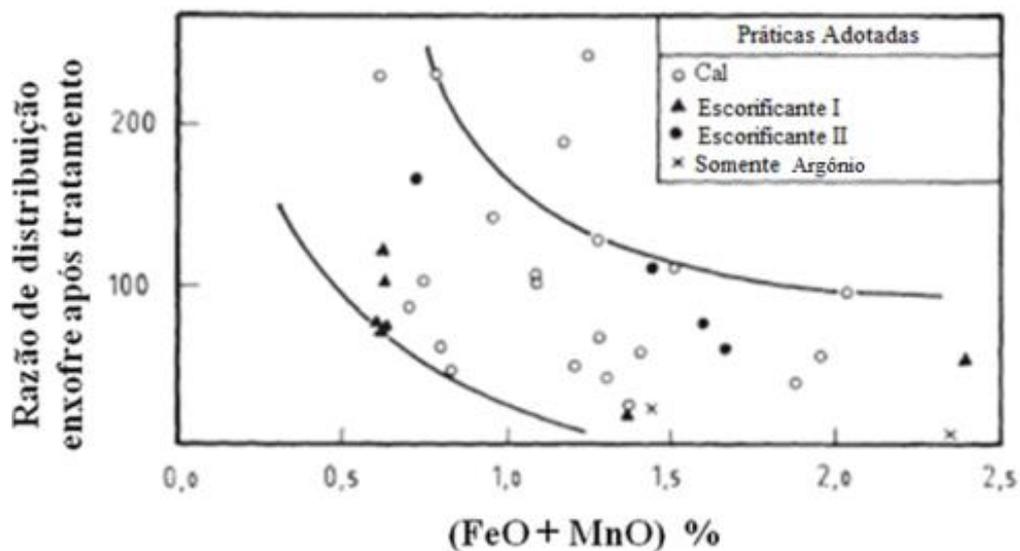


Figura 3.36 - Influência de FeO e MnO na distribuição do enxofre na escória após o tratamento (Szekely, Carlsson e Helle 1988)

Ribeiro (2013) avaliou o estado de oxidação da escória, verificando a redução da taxa de dessulfuração em corridas tratadas no forno panela, com presença expressiva de FeT e MnO na escória.

A figura 3.39 ilustra a influência dos teores de MnO e Fet na taxa de dessulfuração. No estudo foram tomadas apenas corridas com %S entre 0,013 e 0,016%. Utilizou-se agitação eletromagnética durante o tratamento e constatou-se que elevada oxidação na escória não só prejudica a dessulfuração, mas também, limpidez do aço e o rendimento das ligas.

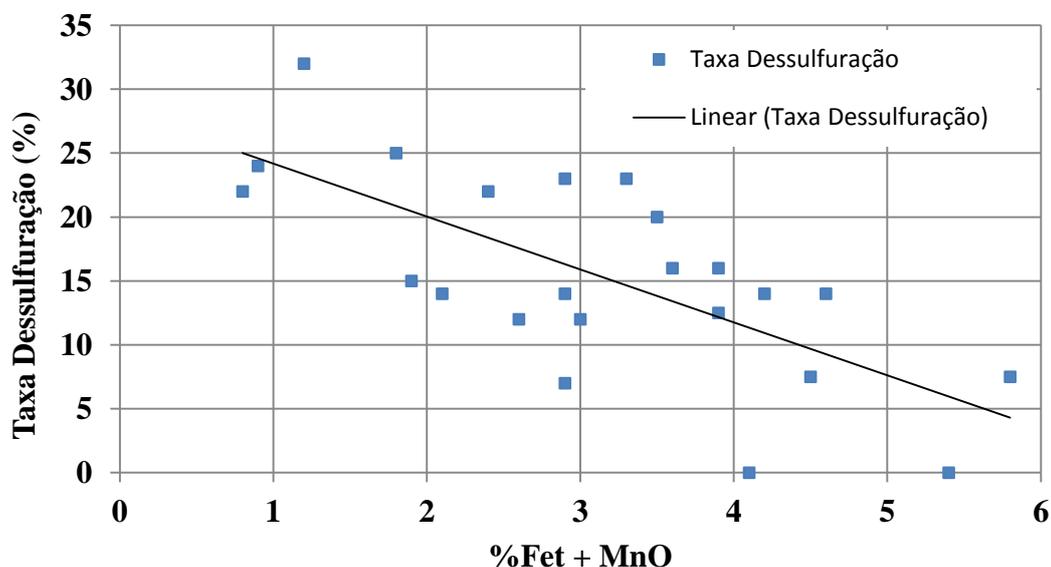


Figura 3.37 - Influência de FeO e MnO na distribuição do enxofre na escória após o tratamento (Szekely, Carlsson e Helle 1988)

Durante a dessulfuração com os elementos e /ou óxidos mencionados anteriormente, o teor final de enxofre do metal depende do teor de oxigênio do aço. Dessa forma, para aumentar o grau de dessulfuração, uma desoxidação forte é necessária. Segundo Costa (2012) a reação de dessulfuração tem o equilíbrio químico afetado no sentido de formação dos produtos pela redução no teor de oxigênio no aço que é possibilitada pela presença de alumínio metálico disponível para reação de desoxidação. Diante disso, nota-se que um elevado teor de oxigênio do aço vindo do convertedor constitui uma grande barreira para a dessulfuração do aço.

3.10 Importância da Desoxidação para o Processo de Dessulfuração

A presença de oxigênio no banho prejudica a dessulfuração, pois o equilíbrio é deslocado no sentido de formação dos produtos. Coleti (2015) e Costa (2012) descrevem o fato do enxofre e oxigênio estarem na mesma família da tabela periódica e o oxigênio ser mais eletronegativo comparado ao enxofre, por isso apresentam semelhança em seu comportamento físico-químico e competem entre si por ligantes disponíveis no aço. De acordo com Fruehan (1998) existem basicamente três elementos usados na desoxidação de aço:

- (1) Manganês contendo baixo e alto teor de carbono;

- (2) Silício contendo baixo e alto teor de carbono ou como liga de silício manganês,
 (3) Alumínio com aproximadamente 98% de pureza.

3.10.1 Desoxidação com FeMn

Quando o aço é parcialmente desoxidado com Mn, o ferro também participa da reação, formando Mn(Fe)O líquido ou sólido como produto da desoxidação, conforme (Fruehan (1998) e Turkdogan (1996) apresentam nas reações 3.15 e 3.16.



De acordo com Grillo (2015) o Manganês é um desoxidante mais fraco e o Alumínio e Titânio são os mais fortes. Segundo o autor, é inviável desoxidar o aço ao titânio devido ao elevado custo da liga. A figura 3.40 mostra dissolvido [O], bem como o teor oxigênio total no aço em função do tempo de desoxidação com manganês.

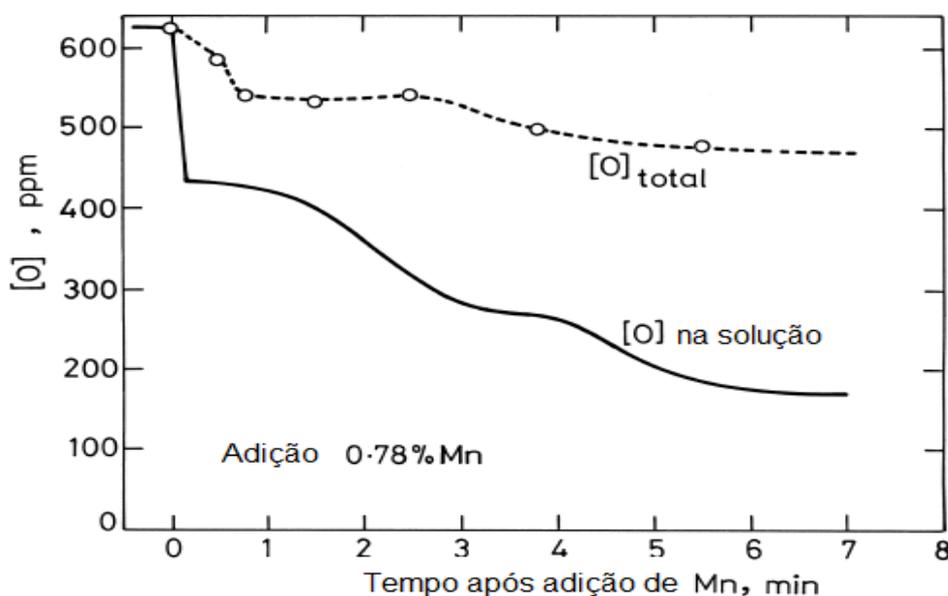


Figura 3.38 - Mudança do teor de oxigênio no aço líquido após a adição de manganês (Ghosh, 2001)

Conforme evidenciado na figura 3.40, o oxigênio dissolvido diminui muito mais rapidamente que o oxigênio total. Nos instantes iniciais, aproximadamente 30 segundos, ocorre diminuição abrupta do teor de oxigênio ficando mais lenta em seguida. Este fato

é explicado por Ghosh (2001) em virtude das etapas 2, 3 e 4 nos estágios iniciais da desoxidação. As etapas definidas por Ghosh (2001) são apresentadas abaixo.

1. Dissolução do desoxidante no aço líquido;
2. Reação química entre o oxigênio dissolvido e o elemento desoxidante no limite de fase ou homogeneidade;
3. Nucleação do produto de desoxidação;
4. Crescimento de núcleos, principalmente por difusão.

3.10.2 Desoxidação com SiMn

Dependendo das concentrações de Si e Mn adicionadas no aço, o produto de desoxidação será silicato de manganês líquido ou sílica sólida, conforme Fruehan (1998) e Turkdogan (1996) apresentam nas reações 3.17 e 3.18.



De acordo com Fruehan (1998) a partir do trabalho experimental, obtém-se a seguinte relação de equilíbrio para a reação de desoxidação SiMn apresentada na reação 3.19 e equações 3.20 e 3.21.



$$K_{MnSi} = \left(\frac{[\%Mn]}{a_{MnO}} \right)^2 \frac{a_{SiO_2}}{[\%Si]} \quad (3.20)$$

$$\log K = \frac{1510}{T} + 1,27 \quad (3.21)$$

Fruehan (1978) realizou um estudo sobre os mecanismos de dessulfuração com CaO em ligas FeAl e FeSi. O autor obteve uma rápida evolução na dessulfuração utilizando ligas FeAl, enquanto para ligas de FeSi foi mais lenta. Como diferença encontrada é que o produto da desoxidação com FeAl gera um produto simples, enquanto para ligas FeSi formam-se Ca_2SiO_4 , que é complexa e lenta.

3.10.3 Desoxidação com Al

Segundo Fruehan (1998) inúmeras experiências em laboratório foram realizadas com desoxidação utilizando alumínio usando a técnica de força eletro-motrizes (EMF) para medir a atividade de oxigênio no banho. As constantes de equilíbrio obtidas de estudos experimentais são mostradas na reação 3.22 e equações 3.23 e 3.24 listadas abaixo.



$$K = \frac{[\%Al]^2 [ppm O \cdot f_o]^3}{a_{Al_2O_3}} \quad (3.23)$$

$$\log K = -\frac{62,680}{T} + 31,85 \quad (3.24)$$

Segundo Grillo (2015) o processo de dessulfuração é dependente da atividade do oxigênio no aço, onde a quantidade de alumínio necessária para desoxidação é dependente do teor de oxigênio inicial no aço e do oxigênio visado após a desoxidação. A figura 3.41 mostra a desoxidação com Alumínio com 0,45% de Carbono a três faixas de temperaturas distintas.

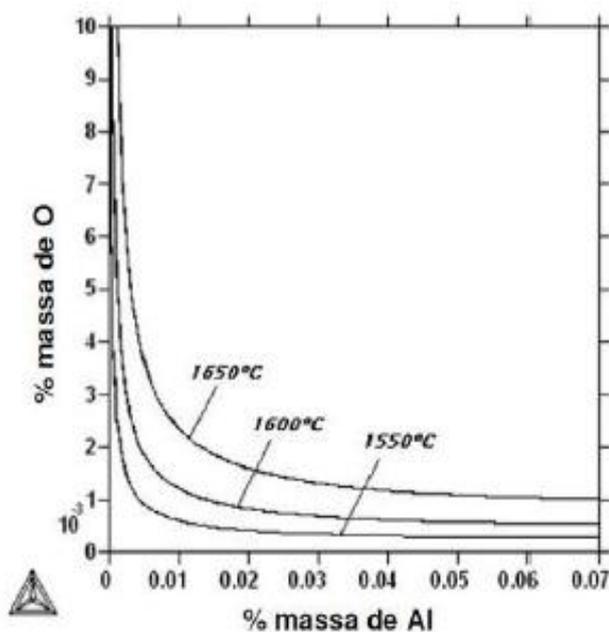


Figura 3.39 - Diagrama de equilíbrio entre o Alumínio e Oxigênio via Thermocalc (Grillo, 2015)

Observa-se na figura 3.41 que a 1600°C, faixa comum de temperatura para processamentos dos aços, que 0,02% de alumínio reduz o teor de oxigênio para limites inferiores a 10 ppm.

Kor e Glaws (1998) mediram os teores de oxigênio dissolvido no aço no equilíbrio para diferentes teores de Alumínio, conforme figura 3.42.

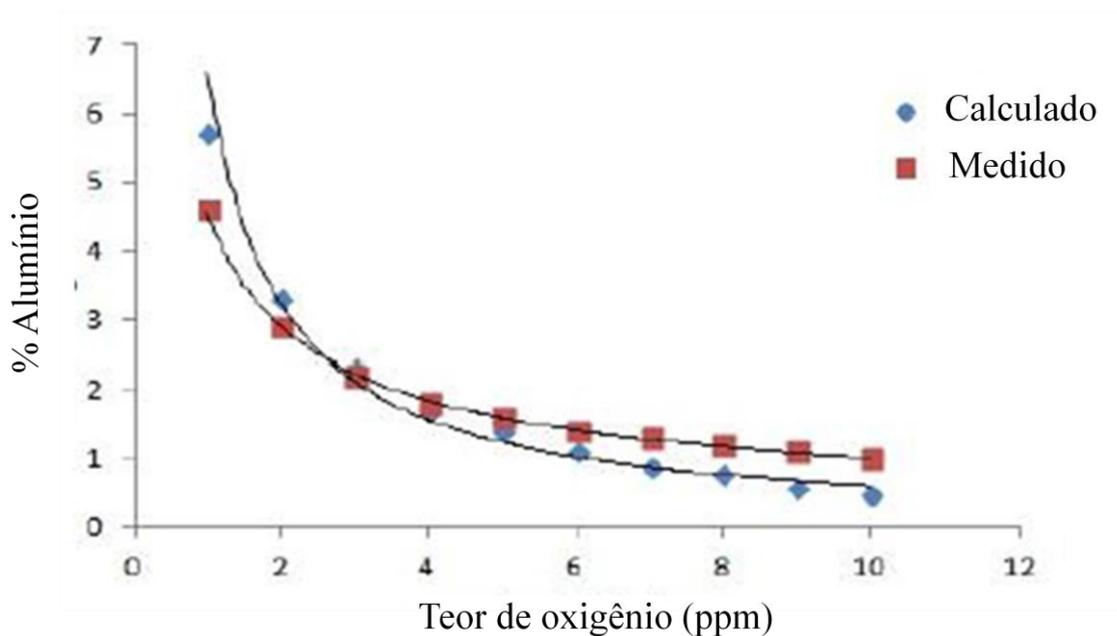


Figura 3.40 - Valores de oxigênio medidos em função do teor de Alumínio (Kor e Glaws, 1998)

Observa-se na figura 3.42, que quanto maior o teor de desoxidante no metal, menor será a atividade do oxigênio. Segundo Costa (2012), o ambiente desoxidado é um dos principais requisitos para a remoção de enxofre. Portanto, faz-se necessário garantir tal condição do tratamento de dessulfuração do aço.

4. METODOLOGIA

Foram estudados aços acalmado ao alumínio (AA) com teor máximo de silício $\leq 0,05\%$ e acalmado ao alumínio e silício (AS) teor de silício mínimo $\geq 0,05\%$. Ambas as classes correspondem a aproximadamente 99% dos aços produzidos na Usiminas, conforme figura 4.1.

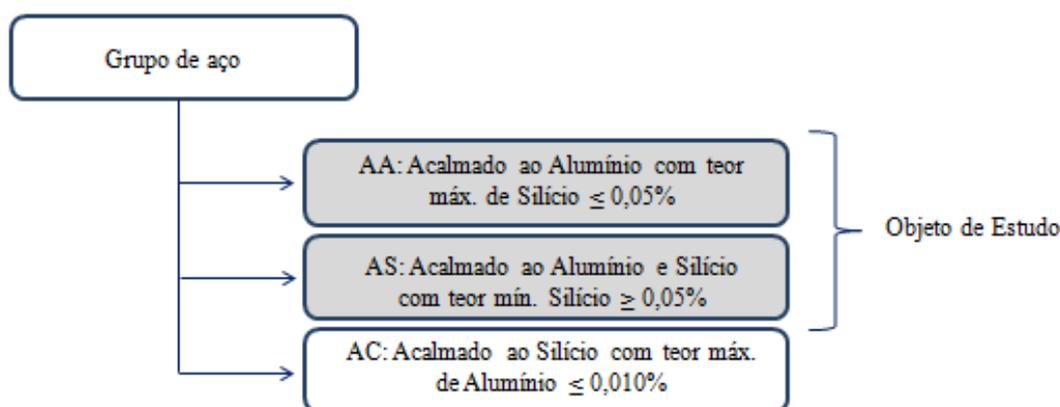


Figura 4.1 - Classes dos aços tratados na Usiminas

O presente trabalho foi desenvolvido no forno panela da Usiminas e constou do tratamento de corridas de aço ultra baixo enxofre ($\leq 0,006\%$) onde foram retiradas cinco amostras de cada corrida em intervalos de 2 minutos. Para as 30 corridas objetos de estudo, amostras foram retiradas antes, durante e após o tratamento de dessulfuração.

Objetivou-se otimizar a dessulfuração no forno panela com injeção de uma mistura micropulverizada injetada através de uma lança refratária com uso de gás inerte para arraste de $35 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Para isto, avaliaram-se as condições termodinâmicas e cinéticas do processo para o tratamento de dessulfuração de aço. Aplicou-se uma regressão linear para determinar a variação do teor de enxofre ao longo do tempo de tratamento de dessulfuração, foi possível determinar o peso da mistura necessário para dessulfuração em função do teor de enxofre inicial e objetivado.

Para avaliação do desempenho, a eficiência global da remoção de enxofre foi calculada com base nos resultados experimentais obtidos para ambos os grupos de aços estudados.

Comparou-se a remoção de enxofre por injeção de gás (lança) com vazão média de 110 Nm³/h, prática essa utilizada anteriormente na Usiminas e gás + mistura. Posteriormente, fez uma comparação entre a dessulfuração com utilização de gás (*plugue*) e gás + mistura, visando avaliar qual prática é mais eficiente.

Avaliou-se o tempo médio gasto durante a dessulfuração, o consumo de alumínio, energia e eletrodo. As estimativas de consumo de energia e eletrodo foram baseadas em dados históricos do processo.

4.1 Fluxo de Produção das Corridas Experimentais

A produção dos aços ultra baixo enxofre na Usiminas inicia-se na dessulfuração de gusa e seleção de sucata. Terminado o processo de sopro no convertedor, o aço é vazado em panelas e enviado a uma estação de refino secundário, podendo ser tratado tanto no CAS-OB quanto no forno panela. Para aços com exigência de enxofre ≤ 20 ppm utiliza-se preferencialmente o forno panela. Dependendo das exigências de qualidade o aço poderá ser tratado posteriormente também na estação de degaseificação RH. O fluxo de tratamento dessas corridas na aciaria da Usiminas é mostrado na figura 4.2.

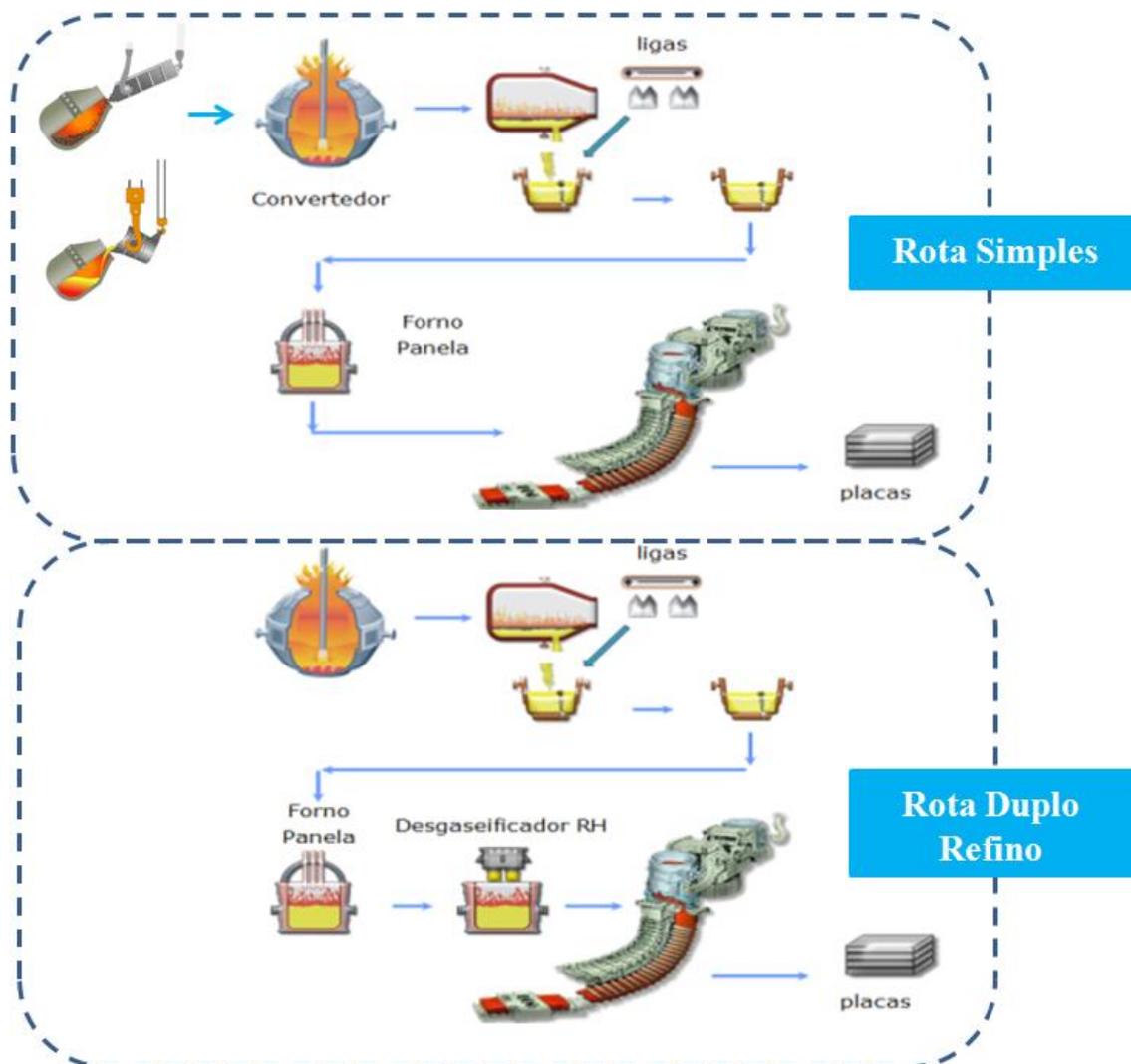


Figura 4.2 - Fluxo de tratamento das corridas ultra baixo enxofre na aciaria da Usiminas.

4.2 Processos Experimentais

O aço foi soprado no convertedor LD que possui as seguintes características.

- Capacidade: 170 t
- Vazão de oxigênio: 28.000 a 40.000 Nm³/h
- Tipo de refratário: Magnésia - Carbono
- Sistema de retenção de escória: Dardo
- Sistema de detecção de escória: Software Amepa

Posteriormente foi tratado no forno panela com as características abaixo.

- Capacidade: 170 t;
- Número de eletrodos: 3;
- Taxa de aquecimento: 4°C/min;
- Vazão máxima de plug poroso: 72 Nm³/h;
- Taxa média de injeção de pó: 80 kg/min;
- Taxa máxima de injeção de pó: 110 kg/min;
- Capacidade do dosador: 700 kg.
- Vazão de gás de arraste: 35 Nm³/h

4.3 Amostragem

Para minimizar a influência das outras variáveis que poderiam interferir nos resultados, foram selecionadas corridas com determinadas condições operacionais durante o tratamento, sendo elas:

- Tempo de vazamento do aço para panela superior a 6 minutos, evitando dissolução incompleta dos escorificantes e ligas;
- Inserção do tampão no furo de corrida antes do início de vazamento, minimizando a passagem de escória do convertedor para a panela;
- Temperatura fim de sopro entre 1660°C e 1680°C, evitando valores extremos de temperatura, o que poderia afetar a cinética da reação;
- Adição de desoxidantes e ferro ligas até 50% do vazamento para melhor efetividade dos escorificantes e condições favoráveis a dessulfuração, diminuído a atividade do oxigênio;
- Variação máxima da taxa de injeção de 10% para melhor eficiência da dessulfuração;
- Correção do alumínio para faixa máxima do projeto de qualidade objetivando potencializar a dessulfuração;
- Mínimo de escória passante;
- Basicidade > 1,5.

Criou-se um fluxograma para demonstrar graficamente a sequência dos experimentos, conforme apresentado na figura 4.3. A figura 4.4 mostra os pontos de medição durante a execução dos testes experimentais.

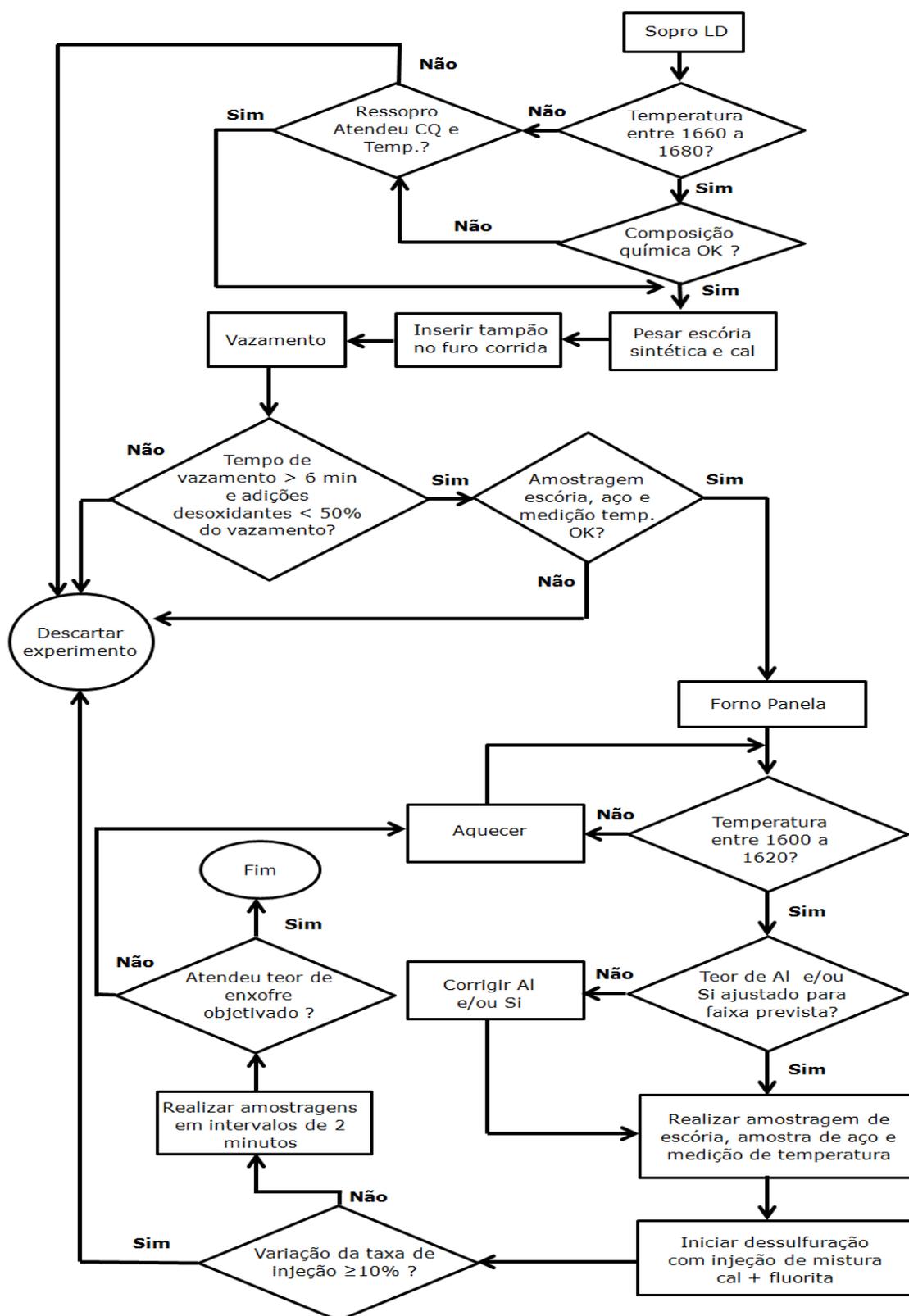


Figura 4.3 - Fluxograma previsto para realização dos experimentos

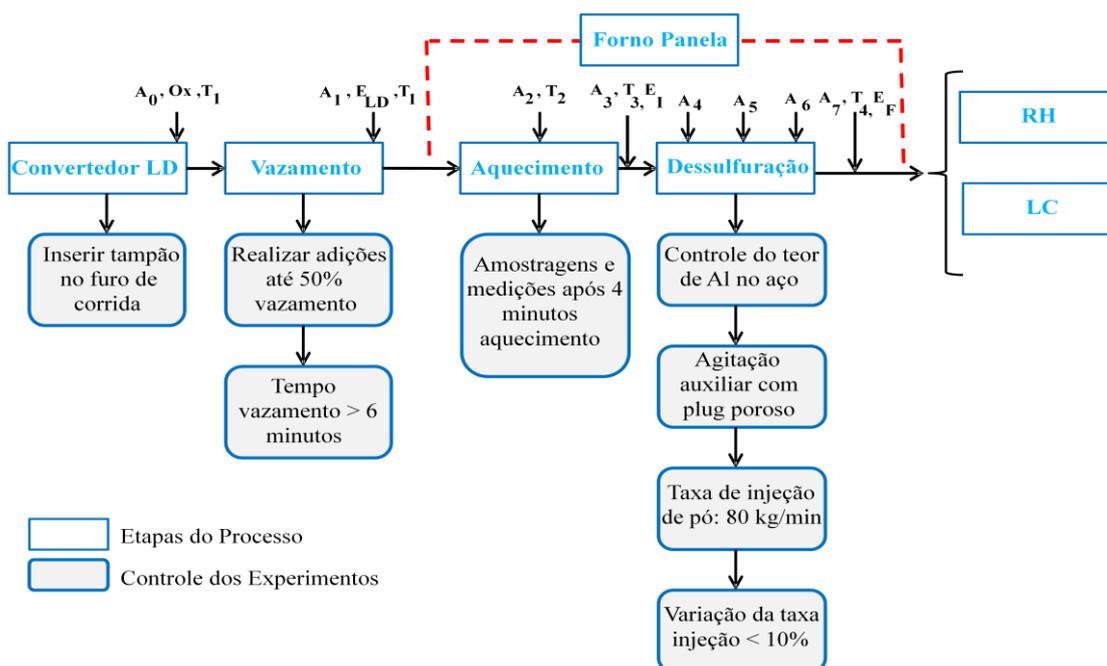


Figura 4. 4 - Pontos de amostragens dos testes experimentais

A_n : Amostra de aço;

Ox: Concentração de oxigênio dissolvido;

T_n : Temperatura do aço;

E_{LD} , E_i , E_f : Escória de LD, escória inicial forno panela e após dessulfuração.

4.3.1 Temperatura

A temperatura do aço líquido foi medida com o auxílio de uma lança automática com profundidade de penetração constante (mesmo ponto de medição para todas as corridas).

4.3.2 Amostragem para Análise da Composição Química do Aço

Lanças automáticas, semelhantes às lanças de temperatura, foram utilizadas para retirar amostras aço em cada ponto mencionado acima. Para a retirada da amostra foi utilizado um amostrador tipo pirulito (*lollipop*) composto de uma coquilha para coleta e solidificação do aço, um filete de zircônio para desoxidação da amostra, um tubo de quartzo, uma tampa de aço e um invólucro cerâmico, como mostrado na figura 4.5.

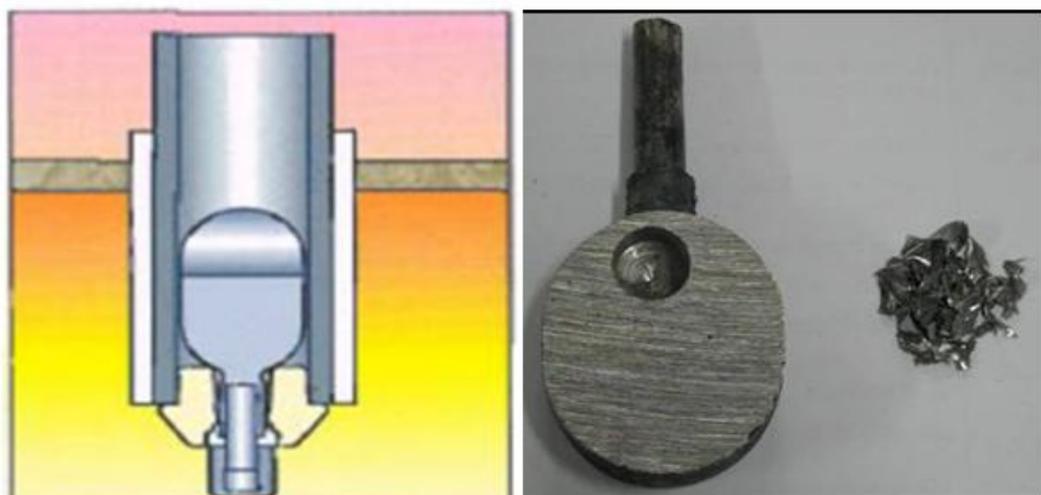


Figura 4.5 - Imagem à esquerda indica uma coquilha no interior do cartucho, e à direita, amostra de aço tipo pirulito

As amostras previamente identificadas e enviadas ao laboratório químico de forma automática em uma cápsula inserida no interior de uma tubulação. As amostras foram analisadas por espectroscopia de emissão óptica modelo ARL 4460 conforme apresentado na figura 4.6. para concentrações de Al, Cr, Mn, Si, P, Mo, V, Ca, Ti, Mg, e outros elementos secundários.

Enxofre e carbono foram analisados com LECO CS-600 usando o método de fusão e combustão. O equipamento é mostrado na figura 4.7. Faz-se necessário em virtude do procedimento estabelecido para aços ultrabaixo enxofre.



Figura 4.6 - Espectrômetro de emissão ótica ARL 4460



Figura 4.7 - Analisador de Enxofre e Carbono LECO CS-600

4.3.3 Amostragem de Composição Química da Escória

As amostras de escória foram coletadas em cada etapa do processo. No convertedor, a escória foi recolhida utilizando um vergalhão acoplado em uma lança para lançamento do dardo, conforme figura 4.8. No forno panela, foi recolhida por meio da inserção de um tubo na superfície da escória de acordo com a figura 4.9.

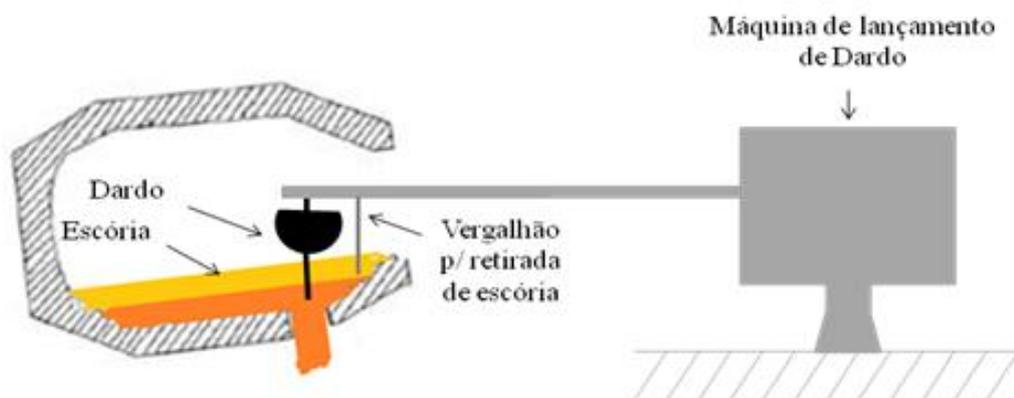


Figura 4.8 - Representação esquemática da retirada de amostra de escória no convertidor

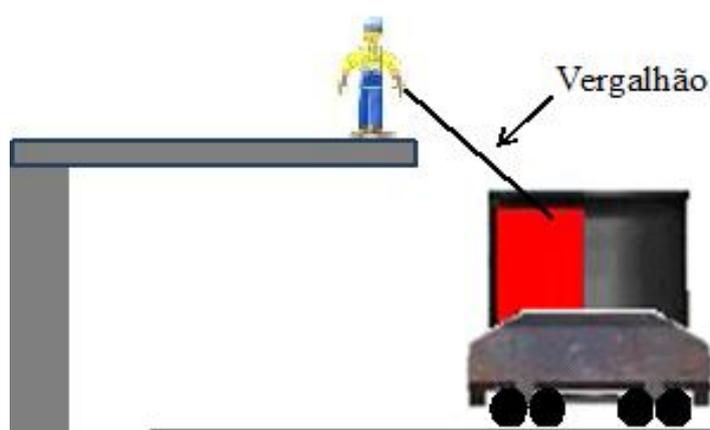


Figura 4.9 - Representação esquemática da retirada de amostra de escória no Forno Panela

As amostras de escória foram preparadas da seguinte forma: moídas em pó em um moinho de anel, peneirados para coletar partículas finas menores que 10 μm contendo ferro metálico. Reagentes químicos foram adicionados de acordo com o padrão e depois completamente misturados. As amostras foram dosadas e trituradas (figura 4.10). Em seguida colocadas no aparelho HERZOG modelo D-49086 responsável pela preparação automática da amostra.



Figura 4.10 - Imagem à esquerda indica um dosador e recipiente para preparação da amostra de escória, e à direita, o aparelho responsável pela preparação automática da amostra

Após preparação, a amostra foi analisada no espectrômetro de Raios - X ARL 9800 XP com tempo de análise de aproximadamente 2 minutos. Conforme figura 4.11.



Figura 4.11 - Espectrômetro de Raios – X ARL 9800 XP

Utilizaram-se resultados obtidos dos constituintes da escória de ambas as classes de aços estudadas. A determinação da partição de enxofre que é a relação entre os teores de enxofre da escória e metal ao final do tratamento, foi realizada a partir do cálculo da capacidade de sulfeto da escória utilizando o software Thermocalc.

Também foi determinada a partição de enxofre das escórias analisadas das 30 corridas testadas. Utilizou-se o software Thermocalc para cálculo da partição.

Foram calculadas as temperaturas *líquidus* para as duas classes de aços AA e AS. Calculou-se a temperatura *líquidus* para corridas com máxima e mínima performance de dessulfuração. Objetivou-se interpretar uma possível influência dos constituintes na dessulfuração do aço.

4.4 Controle da Taxa de Injeção

Foram utilizados gráficos de tendência *on line* para monitoramento da taxa de injeção de pó, assim como vazões de arraste e pressão do dispenser. Corridas com variação de taxa de injeção superior a 10% do *set point* estabelecido foram descartadas. A figura 4.12 mostra a tela de controle.

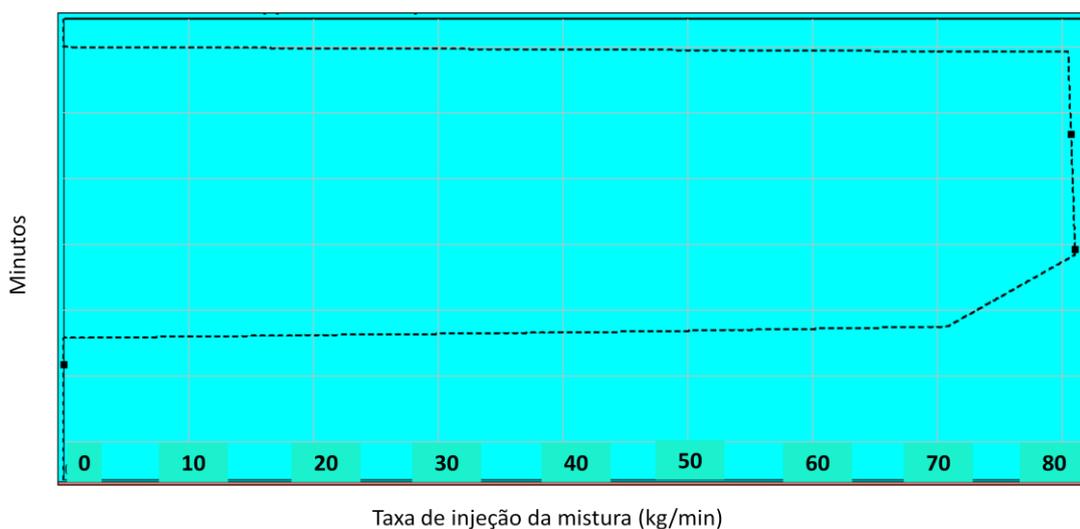


Figura 4.12 - Gráfico de tendência com a variável taxa de injeção

4.5 Controle da passagem de Escória do Convertedor para Panela

O vazamento com controle da passagem de escória resulta em maior eficiência na dessulfuração, pois minimiza a passagem de óxidos instáveis contidos na escória de convertedor. Os convertedores requerem um cuidado especial com a escória. Para controle da escória passante será utilizado o software Amepa. O sistema *Thermographic Slag Detection TSD* que opera com sucesso nos convertedores, consiste em ler a

emissividade do aço e escória, utilizando a faixa de infravermelho e informar ao operador a quantidade de escória passante para panela, ver figura 4.13.

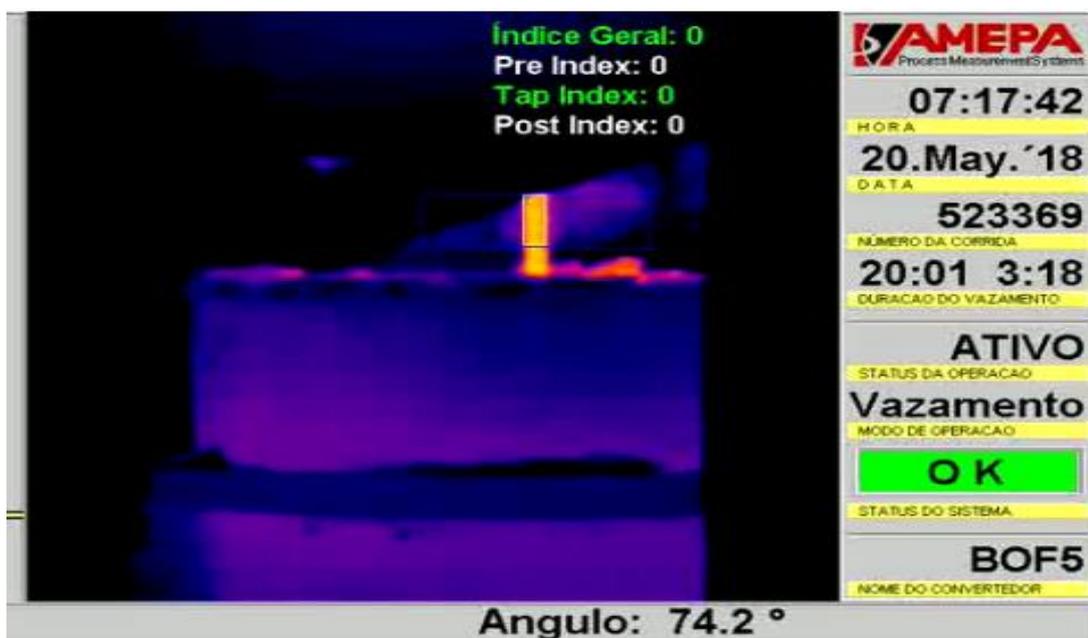


Figura 4.13 - Sistema Thermographic Slag Detection TSD

4.6 Grau de Dessulfuração

Para avaliar a prática proposta, os resultados foram comparados de acordo com o grau de dessulfuração no forno panela conforme equação 4.3.

$$\eta_s = \frac{[S_i] - [S_f]}{[S_i]} \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo:

S_i = Concentração de enxofre inicial (ppm)

S_f = Concentração de enxofre final (ppm)

4.7 Equação Preditiva da Mistura Micropulverizada

Vale ressaltar, que o qualquer processo industrial é um trabalho dinâmico. Todavia, necessita-se de otimização em virtude de alguns tempos excessivos desnecessários para

o processo. Conta-se também a injeção demasiada de mistura sem a devida necessidade. Como as condições operacionais estão em constante mudança, o modelo deve ser constantemente avaliado. No caso do modelo de injeção de pó, em particular, há uma tabela inserida na estação de cálculo para prever a quantidade de mistura a ser injetada no aço em função do teor de enxofre atual e o objetivado. Porém, nota-se necessidade de ajuste buscando injetar somente a quantidade de mistura necessária para atingir o enxofre objetivado no aço. A tela utilizada para previsibilidade do peso da mistura a ser injetada juntamente com o sistema de injeção é apresentada na figura 4.14.

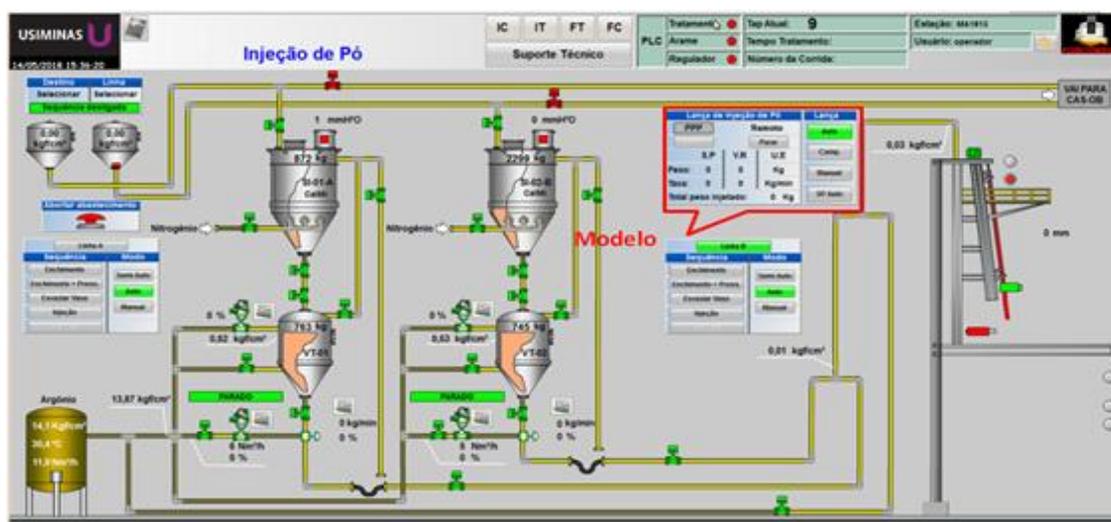


Figura 4.14 - Tela do sistema de injeção de mistura micropuleverizada na panela

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes de dessulfuração dos aços desoxidados ao alumínio e silício (AS) e desoxidados ao alumínio (AA) no forno panela da Aciaria 2 da Usiminas. Os dados referentes a esses tratamentos serão, portanto, apresentados na seguinte sequência:

- Composição química das escórias;
- Viscosidade, fração de líquidos e temperatura liquidus da escória;
- Capacidade de sulfeto e partição de enxofre;
- Análise do processo de dessulfuração por injeção de gás e gás + mistura micropulverizada;
- Dessulfuração por injeção de mistura micropulverizada em aços classe AA e AS;
- Validações das equações obtidas;
- Principais benefícios alcançados com a injeção otimizada de mistura micropulverizada

5.1 Análises Químicas dos Constituintes das Escórias

A figura 5.1 apresenta valor médio da cal adicionada durante o vazamento de aço para o forno panela. Conforme evidenciado, não há diferença para ambos os tipos de aços estudados. Faz-se adição complementar de escória sintética durante o vazamento de aço para ajustar a basicidade e fluidez da escória.

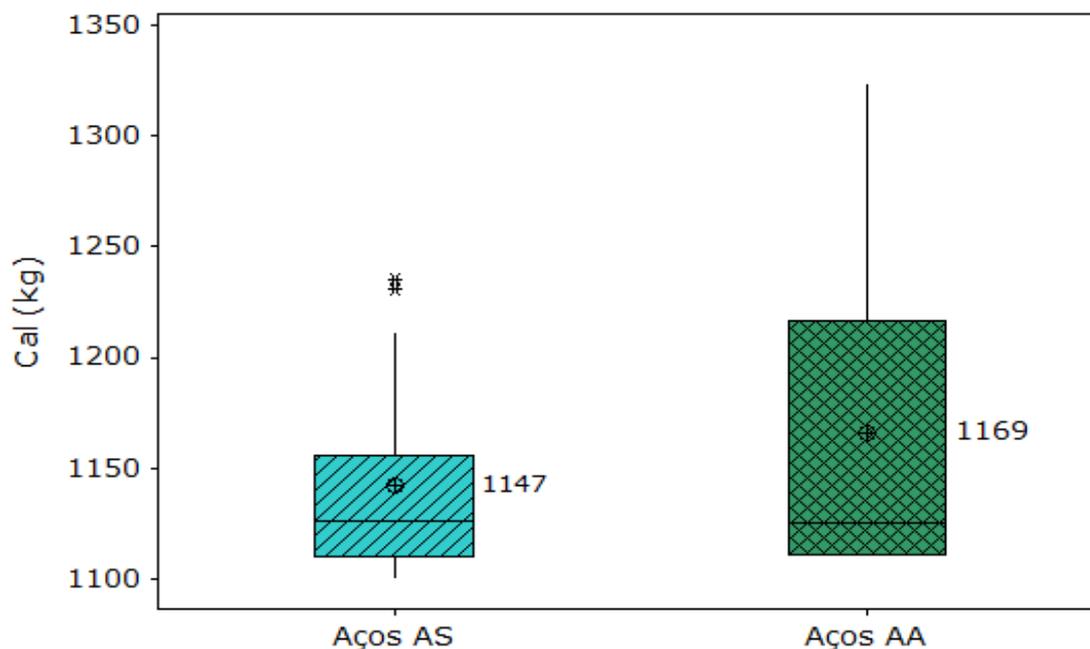


Figura 5.1 – Cal (kg) adicionada durante o vazamento de aço no convertedor

A tabela 5.1 apresenta a análise química média dos constituintes presentes nas escórias do convertedor, forno panela inicial e forno panela final.

Tabela V.1 - Média das análises químicas dos constituintes da escória

Classes de Aços		FeO	CaO	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	AL ₂ O ₃	MgO
Aços Desoxidados ao Alumínio e Silício (AS)	Convertedor	26,4	48,7	11,5	3,8	2,0	4,9	8,8
		2,0	2,9	1,6	0,6	0,3	0,9	1,5
	Forno Panela inicial	4,4	50,7	11,2	1,2	0,4	26,4	10,7
		0,3	2,1	2,0	0,4	0,1	3,9	2,3
	Forno Panela final	0,8	51,6	11,7	0,9	0,1	29,6	9,3
		0,5	2,8	2,1	0,4	0,1	3,3	1,8
Aços Desoxidados ao Alumínio (AA)	Convertedor	29,2	48,1	11,1	3,9	2,4	2,0	9,6
		3,6	4,0	2,1	0,7	1,8	1,2	3,6
	Forno Panela inicial	6,1	54,1	7,9	2,8	6,4	25,5	9,9
		9,9	19,1	3,7	2,7	13,3	10,5	1,9
	Forno Panela final	2,0	50,8	9,4	1,4	2,8	27,6	10,5
		2,0	3,6	3,5	0,9	9,9	7,0	2,9

5.2 Viscosidade, Temperatura Liquidus e Fração de Escória Líquida

Além das adições, as características físicas das escórias devem influenciar no grau de dessulfuração. Neste sentido, verificaram-se as diferenças entre a viscosidade,

temperatura *liquidus* e fração de líquidos das escórias dos aços classe AA e AS, conforme figura 5.2. Utilizou-se o *Thermo-Calc* como ferramenta de análise.

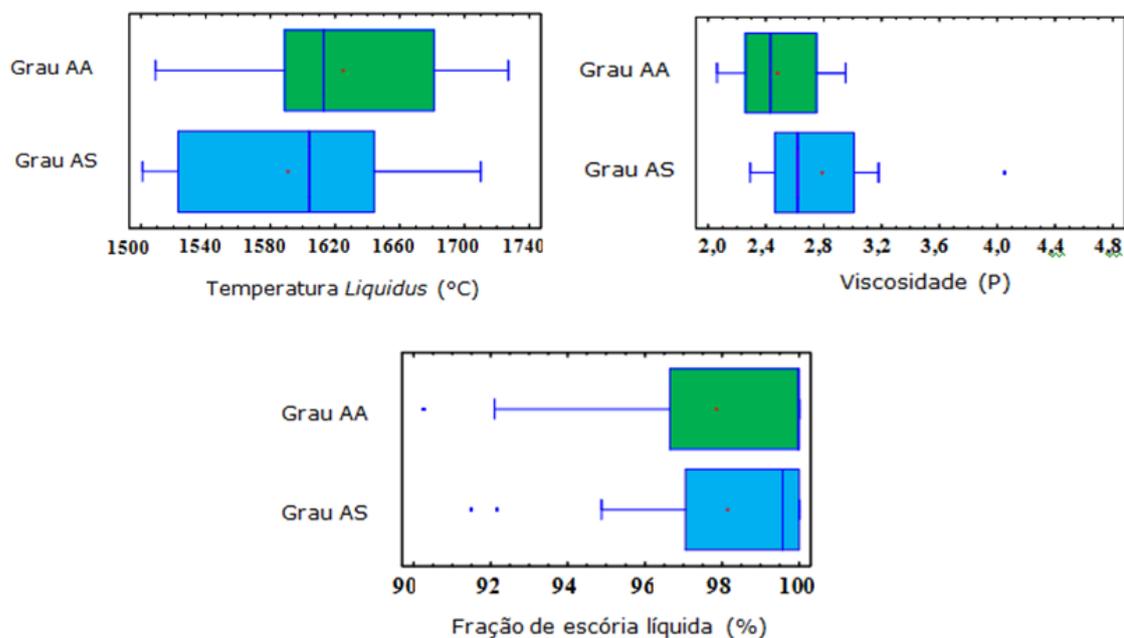


Figura 5.2 - Propriedades físicas das escórias dos aços de classes AA e AS

Não verificou-se diferenças estatísticas entre os grupos para as temperaturas *liquidus*, fração de escória líquida e viscosidade. O que se percebe é apenas uma maior variação destas propriedades para os aços classe AA. De forma complementar foram realizadas simulações via *Thermo-Calc* para avaliar as fases formadas nas escórias de cada grupo, com o objetivo de buscar características que possam ser compatíveis com as diferenças observadas.

Na figura 5.3 são apresentados diagramas de fração de fases da escória em função da temperatura para composições químicas de escórias em seus valores médios para os aços classe AS e AA.

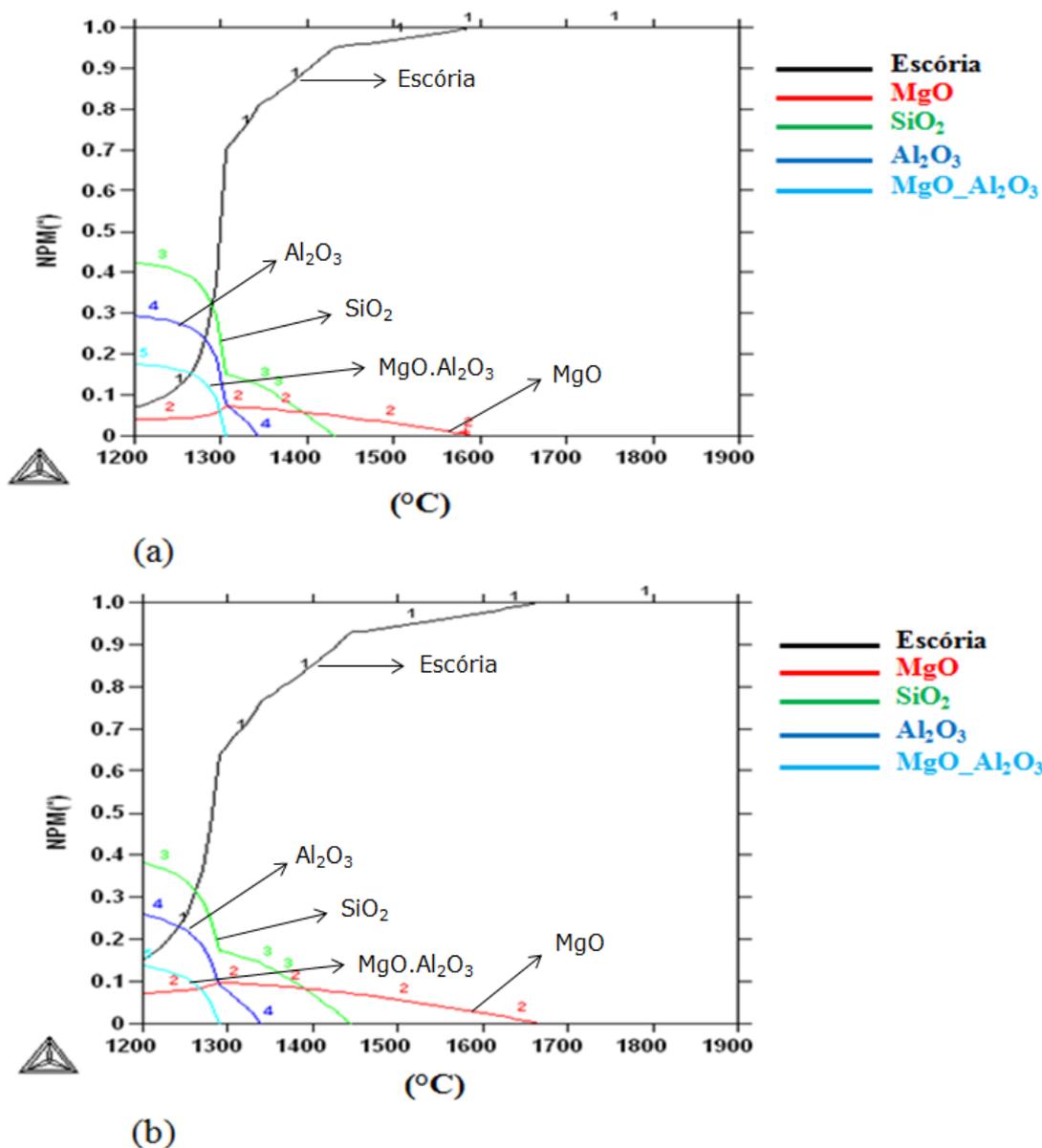
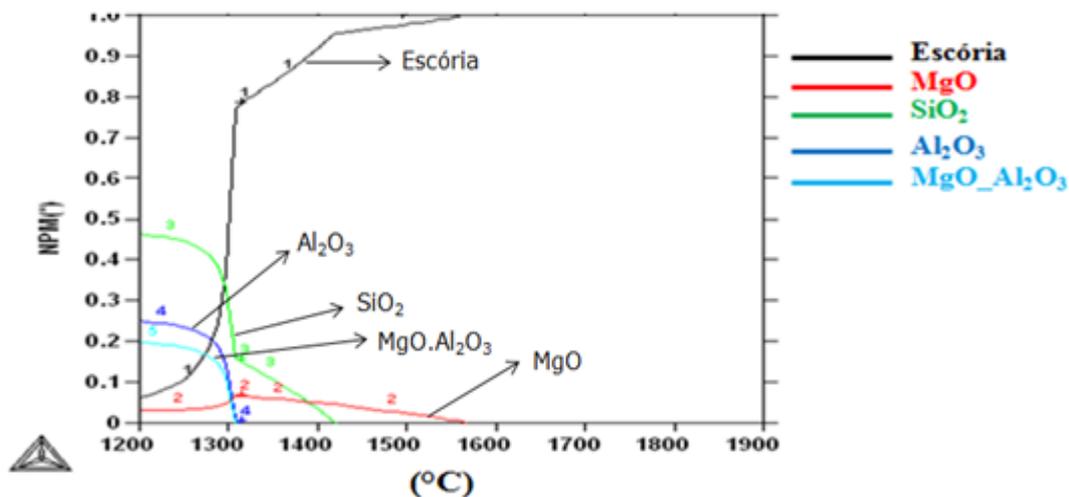


Figura 5.3 - Simulação das fases formadas em aços (a) acalmados ao alumínio e silício; (b) acalmados ao alumínio

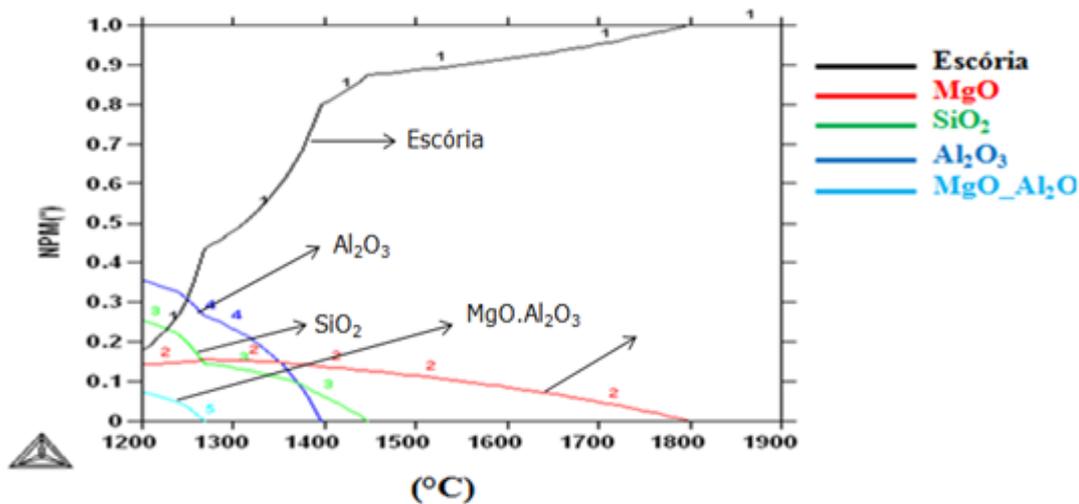
Tomando como base a temperatura de 1600°C, verifica-se que a escória em composição média classe AS é predominantemente líquida enquanto para a composição média classe AA apresenta cerca de 8% de MgO saturado.

Na mesma temperatura, a composição de escória que apresentou maior grau de dessulfuração é também predominantemente líquida, enquanto a que apresentou menor grau apresenta cerca de 11% de MgO, conforme figura 5.4. Do ponto de vista de

composição química, apesar de todas as escórias apresentarem elevados teores de CaO ficou evidente que as escórias não estão em regiões de saturação de CaO.



(a)



(b)

Figura 5.4 - Simulação das fases (a) máximo grau de dessulfuração; (b) mínimo grau de dessulfuração

Neste sentido, após o cálculo do equilíbrio simultâneo utilizando o software ThermoCalc, calculou-se a partição de enxofre (LS) e a capacidade de enxofre (CS) das escórias.

5.3 Partição de enxofre

Os resultados são apresentados na figura 5.5 em relação ao grau de dessulfuração observado.

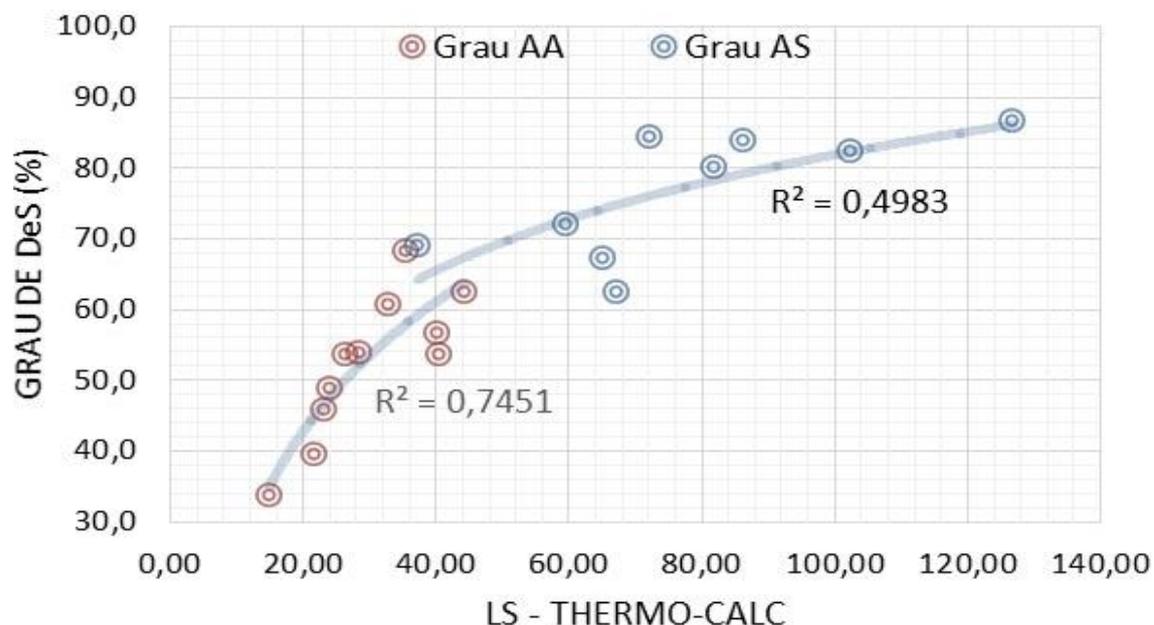


Figura 5.5 – Partição de enxofre (LS) em relação ao grau de dessulfuração dos aços

Os dados mostram que existe certa correlação entre a partição de enxofre e o grau de dessulfuração. Para capacidade de enxofre não fica evidente uma correlação. Os dados mostram também que, mesmo com o incremento da partição de enxofre na escória, não há um incremento da capacidade de dessulfuração significativa a partir de LS da ordem de 70. Ou seja, dependendo da condição, mesmo se ocorra um grande incremento nas condições da escória absorver enxofre não há garantias de que o mesmo ocorrerá com o grau de dessulfuração.

Mesmo assim, a partição de equilíbrio calculada pode não estar sendo alcançada na plenitude, mas aumentar a capacidade de enxofre pode sem sombras dúvidas melhorar a condição de dessulfuração, principalmente para os aços AA que apresentaram menor partição de enxofre na escória.

5.4 Análise do processo de dessulfuração por injeção de gás e injeção de pó

Os dados coletados pelo presente estudo foram comparados com a dessulfuração por injeção de gás através de lança com vazão média de $110 \text{ Nm}^3/\text{h}$, prática essa utilizada anteriormente na Usiminas. A figura 5.6 compara o desempenho de remoção de enxofre em relação ao tempo. Utilizou-se o aço classe AS por apresentar similaridade de composição química. A vazão de argônio para injeção da mistura foi $35 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

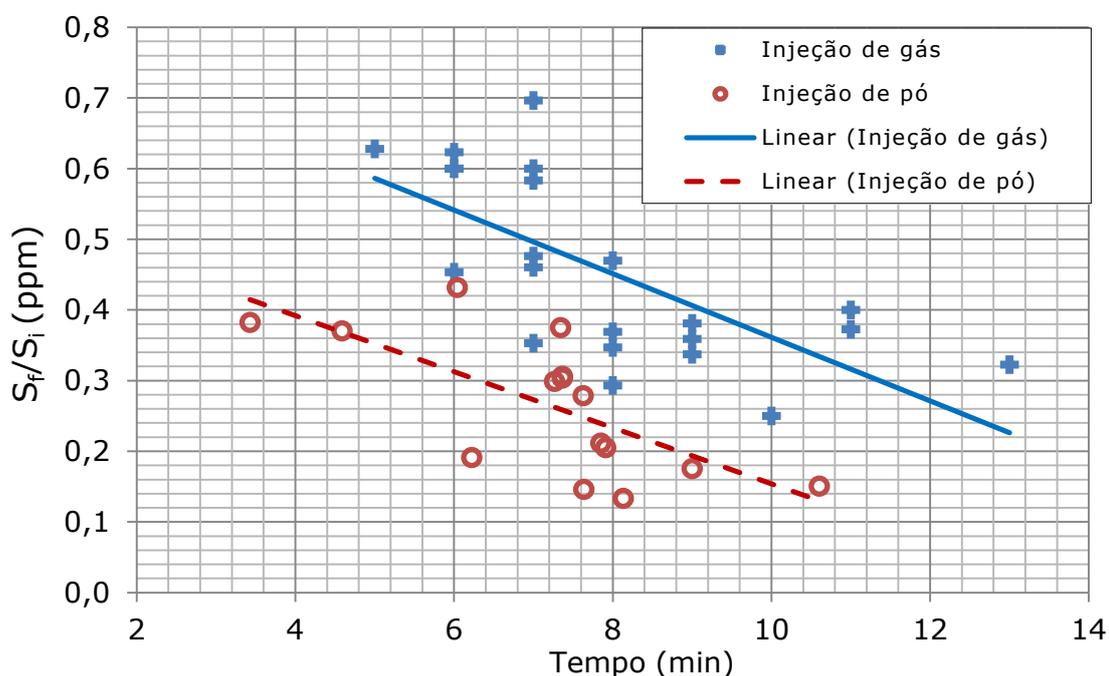


Figura 5.6 - Práticas utilizadas para dessulfuração no forno panela da Usiminas

Foi utilizado o *software Minitab* para realização do teste de hipóteses para comparação das médias. Comparando-se a taxa de dessulfuração, pode-se constatar que a média de remoção de enxofre com injeção de gás foi de $0,45 \pm 0,12$ e para a injeção de pó foi de $0,26 \pm 0,09$. Os dados comparados não possuem similaridade, mostrando uma maior média de remoção para injeção de mistura micropulverizada. A figura 5,7 apresenta o relatório estatístico obtido pelo *software Minitab*.

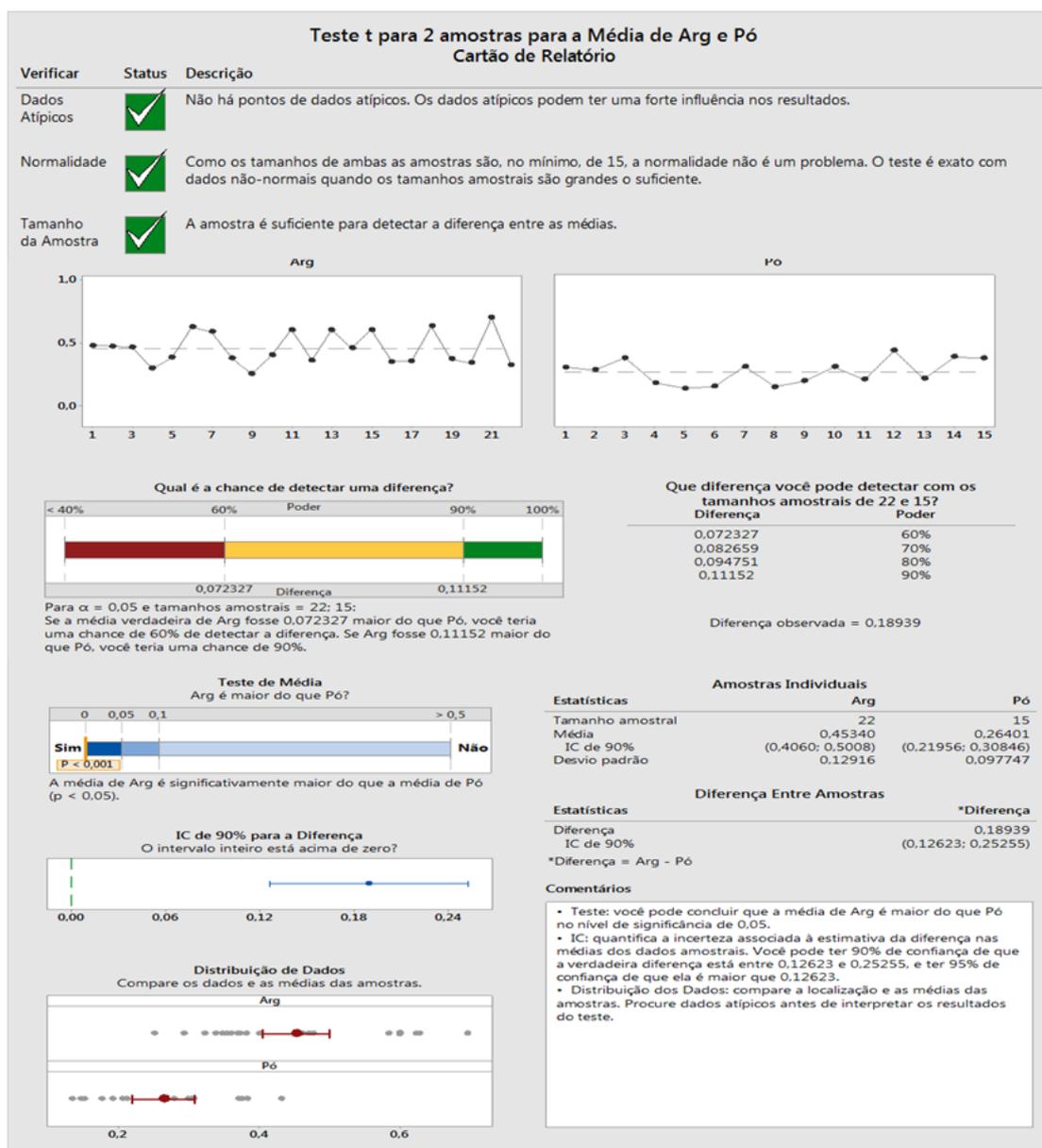


Figura 5.7 - Teste t comparativo da prática de dessulfuração com borbulhamento de argônio (lança) e injeção de pó

5.5 Dessulfuração utilizando injeção de mistura micropulverizada em aços classe AA e AS

Na Figura 5.8, observa-se o grau de dessulfuração obtidos para ambas as classes de aço testadas. Entretanto, aços classe AS tiveram enxofre inicial médio de 58 ppm e alcançaram 14 ppm ao final de 8 minutos de dessulfuração. Os aços AA iniciaram com 75 ppm e finalizaram com 35 ppm. Os aços classe AS alcançaram um grau de dessulfuração de 76% e os aços AA de 54%. Foram realizadas 15 corridas para cada

tipo de aço estudado, totalizando 30 testes. A figura 5.9 apresenta o relatório estatístico obtido pelo *software Minitab*.

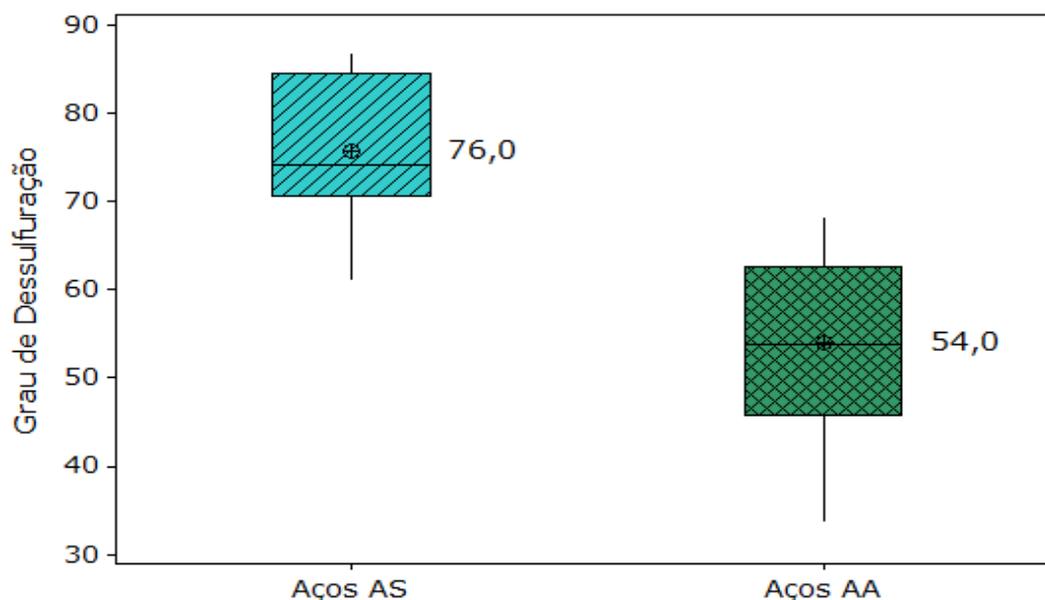


Figura 5.8 - Grau de dessulfuração dos aços classes AA e AS

Xu, J. et al. (2016) estudaram aços contendo vários teores de silício em sua composição e sua influência na dessulfuração do aço durante o processo de vazamento. De acordo com o estudo, $\text{Si} > 0,16\%$ obtiveram teor de $\text{FeO} + \text{MnO} \leq 1,5\%$ e aços contendo $\text{Si} < 0,05\%$ obtiveram teores de $\text{FeO} + \text{MnO}$ superiores a 3%. Eles concluíram que a atividade de oxigênio na interface metal/escória está relacionada ao teor de $\text{FeO} + \text{MnO}$ na escória e o silício contribui positivamente para redução destes óxidos instáveis.

Szekely, Carlsson e Helle (1988) estudaram as distribuições de enxofre a partir de amostras colhidas no final de tratamento após vigorosa agitação de argônio e injeção de pó para comparação da eficiência. Para valores de distribuição de enxofre bem elevados, escórias ricas em cal e bem reduzidas são necessárias. Fazendo uma analogia com os dados obtidos por estes autores, se os aços (AA) tivessem o teor médio de $\text{FeO} + \text{MnO}$ de 1,7% similar ao valor obtidos nos aços (AS), a taxa de dessulfuração passaria de 38% para 57%.

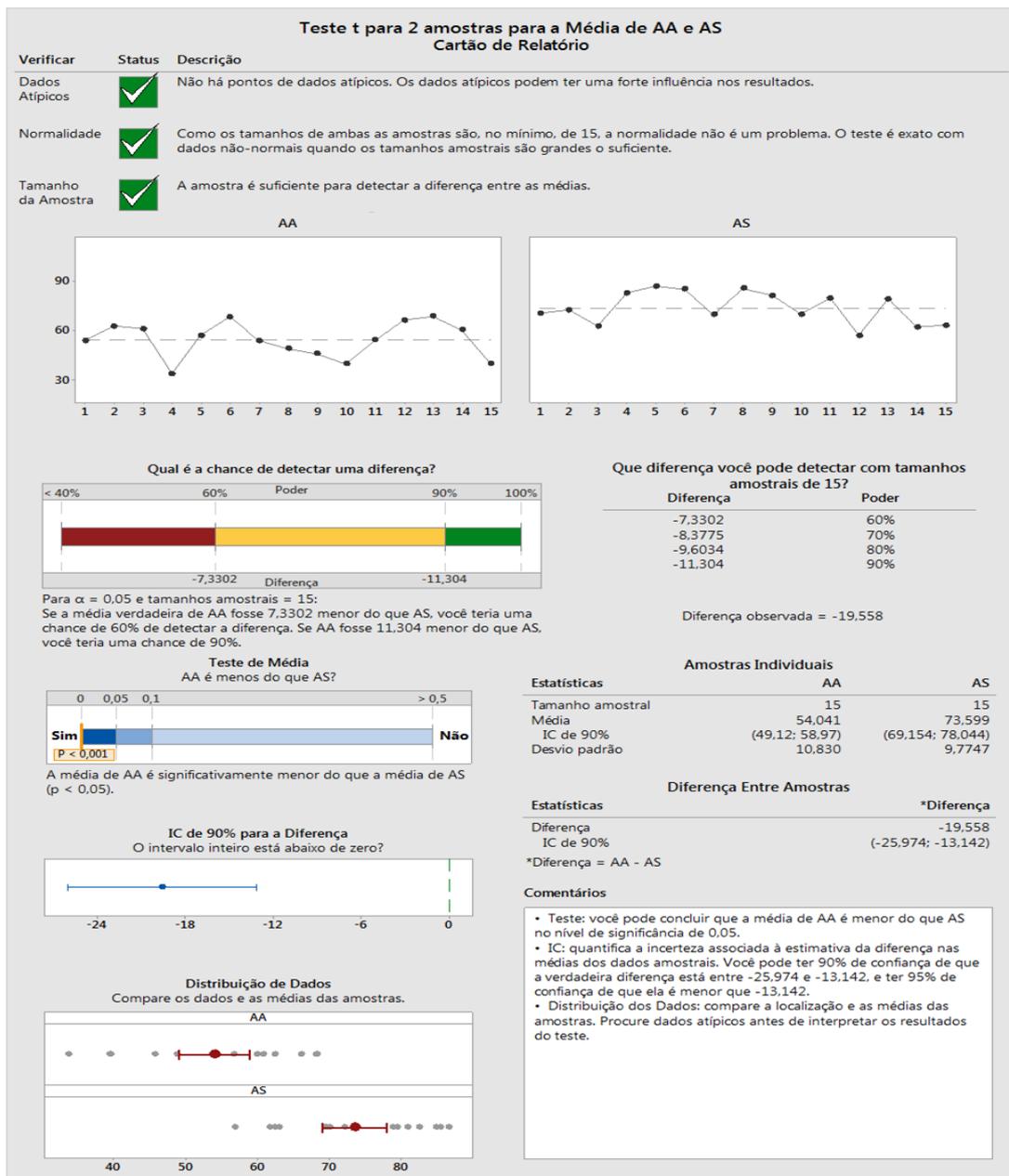


Figura 5.9 - Teste t comparativo de dessulfuração para as classes de aço AA e AS. Aplicando uma regressão múltipla, correlacionado as variáveis de enxofre inicial e tempo de injeção da mistura, foi possível determinar o teor de enxofre final. Conforme equações 5.1 e 5.2.

$$S_f \text{ AS} = S_i \cdot 0,5220 + t(-5,5445) + 25,7492 \quad (5.1)$$

$$S_f \text{ AA} = S_i \cdot 0,3301 + t(-3,4820) + 36,1035 \quad (5.2)$$

Onde,

S_i = Teor de enxofre inicial (ppm)

S_f = Teor de enxofre final (ppm)

t = Tempo de injeção (min)

AS = Aços acalmado ao alumínio e silício

AA = Aços acalmado ao alumínio

A figura 5.10 apresenta os pontos experimentais médios em comparação as regressões das equações 5.1 e 5.2 onde se verifica uma excelente aproximação.

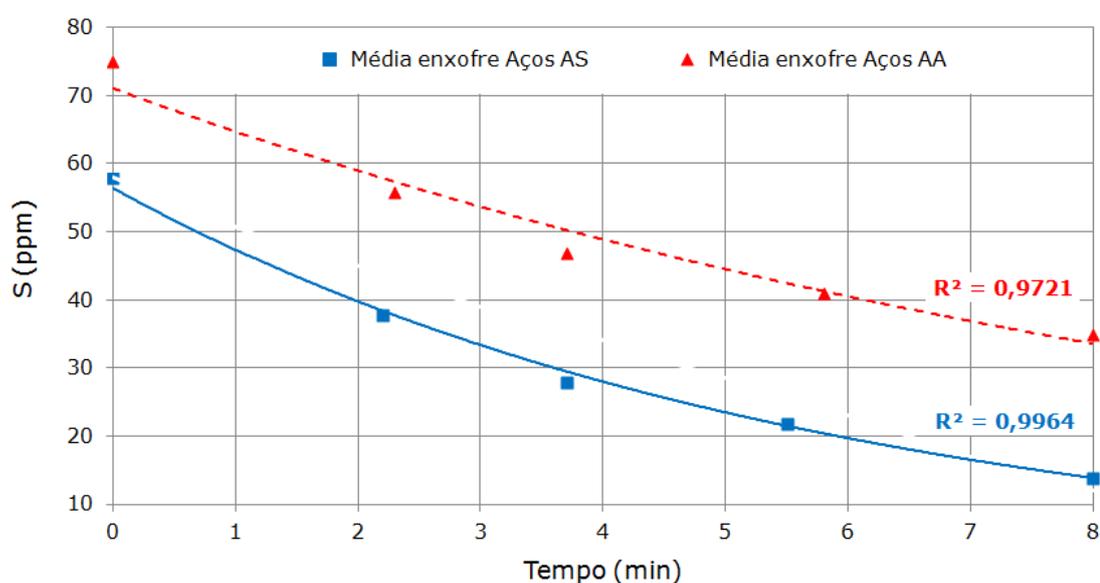


Figura 5.10 - Comportamento do enxofre ao longo do tempo de injeção da mistura

Vale ressaltar a importância destas equações no processo de dessulfuração, pois a partir delas é possível estimar o tempo de tratamento no forno panela em função do teor de enxofre obtido após o vazamento do aço no LD. Tais equações encontram-se inseridas no modelo online após serem devidamente validadas.

A partir do peso da mistura injetada ao longo do tempo, do teor de enxofre inicial e teor de enxofre instantâneo, foi possível equacionar o peso da mistura necessário para obter o teor de enxofre objetivado. Dessa forma, realizou-se uma análise estatística, na qual obteve-se duas equações de regressão linear múltipla. Pode-se ver que os coeficientes de correlação são excelentes, conforme equações 5.3 e 5.4:

$$PM_{AS} = S_i 63,26 + S_f - 73,1 + 134,21 \quad r = 0,91 \quad (5.3)$$

$$PM_{AA} = S_i 76,51 + S_f - 89,41 + 179,29 \quad r = 0,90 \quad (5.4)$$

Onde,

PM_{AS} = Peso mistura aços AS (kg)

PM_{AA} = Peso mistura aços AA (kg)

S_i = Teor de enxofre inicial (ppm)

S_f = Teor de enxofre final (ppm)

5.6 Validações das equações obtidas

As equações 5.3 e 5.4 foram obtidas nos 15 experimentos individuais de cada classe de aço testada. À partir daí, realizou-se 31 experimentos adicionais aplicando as equações para cálculo da mistura em (aços AA) e 45 experimentos (aços AS). Vale ressaltar a assertividade das equações preditivas para cálculo da mistura micropulverizada conforme mostrado na tabela 5.2. São mostrados os teores de enxofre inicial, final e objetivado. Os teores de enxofre estimados foram obtidos pelas equações 5.1 e 5.2. Pode-se ver que as equações satisfazem as condições reais do processo, pois os valores finais e estimados estão muito próximos.

Tabela V.2 - Resultados obtidos após validação das equações preditivas

Classes	Nº Testes	[S] (ppm)				Tempo (min)
		Inicial	Objetivado	Estimado	Obtido	
AS	28	68	< 24	21	18	7,2
	4	67	< 34	22	26	6,9
	6	77	< 44	28	37	6,9
	7	90	< 64	33	38	7,2
AA	7	71	< 34	31	33	8,1
	12	80	< 44	40	36	6,5
	12	84	< 64	47	50	4,7

Com base na curva obtida por Costa (2012), em modelo matemático de desulfuração de aço em panela por meio de borbulhamento de argônio via plugue poroso, realizou-se uma comparação com os dados obtidos por meio de injeção de mistura micropulverizada nos aços AS (pontos em vermelho). Na figura 5.11 é possível identificar a maior eficiência da injeção do processo adotado pela Usiminas, permitindo reduzir o teor de enxofre de 60 para 14 ppm em apenas 8 minutos.

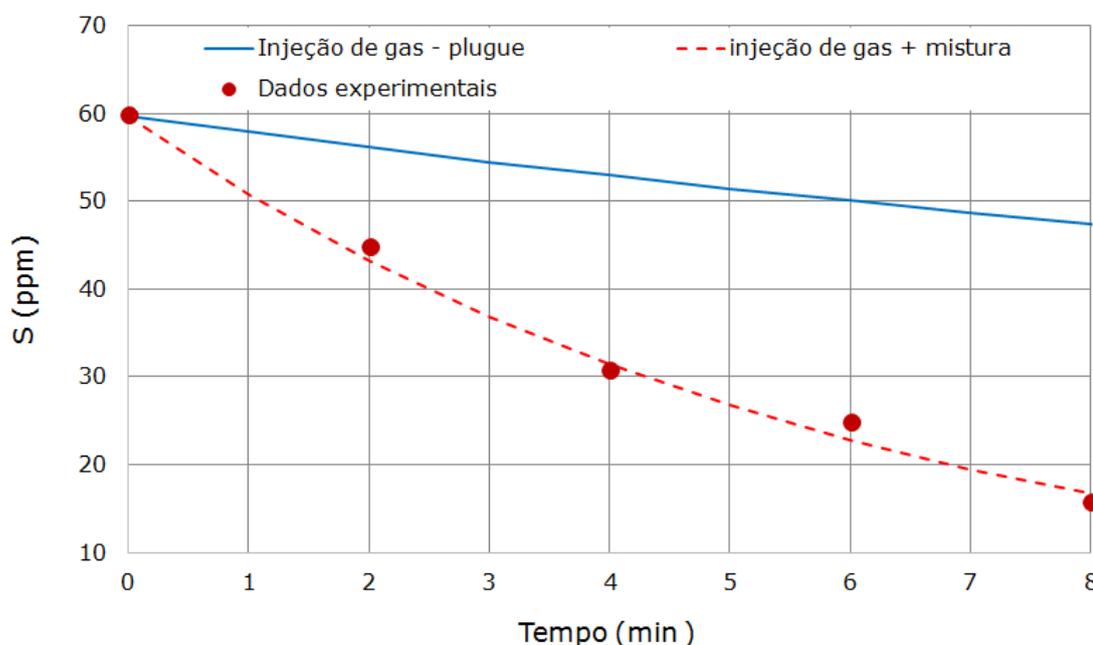


Figura 5.11 - Evolução do teor de enxofre durante a dessulfuração

Uma vez que o coeficiente de transferência de massa depende da temperatura, o aumento da dessulfuração pode ser explicado pelo aumento da área superficial. Dessa

forma, para ajustar o modelo matemático de Costa (2012) aos dados industriais obtidos, necessitou-se que a área superficial fosse aumentada em 70 vezes. A partir do referido ajuste pode-se ainda inferir pela figura 5.11 que 78% da dessulfuração ocorre no trajeto e 22% ocorre na interface metal-escória.

A otimização do processo de injeção de mistura pulverizada no forno panela permitiu ganhos muito significativos. É importante lembrar que a adição de mistura em excesso pode provocar maior perda térmica, maior consumo de desoxidante e maior consumo de eletrodo, em virtude do tempo necessário de aquecimento para repor a perda térmica, e conseqüentemente maior consumo de energia elétrica. Todos os parâmetros acima encontram-se ajustados no processo.

5.7 Principais benefícios alcançados com a injeção otimizada de mistura micropulverizada

A otimização do processo resultou na redução de 1,1 kg/t de mistura conforme mostrado na (figura 5.12). Utilizou-se o *software Minitab* para realização do teste de hipóteses e comparação das médias. Pode-se afirmar com 95% de confiança que a média de rotina é maior que a média obtida após otimização.

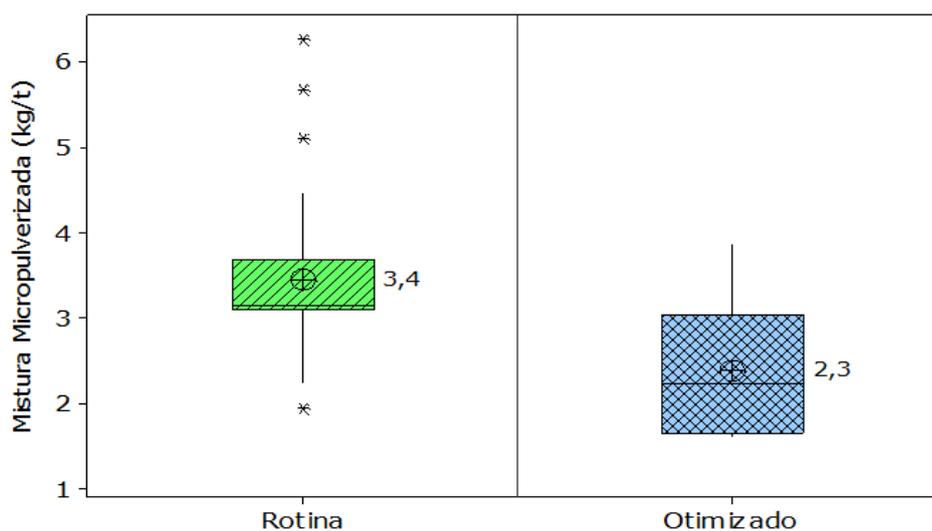


Figura 5.12 - Consumo específico de mistura antes e após otimização do processo

Verifica-se na figura 5.13 uma redução média de 2 minutos no tempo de injeção. A partir daí, foi possível mensurar outros ganhos com alumínio, eletrodos e energia elétrica.

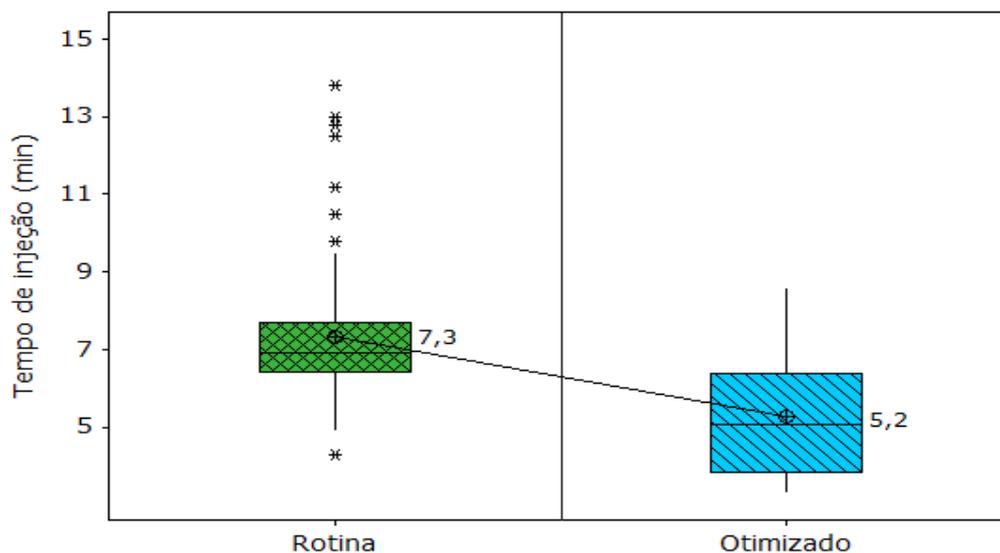


Figura 5.13 - Tempo de injeção de mistura antes e após otimização

Consome-se em média 31,4 kWh/t no forno panela da Aciaria 2 da Usiminas. Com um tempo médio de aquecimento de 19 minutos, estima-se uma redução de 3,3 kWh/t após otimização para cálculo da mistura.

Para mensurar o ganho com eletrodo, utilizou-se o consumo específico de 0,28 kg/t. Utilizando a mesma referência do tempo médio de aquecimento, estima-se redução de 0,034 kg/t de eletrodo.

Analisando os resultados da figura 5.14, constata-se que a taxa de dessulfuração é aumentada quando é consumido mais alumínio. Isso porque a atividade do oxigênio é reduzida de forma mais acentuada. À medida que as reações vão acontecendo, o potencial de oxigênio no banho vai aumentando e, por esse motivo, a adição de um desoxidante se torna necessária para que a dessulfuração aconteça novamente.

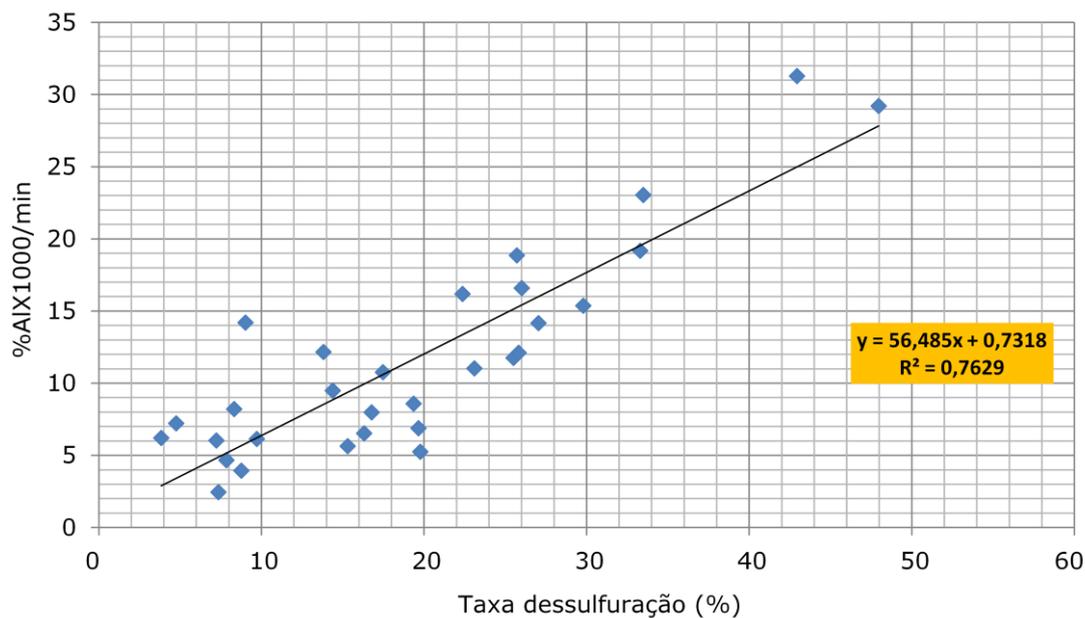


Figura 5.14 - Consumo de alumínio em função da taxa de dessulfuração

Nota-se na figura 5.14 que o consumo de alumínio durante a dessulfuração do aço é diretamente proporcional à taxa de dessulfuração. Entretanto, houve uma redução média de 2 minutos no tempo de dessulfuração, como isso, alcançou-se uma redução significativa de alumínio metálico.

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento da equação matemática para a determinação do peso da mistura na qual correlacionou-se as variáveis teor de enxofre inicial, teor de enxofre objetivado e mistura adicionada, levou a uma otimização do processo, contribuindo para a redução do tempo de dessulfuração do aço. Vale ressaltar a importância destas equações no processo de dessulfuração, pois a partir delas é possível estimar o tempo de tratamento no forno panela em função do enxofre obtido após o vazamento do aço no convertedor.

A dessulfuração no processo de injeção pulverizada ocorre no trajeto da mistura e na interface escória metal, sendo 78% na primeira e 22% na segunda.

A otimização do processo resultou na redução de 1,1 kg/t de mistura micropulverizada, 0,22 kg/t alumínio, 3,4 kWh/t de energia, 0,034 kg/t de eletrodo e 2 minutos de tratamento, otimizando a produção de aços com baixos teores de enxofre, permitindo a assertividade do resultado de enxofre na produção de aços cuja especificação pode variar de 10 a 60 ppm de enxofre. Portanto, em função dos resultados obtidos, optou-se por inserir estas equações na estação de cálculo do forno panela da Aciaria 2 da Usiminas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a eficiência de globulização de inclusões dos processos utilizados.

Avaliar o desgaste de refratário para a prática de injeção de mistura micropulverizada.

Desenvolver modelo fluidodinâmico para injeção de mistura micropulverizada em aços tratados no forno panela.

Estudo da taxa de remoção de enxofre nos aços para taxa de injeção de mistura acima de 80 kg/min.

.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMINORROAYA, S. et al (2004). Recycling of ladle furnace slags. 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (SCANMET II) (pp. 379-384). Sweden: MEFOS.

ANDERSON, M.; JONSSON, P.; HALLBERG, M. Optimisation of Ladle slag Composition by application of a sulphide capacity Model; Iron and steel making February 2000.

ASTH, H. G. Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. 124p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

BARRIOS, S.R. et alii. Considerações metalúrgicas a respeito da utilização de escórias sintéticas em forno panela. In: XXVI Seminário sobre fusão, refino e solidificação dos aços: aciaria, refratários, fornos elétricos, ferro-liga e fundição, 1994, Salvador. p. 287-304.

CAMPOS, A.A. Desenvolvimento de escória sintética sinterizada para produção de aços elétricos de grão orientado GO. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 85p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CAMPOS, V. F. Curso de tecnologia de fabricação do aço líquido; Fundamentos – Volume 1. UFMG, Belo Horizonte, 1980.

CARDOSO, A.C.P.F et al. Estudo da Técnica Post-stirring e Mecanismos Envolvidos. In: Tecnologia Metalurgia Materiais Mineração., São Paulo, v. 9, n. 1, p. 16-21, jan.-mar. 2012

COLETI, J.L. Utilização de resíduo de mármore e de óxido de boro em escórias sintéticas dessulfurantes para aços. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

COSTA, L.T. Simulação fluidodinâmica computacional para estudo do tratamento de dessulfuração do aço. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012. 88p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

COSTA, S. L. S. Análise Crítica de Critérios para Transposição de Resultados de Laboratório para a Escala Industrial em Tratamentos de Metal Líquido, Tese de Doutorado, EEUFMG, 1996.

COSTA, S. L. S. et al. Dessulfuração de gusa em panela via injeção de CaO-Mg na aciaria 2 da. XXX Seminário Sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM; Belo Horizonte, MG, maio de 1999.

COSTA, S.L.S.; VIANNA, J.F.; BARROS, H.N.O. Entrada em operação da planta de dessulfuração em aço na aciaria 2 da Usiminas. Simpósio Técnico Coaço-Coref-Cofor, Rio de Janeiro, 1989.

FINARDI, J., Revisão dos Processos e dos Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 19-90

FRUEHAN, R.J. Desulfurization of liquid steel containing aluminum or silicon with lime. Metallurgical transactions B, v.9, p.287-292, 1978.

FRUEHAN, R.J. The Making and treating of steel – Steel making and refining. Pittsburgh: AISE Steel Foundation. 1998. 761 p.

GAYE, H.; GATELLIER, C.; NADIF, RIBOUD, P.; SALEIL, J.; FARAL, M. Réaction métal-laitier et contrôle de la composition des inclusions résiduelles em métallurgie secondaire. In: Clean Steel, 3th, 1986, Balatonfured, Hungria.

GHOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and applications. Indian Institute of Technology, 2001, 308p.

GRILLO, F.F. Estudo da substituição da fluorita por alumina e de cal por resíduo de mármore em escórias sintéticas dessulfurantes. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

HARA, Y. et al. Effect of CaO-CaF₂ Powder Injection on Steel Desulfurization in Ladle. *Tetsu-to-Hagané*, v. 74, n. 5, p. 823-830, 1988.

HOLAPPA, L.E.K. Review of ladle metallurgy; *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1980, pag. 261.

ISAEV, G.A et al. Treatment of engineering steel in ladle with powder mixtures. *Moscow Evening Institute of Metallurgy*, vol. 16, 1986.

JIN, Y.; BI, X.G.; YU, S.R. Kinetic model for powder injection desulfurization. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* Vol. 19 No. 4 pp.258-264 Aug. 2006.

KESKINKILIÇ, E. Examination of desulfurization behavior of ladle furnace slags of a low sulfur steel. *Middle East Technical University – METU*, 2007. 161p. (Degree of Doctor Metallurgical and Materials Engineering).

KIRMSE, O. J. Estudo do comportamento metalúrgico do reator Kambara através de modelagem física. *Escola de Minas*, 2006. 119p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. In. *Making Shaping and Treating of Steel: Ladle refining and vacuum degassing*, Cap. 11. p:661-713. Pittsburg, PA. The AISE steel foundation, 1998.

KOR, G.J.W.; GLAWS, P.C. In. *Making Shaping and Treating of Steel: Ladle refining and vacuum degassing*, cap.11, p.661-713, Pittsburg, PA. the AISE steel foundation, 1998.

KORIA, S.C. and DUTTA, R: Study of the effect of some process parameters on powder injection refining by a mathematical model, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 29, n°6 (2000) 259-270.

LANGHAMMAR, H.; ABRATIS, H.; PATEL, D. SCANINJECT I: Conference Proceedings, Paper D13, Lulea, Sweden, 1977.

LEHNER, T.; SCANINJECT I: International Conference on Injection Metallurgy, Paper 2, Lulea, Sweden, 1977.

LEMOS, L.R. et al. Aumento da eficiências de dessulfuração do gusa líquido em um reator kanbara. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 31-36, jan.-mar. 2011.

LOBATO, M.C.C. Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria siderúrgica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014, 143p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MANSUR, F.M., Relatório de pesquisa de Iniciação Científica, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto, 2008, pG. 4-14.

MAYOWA. S.F: Improvement of the Desulphurisation Process by Slag Composition Control in the Ladle Furnace. Luleå University of Technology, 2009, 96p. Master Thesis in Minerals and Metallurgical Engineering.

MILLS, K.C "Structure of Liquid Slags," in V. D. Eisenhuttenleute (ed.), *Slag Atlas*, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1995, pp.2-19.

MILLS, K., Viscosities of molten slags. In: *Slag Atlas*. Düsseldorf, 1995. 2nd edition 2008.

NOLASCO, P.J.S; et al. Fundamentos de fabricação de escória sintética utilizada no tratamento de aço no forno panela. Seminário de fusão, refino e solidificação dos metais, 31, 2000, Vitória. São Paulo. 2000. p.491-591.

OBERG, K.E.; WEISS, F.J. SCANINJECT II: Conference Proceedings, Paper 34, Lulea, Sweden, 1980.

OETERS, F. *Metallurgy of steelmaking*. 2^a ed. Berlin. Editora Druckzentrum Sutter e Partner. Essen. 1994. 512p.

OHYA, T.; Kodama, F.; Matsunaga, H.; Motoyoshi, M.; Higashigushi, M.; Dessulfuration of Hot Metal with Burnt Lime , Steelmaking Proceeding, vol 60, 1977, pg 345.

PATIL, S.; SATISH, D.; PERANANDHANATHAN, M.; MAZUMDAR, D., Mixing Models for Slag Covered, Argon Stirred Ladles. ISIJ Internacional 2010, V.50 No.8, p1117 – 1124.

PRETORIUS, E. Slags and the relationship with the refractory life and steel production. Santos: LWB Refractories, 2002. 121p

RIBEIRO, D.B. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Refino secundário dos aços. Cursos ABM, São Paulo, p. 168 – 201, 2013.

RIZZO, E.M.S.; Introdução aos Processos de Refino Secundário dos Aços, ABM, São Paulo, 2006.

SAMPAIO, P.T. Modelagem térmica de um forno panela utilizando redes neurais artificiais. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 90p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Elétrica).

SESHADRI, V. et al. A kinetic model applied to the molten pig iron desulfurization by injection of lime based powders. ISIJ International, Vol. 37,1997, No. 1, pp. 21-30.

SHAH, M; ROT, S. Study of LF slag composition and its correlation with the desulphurisation and cleanliness aspect of liquid steel. International Journal of Engineering Research and Applications, India, 2013, p. 537-542.

SIDORENKO, M. F. Powder injection intensifies the process and raises metal quality. SCANINJECT II 2nd International conference on injection metallurgy, Lulea, Sweden, June 12-13 , 1980 pp3.01-3.18

SIGILIANO, D.M. Estudo e desenvolvimento de um novo insumo para fabricação de escórias sintéticas briquetadas dessulfurantes para produção de aço de alta pureza. Ouro

Preto: Rede Temática de Engenharia de Materiais, 2013. 90p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

SILVA, A.L.V.C. Termodinâmica aplicada a aciaria. UFF (Universidade Federal Fluminense), 1998.

SZEKELY, J; CARLSSON, G; HELLE, L. Ladle Metallurgy. Materials Research and Engineering, New York, 1988, 166p

TAKANO, C., Termodinâmica de Cinética no Processo de Dessulfuração de Ferro e Aço, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 1-18.

TANAKA, S. et al.; Tetsu-to-Hagane (J. Iron Steel Inst. Japan), 1980, 66, S262

TIHTINEN, R.; VAINOLA, R.; SANDHOLM, R. SCANINJECT II: Conference Proceedings, Paper 24, Lulea, Sweden, 1980.

TURKDOGAN, E. T. "Fundamentals of steelmaking" The Institute of Materials, London, 1996.

TURKDOGAN, E.T., Ironmaking and Steelmaking, 15, 1988, p. 311.

WADA, K. et al. Investigation of desulphurization and deoxidation in injection metallurgy. SCANINJECT II 2nd International conference on injection metallurgy, Lulea, Sweden, June 12-13, 1980 pp.21.01-21.

WEI, J.H.; ZHU, S.J. & YU, N.W. (2000) Kinetic model of desulphurisation by powder injection and blowing in RH refining of molten steel, Ironmaking & Steelmaking, 27:2, 129-137

WEI, J.H.; ZHU, S.J.; YU, N.W. (2000) Kinetic model of desulphurisation by powder injection and blowing in RH refining of molten steel, Ironmaking & Steelmaking, 27:2, 129-137.

XU, J. et al. Influence of Silicon on Desulfurization of Al-Killed Steel by CaO–Al₂O₃ Slag Contained FeO and MnO. Steel Research int. 87 (2016) No. 9999.

ZHAO, L.H.et al. Experimental study on sulfur removal from ladle furnace refining slag in hot state by blowing air. *International Journal of Minerals*. 2016, 23: 33–39.

ZHU, C. et al. A Mathematical Model of Desulphurization Kinetics for Ultra-low-sulfur Steels Refining by Powder Injection during RH Processing. *ISIJ International*, Vol. 56 (2016), No. 8, pp. 1