

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA
COMPUTACIONAL PARA ESTUDO DO TRATAMENTO
DE DESSULFURAÇÃO DO AÇO

Autor: Lucas Teixeira Costa

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte, Fevereiro de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Lucas Teixeira Costa

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL PARA ESTUDO
DO TRATAMENTO DE DESSULFURAÇÃO DO AÇO

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

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte, Minas Gerais

Dedico este trabalho a minha amada esposa Lidiene.
Seu carinho, incentivo e paciência foram fundamentais.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos que contribuíram a elaboração deste trabalho e de uma forma especial a:

Deus, pela vida e pelos planos que tem para mim.

Professor Roberto Parreiras Tavares, pela brilhante orientação. Pelas sugestões apresentadas e colaboração na elaboração do relatório. Sua amizade sincera tornou o trabalho mais fácil.

Meu pai, Dr. Sérgio Luiz de Souza Costa pelas discussões, sugestões e colaborações diversas ao longo de todo trabalho.

Dr. Ronaldo Santos Sampaio pelo incentivo, apoio para execução do trabalho e pela atenção demonstrada.

Eng^o Hudson Asth, MSc, pelo grande apoio na validação do modelo.

Eng^o Adão Adelson Campos, MSc, pelo incentivo e apoio prático à realização do trabalho.

Eng^o André Afonso Nascimento pelas discussões e sugestões apresentadas que muito contribuíram para o modelamento matemático do processo.

Ao doutorando Leonardo Neves, meu companheiro de sala, pela amizade e incentivo.

Aos amigos do LASIP pelo companheirismo demonstrado durante a realização deste trabalho, especialmente ao aluno Bernardo M. Braga a quem devo muito pelas discussões e sugestões apresentadas.

Ao departamento e secretaria do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas pelo apoio e disponibilização de recursos que permitiram o desenvolvimento do trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Termodinâmica da Dessulfuração do Aço	4
3.1.1 Desoxidação do aço	4
3.1.2 Condições da escória e metal no final do refino primário	7
3.1.3 Tratamentos de dessulfuração do aço	9
3.1.3.1 Dessulfuração do aço na interface escória-metal.....	9
3.2 Cinética da Dessulfuração do Aço	17
3.2.1 Descrição da interação gás-metal-escória	17
3.2.2 Mecanismo da dessulfuração do aço.....	19
3.2.3 Coeficiente global de transferência de massa.....	20
3.3 Modelamento Matemático do Tratamento de Dessulfuração do Aço.....	23
3.3.1 CFD – Fluidodinâmica computacional.....	23
3.3.2 Modelamento multifásico	25
3.3.3 Abordagens Lagrangeana e Euleriana para escoamento multifásico	26
3.3.4 Termodinâmica Computacional.....	26
4. METODOLOGIA.....	28
4.1 Modelamento Fluidodinâmico	28
4.1.1 Domínio computacional	28
4.1.2 Formulação matemática	30
4.1.3 Estado estacionário	33
4.1.4 Estado Transiente.....	33
4.1.5 Hipóteses e considerações.....	33

4.1.6 Condições de contorno	35
4.1.7 Estudos de independência de malha	36
4.2 Transferências de enxofre do metal para a escória	39
4.2.1 Determinação da partição de enxofre	40
4.2.2 Área interfacial metal-escória.....	40
4.2.3 Coeficiente de transferência de massa	41
4.2.4 Determinação da velocidade do aço na região interfacial.....	44
4.2.5 Determinação empírica do coeficiente de transferência de massa	45
4.2.5.1 Amostragem	45
4.2.6 Determinação da expressão geral do coeficiente de transferência de massa	47
4.3 Configurações do Modelo	47
4.3.1 Propriedades dos fluidos simulados.....	47
4.3.2 Interação entre os fluidos.....	47
4.3.3 Validação e simulação	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Testes Experimentais.....	50
5.2 Simulações Matemáticas	53
5.2.1 Visão geral da simulação	53
5.2.2 Características da interface escória-metal	55
5.2.3 Coeficiente de transferência de massa	56
5.2.4 Determinação da partição de enxofre	60
5.4.1 Efeito do local de amostragem na evolução de enxofre ao longo do tratamento	64
5.4.2 Efeito da vazão de argônio	66
5.4.3 Efeito da composição química da escória.....	69
5.4.4 Volume de escória	70
5.5 Aplicação do Modelo.....	72

5.6 Comparação da Configuração de Plugue Poroso	74
6. CONCLUSÕES	78
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	82
BIBLIOGRAFIA	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Coeficiente de partição de enxofre do equilíbrio entre metal e escória. Teor de alumínio de 0,03%; sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO (5%) a 1625°C (Gaye et al, 1986).....	11
Figura 3.2 – Capacidade de enxofre para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1550°C (Carlsson, Bramming e Wheeler, 1986).....	12
Figura 3.3 – Influência do fator (%CaO)/{(% Al ₂ O ₃)+ (% SiO ₂)} no teor de saturação em MgO saturada e capacidade de enxofre a 1873 K, (TAKAHASHI, 2002).	14
Figura 3.4 – Evolução de enxofre durante o tratamento de dessulfuração do aço (NURHUDIN et al, 2004)	15
Figura 3.5 – Partição de enxofre de equilíbrio (L _S) e teor de alumínio no aço com atividade de silício 0,2 a 1600 °C.	16
Figura 3.6 – Visão esquemática da trajetória do gás, gerada por modelamento matemático. (LI et al, 2008).....	18
Figura 3.7 – Distribuição de velocidade próxima da interface escória metal gerada pelo modelamento matemático (LI et al, 2008).	18
Figura 3.8 – Coeficiente global de transferência de massa em função da taxa de dissipação de energia para teores de silício inferiores a 0,03% (Carlsson, Bramming e Wheeler, 1986).....	22
Figura 4.1 – Localização dos plugues na panela.....	29
Figura 4.2 – Esquema de uma panela de aço utilizada na dessulfuração.	30
Figura 4.3 – Malha utilizada no modelo matemático.....	37
Figura 4.4 – Comparação das curvas de concentração de traçador nas diferentes malhas utilizadas.....	38
Figura 4.5 – Tempo de mistura gasto em diferentes malhas.....	39
Figura 4.6 - Trajetória de uma partícula, localizada inicialmente na interface escória metal, durante 120s.....	42
Figura 5.1 – Esquema demonstrativo das fases simuladas	54
Figura 5.2 – Perfil de velocidade do aço.....	54
Figura 5.3 – Visão da escória e do aço projetado sobre ela na saída do gás.	55
Figura 5.4 – Região interfacial aço-escória utilizada para cálculo da área interfacial...55	55
Figura 5.5 – Visão horizontal da região interfacial metal-escória.....	55
Figura 5.6 – Visão da camada de escória e da abertura de “olho” na saída do gás.....	56
Figura 5.7 – Histograma da distribuição da velocidade na interface escória-metal.....	57

Figura 5.8 – Evolução do teor de enxofre no aço com o tempo do tratamento 1	58
Figura 5.9 – Valores linearizados da análise de enxofre no aço (tratamento 1)	58
Figura 5.10 – Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Corrida 1).....	62
Figura 5.11 – Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Corrida 2).....	62
Figura 5.12 – Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Corrida 3).....	63
Figura 5.13 – Localização esquemática dos pontos de amostragem.....	64
Figura 5.14 – Evolução do teor de enxofre em diferentes pontos de amostragem	65
Figura 5.15 – Evolução do teor de enxofre em diferentes pontos nos primeiros 5 minutos de tratamento.....	66
Figura 5.16 – Influência da vazão de gás na dessulfuração do aço.....	67
Figura 5.17 – Influencia da vazão de argônio no coeficiente de transferência de massa.	68
Figura 5.18 – Efeito da composição química da escória na dessulfuração do aço.	69
Figura 5.19 - Influência da camada de escória na dessulfuração do aço.....	70
Figura 5.20 – Evolução de enxofre no aço na usina 2	74
Figura 5.21 – Comparação da evolução de enxofre em panela de 1 plugue e 2 plugues.	75
Figura 5.22 – Esquema demonstrativo da dessulfuração do aço.....	76
Figura 5.23 – Perfis de velocidade nas duas configurações simuladas.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Valores de Oxigênio livre medidos, (Kor e Glaws, 1997) e calculados	6
Tabela III.2 - Teores de elementos indesejáveis no final do tratamento LD (BARÃO, 2006).....	8
Tabela III.3 - Faixa de composição química da escória de LD ao final de sopro (CAMPOS, 1980)	8
Tabela III.4 – Comparação entre diferentes procedimentos experimentais para a produção de aços ultra baixo enxofre, (NURHUDIN et al, 2004).	15
<i>Tabela IV.1 – Características dimensionais da panela de aço.</i>	<i>29</i>
Tabela IV.2 - Número de elementos e nós das malhas utilizadas	37
<i>Tabela IV.3 – Composição química da escória sugerida por (Asth, 2011).....</i>	<i>40</i>
Tabela IV.4 – Identificação das amostras a serem colhidas	46
Tabela IV.5 – Propriedades dos materiais simulados (Patil et al 2010 e Mills, K., 2008)	47
Tabela IV.6 – Interação superficial dos fluidos (Patil et al 2010 e Mills, K., 2008)	48
Tabela V.1 - Evolução de enxofre e alumínio com o tempo	51
Tabela V.2 – Análise química dos constituintes da escória no início e final de tratamento.....	52
Tabela V.3 – Ajuste da composição de escória para cálculo de partição de enxofre proposto por Gaye et al (1986).....	52
Tabela V.4 – Condições operacionais para validação.....	53
Tabela V.5 – Medidas da velocidade do aço.....	57
Tabela V.6 – Valores de coeficiente de transferência de massa experimentais.....	59
Tabela V.7 – Expressões de coeficiente de transferência de massa encontradas na literatura consultada.....	60
Tabela V.8 – Composição química em porcentagem de algumas escórias utilizadas. .	61
Tabela V.9 – Coordenadas dos pontos de amostragem do aço.	65
Tabela V.10 – Influência da vazão no tempo de dessulfuração.....	67
Tabela V.11 – Área de “olho” formada durante o tratamento.....	68
Tabela V.12 – Composição química dos principais componentes das escórias utilizadas	69
Tabela V.13 – Relação entre camada de escória e volume de escória	71
Tabela V.14 – Área de “olho” formada durante o tratamento	71
Tabela V.15 – Condições operacionais e configuração da panela da indústria 2.	72

Tabela V.16 – Teores de enxofre inicial e a 5,5 minutos de tratamento.....	73
Tabela V.17 – Composição química dos principais constituintes da escória (%).....	73
Tabela V.18 – Área de “olho” formada durante o tratamento	75

LISTA DE SÍMBOLOS

- A = Área da interface escória-metal, m^2 ;
 $A_{T\alpha\beta}$ = Área da interface entre metal e escória, m^2 .
 $A_{\alpha\beta}$ = Densidade de área interfacial entre as fases alfa e beta, $1/m$;
 α_g = Fração volumétrica do gás.
 $C_{s\text{ aço}}$ = Concentração instantânea de enxofre no aço, kg/m^3 ;
 $C_{s\text{ esc}}$ = Concentração instantânea de enxofre na escória, kg/m^3 ;
 C'_s = Capacidade de enxofre na escória,
 d = Espessura da camada estagnada, m .
 D_s = Difusividade do enxofre na camada estagnada, m^2/s ;
 d_p = Diâmetro da panela na região de interface, m ;
 D = Domínio;
 $\dot{\epsilon}$ = Taxa de dissipação de energia, $Watt/t$;
 f_s = Coeficiente de atividade do enxofre no metal,
 f_o = Coeficiente de atividade henriana do oxigênio.
 g_i = Componente da gravidade na direção i , m/s^2
 h_o = Atividade henriana do oxigênio no metal.
 h = Altura utilizada da panela, m ;
 K_{eq} = Constante de equilíbrio;
 K_S = Constante de equilíbrio modificada.
 k_s = Coeficiente de transferência de massa, m/s ;
 K_g = Coeficiente global de transferência de massa, s^{-1}
 k_s = Coeficiente de transferência de massa, m/s .
 k = Energia cinética turbulenta;
 k_s = Coeficiente de transferência de massa, m/s ;
 L_s = Partição de enxofre.
 L = Comprimento da placa plana, m ;
 L_S = Partição de enxofre,
 L_x = Comprimento da geometria utilizada, m ;
 m_s = Fração de massa do enxofre;
 m_{Fe} = Massa de aço, t .
 μ = Viscosidade, $Pa\ s$;
 Γ_θ = Coeficiente efetivo de difusão;

φ = variável dependente, podendo ser 1 (equação da continuidade) ou u , v , w (equações de conservação de quantidade de movimento), que são as componentes de velocidade nas direções x , y e z , respectivamente;

P_0 = Pressão na superfície do banho, Pa;

P_{Fe} = Pressão ferrostática, Pa;

P_{atm} = Pressão atmosférica, Pa;

ρ = Densidade, kg/m^3 ;

ρ_g = Densidade do gás, kg/m^3 ;

ρ_l = Densidade do líquido, kg/m^3 ;

Re_i = Reynolds na interface metal-escória

Re = Número de Reynolds;

R_s = Taxa de geração de espécie química por unidade de volume.

r_a = Fração de volume na fase alfa

%S = Teor de enxofre na escória

[%S] = Teor de enxofre dissolvido no aço

(%S) = Teor de enxofre

% \underline{S} = Teor de enxofre dissolvido no aço

S_{eq} = % de enxofre no equilíbrio;

S_b = % de enxofre no seio do metal ao longo do tempo de tratamento;

S_θ = Termo fonte.

Sh = Número de Sherwood;

Sc = Número de Schmid.

T = Temperatura, K.

t = tempo;

θ = Variável dependente (u_j , k e ϵ);

u = componente vetorial da velocidade (u , v , w) nas direções x , y ou z , respectivamente;

u_i = Representação dos componentes da velocidade média turbulenta;

u = Velocidade, m/s;

u_∞ = Velocidade fora da região interfacial, m/s;

u_i = Velocidade média do aço na camada limite, m/s;

$u_{aço}$ = Velocidade do aço, m/s;

v_i = Velocidade média do aço na região interfacial, m/s.

V = Volume de metal, m^3 .

\dot{V} = Vazão mássica de gás, kg/s ;

V_g = Vazão de gás, m^3/s .

x_i = Representação das coordenadas cartesianas;

RESUMO

Com a crescente demanda de aços de alta qualidade a partir da década de 80, vários processos de refino secundário do aço foram desenvolvidos para diversas finalidades como: descarburização, remoção de inclusões, estreitamento de faixa de composição química, homogeneização térmica e produção de aços com baixo teor de impurezas.

Os aços ultra-baixo enxofre são utilizados na fabricação de tubos para transporte de petróleo e construção de plataforma marítima, que exigem elevada resistência ao impacto e à formação de trincas lamelares pela interação do hidrogênio com inclusões de sulfeto.

Sabe-se que a eficiência da dessulfuração do aço depende do ajuste dos fatores termodinâmicos e cinéticos que precisam ser tratados simultaneamente para fornecer subsídios teóricos e práticos de maneira a viabilizar a otimização dos diversos parâmetros do processo.

Foi desenvolvido um modelo matemático que permitiu simular o processo de dessulfuração do aço em panela por meio da interação escória-metal e injeção de gás inerte. A partir do modelo, foram obtidas informações importantes para caracterizar o escoamento das fases escória-aço-gás, a velocidade na interface metal-escória, abertura do “olho” na saída do gás e a evolução do teor de enxofre ao longo do tratamento.

No presente trabalho, foi acompanhada a evolução de enxofre durante o tratamento de dessulfuração de aço em três corridas experimentais de dessulfuração em forno panela que foram fundamentais para a determinação do coeficiente de transferência de massa. Tudo isso serviu de base para determinação de uma correlação adimensional aplicável a diferentes condições operacionais.

O modelo foi capaz de prever a variação do teor de enxofre do aço em função do tempo de tratamento e foi validado com base em dados experimentais obtidos em uma planta industrial de dessulfuração de aço. Após validação, o modelo desenvolvido foi utilizado para simular diversos parâmetros de processo como: variação da composição química da escória, volume de escória, configuração de plugue poroso e vazão de

gás.

O modelo foi aplicado a uma segunda planta industrial, com configuração de plugue poroso diferente da primeira, tendo sido capaz de prever corretamente a dessulfuração do aço. Dessa forma, pode-se afirmar que o modelo desenvolvido representa corretamente a dessulfuração do aço independente de seus parâmetros operacionais.

ABSTRACT

With the growing demand for high quality steels since the 80's, several secondary refining processes of steel were developed for various purposes such as decarburization, removal of inclusions, narrowing the range of chemical composition, thermal homogenization and production of steels with low level of impurity.

The ultra-low sulfur steels are used in the manufacture of pipes for transporting oil and construction of offshore platform, which requires high impact strength and resistance to lamellar crack formation by interaction with hydrogen and sulfide inclusions.

It is well known that the efficiency of desulfurization of the steel depends on the setting of the kinetic and thermodynamic factors that must be set simultaneously to provide theoretical and practical ways to enable the optimization of various process parameters.

A model was developed allowing to simulate the process of steel desulfurization in ladle through slag-metal interaction during the injection of inert gas. This model gave important information to characterize the fluid flow condition studied, to define the velocity profiles, the steel stream velocity in the slag-metal interface, the open "eye" in the outlet of the gas and the evolution of sulfur content during the desulphurization treatment.

The evolution of sulfur during treatment in steel desulphurization was accompanied in three experimental treatments that were fundamental for determining the coefficient of mass transfer. Based on this it was determinate a dimensionless correlation applicable to different operational conditions. This parameter was introduced in the mathematical model

The model was able to predict the sulfur content of steel as a function of the treatment time and was validated based on experimental data obtained in an industrial plant of steel desulphurization. After validation, the model was used to simulate various process parameters such as chemical composition of the slag, slag volume, gas flow rate and configuration of porous plug in the ladle.

Finally, the developed model was applied to another industry which adopt a single porous plug in the ladle center. The model was able to correctly predict the steel desulfurization rate. Thus, it can be stated that the developed model correctly represents the steel desulfurization regardless the operating parameters.

1. INTRODUÇÃO

O enxofre está contido nas matérias-primas usadas na fabricação do aço e, portanto, sua presença no fluxo de produção siderúrgica é inevitável. No aço, o enxofre normalmente apresenta-se na forma de inclusões de sulfeto que afetam propriedades como ductilidade, tenacidade e resistência à fadiga.

A necessidade da obtenção de teores de enxofre cada vez menores visando à produção de aços, com requisitos de qualidade cada vez mais rigorosos, levou ao desenvolvimento de técnicas de dessulfuração do aço na panela dentre outros processos.

Deve ser ressaltado que em grande parcela da produção de aço que utiliza o gusa líquido produzidos em altos-fornos a coque como matéria-prima, é interessante, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico, dessulfurá-lo. Entretanto, para alcançar os baixos teores de enxofre normalmente exigidos, um tratamento posterior do aço na panela faz-se necessário.

A dessulfuração do aço ocorre pela reação do enxofre com escórias sintéticas (mistura de óxidos previamente preparada para a dessulfuração do aço) com elevada capacidade de enxofre, baixa atividade de alumina, ausência de óxidos instáveis como FeO e MnO e baixa temperatura líquidas.

A dessulfuração do aço na panela utiliza escória a base de CaO com presença de outros óxidos como Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , além de Al^0 e CaF_2 caso necessário. A composição ideal da escória para dessulfuração apresenta divergência.

A agitação efetiva do banho é um parâmetro muito importante para a dessulfuração do aço podendo ser obtida pelo jato durante o vazamento do forno de refino primário para a panela, por injeção de gás inerte, injeção de agente dessulfurante em pó em corrente de gás inerte, agitação eletromagnética ou sob vácuo. A eficiência de cada procedimento irá depender das condições do banho, da escória e da energia de agitação. De um modo geral, pode-se dizer que a eficiência do processo de dessulfuração do aço depende fortemente de fatores termodinâmicos e fatores cinéticos.

Somente a redução do teor de enxofre ainda não é suficiente para garantir os níveis de qualidade desejados, sendo necessário um trabalho adicional para controle das inclusões não metálicas no aço.

Para propor ajustes nos parâmetros termodinâmicos e cinéticos, pode-se fazer experimentos em modelos a frio ou diretamente nas industriais. No entanto, a utilização de simulação computacional gera grande quantidade de informações, promovendo redução de custo e do tempo se comparados à realização de experimentos reais.

No presente trabalho, os aspectos cinéticos da dessulfuração foram estudados pelo software ANSYS CFX, ferramenta computacional para estudo dos fenômenos de fluidodinâmica. Fatores termodinâmicos referentes à dessulfuração foram agregados ao software em busca de uma abordagem robusta do processo de refino secundário do aço.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático que permitiu simular o processo de dessulfuração do aço em panela, através do uso de escória e injeção de gás inerte. O modelo foi utilizado para realizar previsões do teor de enxofre do aço em função do tempo de tratamento e posição no interior da panela.

O estudo sobre a dessulfuração do aço foi desenvolvido em duas etapas: a primeira consiste de uma análise termodinâmica para definição das características físico-químicas da escória, com auxílio de dados industriais, para complementar as informações levantadas na revisão bibliográfica. Na segunda etapa, fez-se o estudo da cinética do processo de dessulfuração do aço por meio de modelamento matemático ao escoamento trifásico das fases aço-escória-gás na panela, utilizando o software comercial ANSYS CFX. A validação do modelo foi realizada com base em acompanhamento de tratamentos industriais, de modo a se desenvolver um modelo matemático que possa ser utilizado para fazer simulações com o objetivo de aperfeiçoar o tratamento de dessulfuração do aço.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Desenvolver um modelo matemático para a dessulfuração do aço em panela, com escória sintética e agitação com gás inerte. O modelo deverá prever a variação do teor de enxofre no aço em função do tempo.

Objetivos específicos:

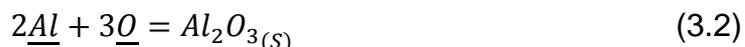
- Desenvolver uma análise termodinâmica da dessulfuração do aço, visando determinar uma escória com características adequadas ao processo de dessulfuração;
- Modelar o escoamento do aço-escória-gás na panela de aciaria, determinando o perfil de velocidade dessas três fases;
- Interligar os aspectos termodinâmicos e fluidodinâmicos para desenvolver um modelo que faça a previsão da cinética de dessulfuração;
- Validar o modelo desenvolvido;
- Simular as diferentes condições de dessulfuração, buscando otimizar o processo.
- Aplicar o modelo para uma condição operacional industrial diferente das utilizadas em seu desenvolvimento e avaliar sua aplicabilidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tratamento de dessulfuração do aço será apresentado em diferentes etapas, incluindo os aspectos termodinâmicos, cinéticos e o modelamento matemático como ferramenta para desenvolvimento do trabalho.

3.1 Termodinâmica da Dessulfuração do Aço

As reações químicas que envolvem a dessulfuração do aço são representadas pelas equações 3.1 e 3.2, quando o aço é desoxidado pelo alumínio. Essas reações ocorrem na interface escória-metal:



O enxofre e o alumínio dissolvidos no banho são transportados por convecção à camada limite e por difusão entram em contato com a escória.

A reação de dessulfuração, equação 3.1, tem o equilíbrio químico afetado no sentido de formação dos produtos pela redução no teor de oxigênio, que é possibilitada pela presença de alumínio metálico disponível para reação 3.2. Com base nessas equações, é possível perceber que um elevado teor de oxigênio do aço vindo do convertedor LD constitui uma grande barreira para a dessulfuração do aço.

3.1.1 Desoxidação do aço

O oxigênio e o enxofre são elementos químicos da mesma família na Tabela Periódica, por isso apresentam grande semelhança em seu comportamento físico-químico e competem entre si por ligantes disponíveis no aço líquido, onde o oxigênio predomina sobre o enxofre. Portanto, a remoção de enxofre do aço líquido só é viável para teores de oxigênio muito baixos.

A desoxidação do aço pelo alumínio é um processo largamente utilizado nas indústrias siderúrgicas, na fabricação de aços com alta resistência e baixa liga. Tem-se a reação de desoxidação do aço na equação 3.3 (Turkdogan, 1996)



A partir da equação 3.3, pode-se encontrar a relação entre os teores de oxigênio e alumínio dissolvidos no banho, no equilíbrio. Assumindo os coeficientes de atividade henriana do enxofre e do oxigênio igual a 1 e atividade de alumina igual a 1, encontra-se a constante de equilíbrio da reação, equação 3.4.

$$[\%Al]^2 \cdot [\%O]^3 = 2,70 \times 10^{-15} \quad (3.4)$$

Turkdogan (1998) utiliza a equação 3.4 para o cálculo da constante de equilíbrio da equação 3.5 e o coeficiente de atividade henriana do oxigênio conforme a equação 3.6. Considera ainda o coeficiente de atividade henriana do alumínio igual a 1.

$$\log K_{eq} = -\frac{62.680}{T} + 31,85 \quad (3.5)$$

Onde:

K_{eq} = Constante de equilíbrio;

T = Temperatura, K.

$$\log (f_o) = 3,9x[\%Al] \quad (3.6)$$

Onde,

f_o = Coeficiente de atividade henriana do oxigênio.

A partir de dados obtidos por meio da técnica de leitura por campo eletromagnético (EMF Balancing Technique), Kor e Glaws (1997) estabelecem uma relação válida para o produto de solubilidade da alumina, em ferro líquido a 1600°C, conforme a expressão 3.7:

$$[\%Al]^2 \cdot [\%O]^3 = 9,77 \times 10^{-15} \quad (3.7)$$

Kor e Glaws (1997) realizaram também medições em aços agitados por indução eletromagnética em contato com escória constituída por $CaO-Al_2O_3$. Os resultados obtidos mostraram que a relação alumínio-oxigênio nesta nova condição é equivalente ao resultado obtido para alumina em contato com o ferro líquido. Nos testes experimentais mencionados, a presença do óxido estável, CaO , não afetou a condição de equilíbrio do oxigênio. Desta forma, o alumínio adicionado ao banho para desoxidação reage apenas como o oxigênio livre, pois a escória é constituída de óxidos estáveis.

A tabela III.1 apresenta uma comparação entre os teores de oxigênio dissolvido no equilíbrio calculados com base nos dados termodinâmicos de Turkdogan (1998), para diferentes teores de alumínio, e os obtidos experimentalmente por Kor e Glaws (1997).

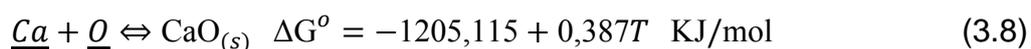
Tabela III.1 – Valores de Oxigênio livre medidos, (Kor e Glaws, 1997) e calculados

% Al	O (ppm) Turkdogan (1998)	O (ppm) Medido
0,010	5,7	4,6
0,020	3,3	2,9
0,030	2,3	2,2
0,040	1,7	1,8
0,050	1,4	1,6
0,060	1,1	1,4
0,070	0,9	1,3
0,080	0,8	1,2
0,090	0,6	1,1
0,100	0,5	1,0

O ambiente desoxidado é um dos principais requisitos para a remoção de enxofre. Portanto, é necessário garantir tal condição antes do tratamento de dessulfuração do aço.

Pode-se ver que os valores calculados estão muito próximos dos valores medidos a partir de 0,03% de Al, o que a princípio indica que qualquer dos dois métodos, medição ou cálculo teórico, poderiam ser utilizados. No entanto, a escória do refino primário do aço contém elevados teores de óxidos instáveis como FeO e MnO que são transferidos para a panela durante o vazamento do aço. Tais óxidos também reagem com o alumínio, tornando necessária a medição do teor de oxigênio livre, uma vez que é praticamente impossível fazer uma previsão confiável da quantidade de escória que é transferida para a panela.

O teor de oxigênio livre em equilíbrio com o cálcio dissolvido no aço pode ser determinado pela expressão 3.8 (VISSER, 2008).



Um decréscimo adicional no teor de oxigênio livre em equilíbrio é verificado, pois com 20ppm de cálcio dissolvido no aço obtêm-se 0,05 ppm de oxigênio. Todavia, devido ao elevado custo e baixo rendimento, o cálcio só é adicionado para controle da morfologia de inclusões após o tratamento de dessulfuração do aço.

No entanto, conforme apresentado na tabela III.1, a desoxidação com alumínio fornece teores de oxigênio livre, baixos o suficiente para se obter uma remoção de enxofre compatível com os requisitos do tratamento de dessulfuração do aço.

3.1.2 Condições da escória e metal no final do refino primário

Ao final do LD, processo mais utilizado para o refino primário de aço, os níveis de enxofre e oxigênio obtidos são ainda muito acima daqueles especificados para as diferentes qualidades fabricadas.

A desoxidação do banho durante o vazamento gera uma grande quantidade de inclusões não metálicas, geralmente prejudiciais à qualidade do aço. A tabela III.2 apresenta os teores das impurezas obtidas no final do sopro no convertedor LD.

Tabela III.2 - Teores de elementos indesejáveis no final do tratamento LD (BARÃO, 2006)

ELEMETOS	TEOR (%)
Enxofre	0,008 ~ 0,012
Oxigênio livre	0,060 ~ 0,120

Verifica-se que a faixa de teores de oxigênio livre obtidos no final de sopro é muito ampla, sendo necessário esforço no sentido de ajustar os teores de oxigênio livre em faixas mais estreitas.

A escória de fim de sopro também é muito oxidada, em função dos elevados teores de óxidos instáveis como FeO, MnO e P₂O₅, conforme apresentado na tabela III.3.

Tabela III.3 - Faixa de composição química da escória de LD ao final de sopro (CAMPOS, 1980)

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

A presença de óxidos instáveis como FeO, MnO e P₂O₅, acarreta um consumo adicional de alumínio que além de elevar os custos de tratamento, forma inclusões não metálicas prejudiciais à lingotabilidade e a qualidade do aço.

Percebe-se, a partir da literatura consultada, que existe uma grande preocupação com relação à oxidação do banho, mas a oxidação da escória é negligenciada. Carlsson, Bramming e Wheeler (1986) em seu trabalho foram os únicos autores que deram atenção a esta necessidade ao adotar a prática de adição de alumínio metálico na escória sintética.

3.1.3 Tratamentos de dessulfuração do aço

A necessidade atual de produção de aços ultra-baixo enxofre, levaram ao desenvolvimento de uma série de processos de dessulfuração do aço que pode ser feita por meio da interação escória-metal e por injeção de material dessulfurante no seio do metal via lança. Em ambos os procedimentos é necessária agitação vigorosa, que no primeiro caso pode ser realizada apenas por plugue poroso e, no segundo caso por plugue poroso e lança.

3.1.3.1 Dessulfuração do aço na interface escória-metal

De acordo com Kor e Glaws (1997), a reação química global da dessulfuração do aço é apresentada na equação 3.9 cuja constante de equilíbrio para essa reação é calculada pela equação 3.10.



$$\log K_{eq} = \log \frac{a_{CaS} \cdot a_{Al_2O_3}^{1/3}}{a_{CaO} \cdot h_S \cdot h_{Al}^{2/3}} = \frac{16.680}{T} - 5,813 \quad (3.10)$$

Onde,

a = Atividade raoultiana,

h = Atividade henriana.

Assim, pode-se determinar o teor de enxofre de equilíbrio para desenvolver uma escória que consiga absorver, na forma de CaS, o enxofre dissolvido no banho de modo a se atingir teores que se aproximem o máximo possível do equilíbrio.

Na equação 3.10, as atividades dos óxidos e sulfeto são referentes às respectivas fases sólidas puras e a atividade do enxofre e do alumínio dissolvidos no ferro líquido

são definidas para soluções henrianas e podem ser aproximadas por suas respectivas concentrações em percentagem em massa.

Conforme apresentado na equação 3.11, Kor e Glaws (1997) consideram a porcentagem de enxofre na escória proporcional à atividade de CaS, por isso a constante de equilíbrio K_{eq} é transformada para K_s .

$$K_s = \frac{(\%S)}{\%S} \cdot \%Al^{-2/3} \quad (3.11)$$

em que:

$\%S$ = Teor de enxofre na escória;

$\%S$ = Teor de enxofre dissolvido no aço;

$\%Al$ = Teor de alumínio dissolvido do aço;

K_s = Constante de equilíbrio modificada.

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 3.12:

$$L_s = \frac{(\%S)}{\%S} = C'_s \cdot \frac{f_s}{h_o} \quad (3.12)$$

Onde:

L_s = Partição de enxofre;

$(\%S)$ = Teor de enxofre na escória;

C'_s = Capacidade de enxofre na escória;

f_s = Coeficiente de atividade do enxofre no metal;

h_o = Atividade henriana do oxigênio no metal.

Gaye et al (1986) utilizam a expressão empírica apresentada na equação 3.13 para calcular a capacidade de enxofre da escória.

$$\log C'_s = \frac{B}{A} - \frac{13.300}{T} + 2,82 \quad (3.13)$$

Onde:

$$B = 5,62 \cdot \%CaO + 4,15 \cdot \%MgO - 1,15 \cdot \%SiO_2 + 1,46 \cdot \%Al_2O_3 \quad (3.14)$$

$$A = \%CaO + 1,39 \cdot \%MgO + 1,87 \cdot \%SiO_2 + 1,65 \cdot \%Al_2O_3 \quad (3.15)$$

A adição de alumina contribui para a redução da temperatura de fusão e o abaixamento da viscosidade da escória. Além disso, os autores consideram que o coeficiente de partição de enxofre para uma determinada composição de escória depende do teor de oxigênio dissolvido no banho metálico. A figura 3.1 apresenta o diagrama pseudo-ternário com a partição de enxofre calculada para um teor de alumínio dissolvido no aço de 0,03%.

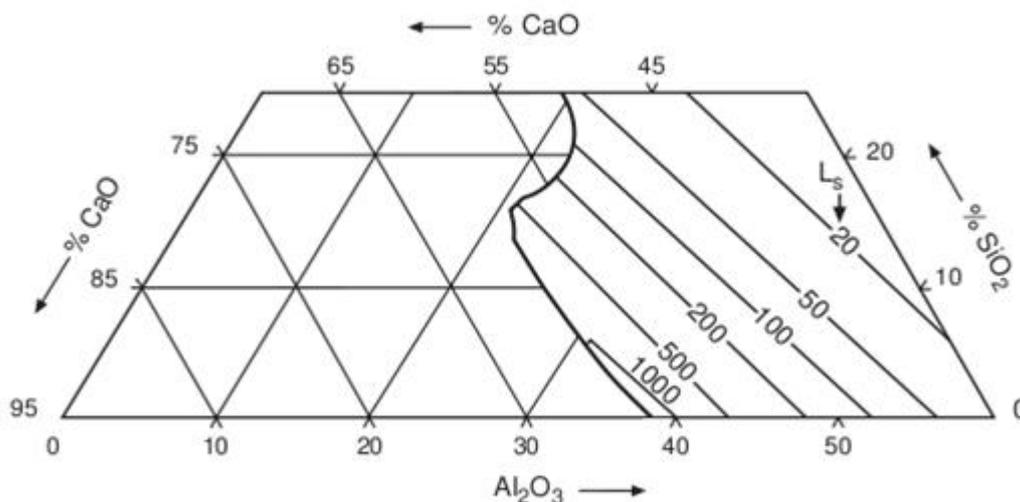


Figura 3.1 – Coeficiente de partição de enxofre do equilíbrio entre metal e escória. Teor de alumínio de 0,03%; sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (5%) a 1625°C (Gaye et al, 1986)

Segundo Gaye et al (1986) a composição de escória tem uma influência muito importante na partição de enxofre. Para pequenas variações na composição de escória, a partição de enxofre varia de 100 a 1000. Portanto, pode-se concluir a partir da figura 3.1 que é difícil controlar a composição de escória de modo a evitar

variações significativas no processo.

Contudo, teores elevados de alumina na escória próximos da saturação, como os utilizados por Gaye et al (1986), comprometem a capacidade de absorção de inclusões de alumina. Além disso, o autor não menciona a importância da desoxidação da escória.

Carlsson, Bramming e Wheeler (1986), por sua vez, realizaram um estudo sobre dessulfuração do aço na planta piloto de MEFOS, em panela de 6 toneladas, revestida com refratário dolomítico com injeção de gás pelo fundo. Foram utilizadas adições de diferentes misturas dessulfurantes constituídas de CaO, SiO₂, CaF₂ e alumínio granulado. Os autores utilizam uma escória sintética com 72% de CaO, 18% CaF₂ e 10% Al granulado e determina a capacidade de enxofre pela equação 3.16.

$$C_s = 0,88 \cdot (\%S) \cdot \frac{a_{[O]}}{[\%S]} \quad (3.16)$$

A figura 3.2 apresenta a faixa de composição química da escória utilizada por Carlsson, Bramming e Wheeler (1986), no início do tratamento de dessulfuração do aço.

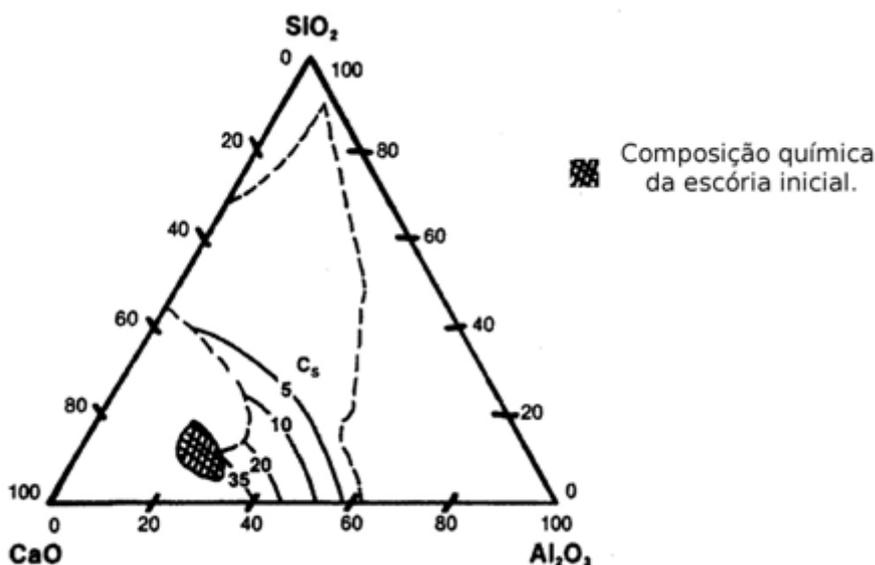


Figura 3.2 – Capacidade de enxofre para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1550°C (Carlsson, Bramming e Wheeler, 1986)

Carlsson, Bramming e Wheeler (1986) apresentam um conceito de escória diferente: indicam uma composição inicial de escória saturada em CaO, porém muito próxima da região de líquido de máxima capacidade de enxofre. Assim, quando a alumina proveniente da desoxidação do aço chegar à escória, os cristais de CaO serão liquefeitos. Além disso, conforme citado anteriormente, a escória apresenta potencial de oxigênio muito baixo devido a presença de alumínio na escória sintética utilizada. Promove-se ainda o abaixamento da temperatura de fusão da escória por meio da adição de fluorita, que se por um lado é muito agressiva ao revestimento refratário, por outro atua benéficamente à dessulfuração do aço disponibilizando íons Ca^{2+} para a referida reação.

Os trabalhos de Gaye et al (1986) e Carlsson, Bramming e Wheeler (1986) foram importantes publicações pioneiras sobre o tema de dessulfuração do aço de dois grandes centros de pesquisa da Europa (IRSID, atualmente Arcelor-Research e MEFOS). Nesses trabalhos, percebe-se que a ênfase foi dada aos resultados metalúrgicos, uma vez que não houve discussão quanto a importância do MgO para a preservação do revestimento refratário.

Takahashi (2002) parte da escória de composição química: CaO: 48%; SiO_2 : 12%; MgO: 14%; Al_2O_3 : 26% e considerando que a saturação de MgO é 10,8% sugeriu que o teor de MgO fosse reduzido para 10%. O autor recomenda também uma relação $(\% \text{CaO}) / \{(\% \text{Al}_2\text{O}_3) + (\% \text{SiO}_2)\}$, igual a 1.35, para maximizar a dessulfuração do aço, conforme apresentado na figura 3.3.

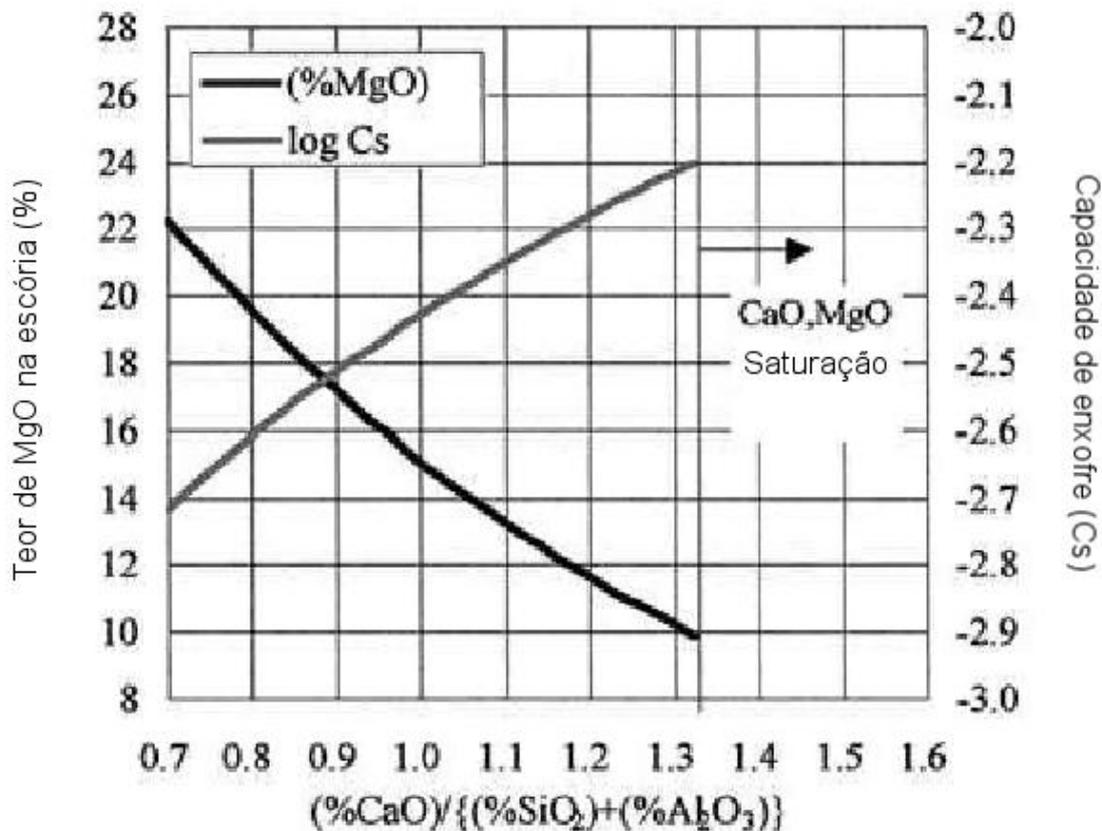


Figura 3.3 – Influência do fator $\frac{\%CaO}{\{(\%Al_2O_3) + (\%SiO_2)\}}$ no teor de saturação em MgO saturada e capacidade de enxofre a 1873 K, (TAKAHASHI, 2002).

Pode-se concluir a partir da figura 3.3 que quando o teor de CaO aumenta, o teor de MgO de saturação cai até 10%, obtendo-se a máxima capacidade de enxofre na escória. Esse teor de MgO proposto precisa ser verificado pelo uso da termodinâmica computacional a fim de melhor caracterizar essa escória.

Nurhudin et al (2004) propõem, após testes experimentais, a seguinte composição de escória de panela para dessulfuração do aço: CaO: 55%; SiO₂: 5%; MgO: 5%; Al₂O₃: 30%; FeO+MnO: < 1%; CaF₂: 2%. A composição química experimentada é apresentada na tabela III.4 e a evolução do teor de enxofre ao longo do tratamento de dessulfuração do aço é apresentado na figura 3.4.

Tabela III.4 – Comparação entre diferentes procedimentos experimentais para a produção de aços ultra baixo enxofre, (NURHUDIN et al, 2004).

Descrição	Unidade	CaO		Acalmado		Energia de agitação	
		Alto teor	Baixo teor	Mais acalmado	Menos acalmado	Alta energia	Baixa energia
Composição da escória							
CaO	%	70,10	55,43	64,07	68,30	56,72	57,04
SiO ₂	%	13,03	18,60	9,44	9,40	9,40	10,56
Al ₂ O ₃	%	10,69	10,58	18,61	15,79	15,79	21,28
FeO+MnO	%	1,67	1,84	1,44	9,46	9,46	9,26
Propriedades Termodinâmicas							
Tx. Partição de enxofre	(S)/[S]	$7,32 \times 10^6$	$7,72 \times 10^3$	$1,20 \times 10^7$	$7,32 \times 10^5$	$5,70 \times 10^4$	$4,30 \times 10^6$
Capacidade de enxofre	%	0,048	0,005	0,015	0,032	0,021	0,014
Ponto de fusão	°C	1550	1550	1550	1550	1550	1550
Dessulfuração							
Porcentagem de dessulfuração	%	96	74	99	99	89	89
Taxa de dessulfuração	ppmS/min	1,560	0,354	1,43	1,04	0,81	0,62

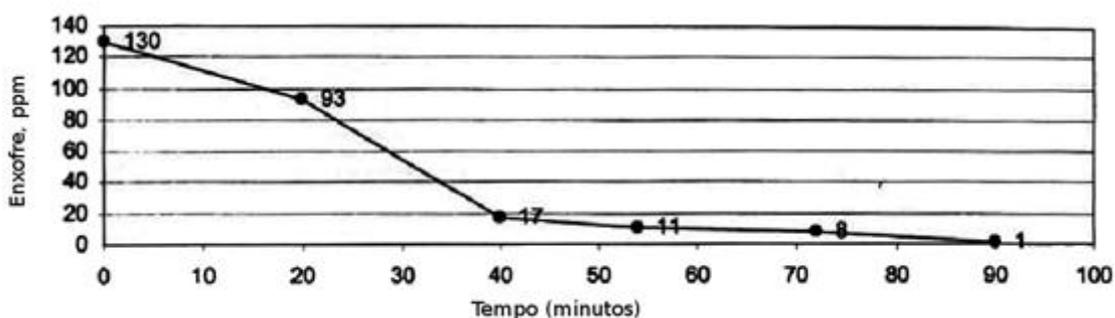


Figura 3.4 – Evolução de enxofre durante o tratamento de dessulfuração do aço (NURHUDIN et al, 2004)

Verifica-se que o tempo de tratamento de 90 minutos é muito grande e que a obtenção de 1ppm de enxofre ao final do tratamento não corresponde à exigência verificada na maioria dos aços dessulfurados, cuja partição de enxofre situa-se em faixas inferiores.

Dois aspectos merecem destaque na tabela III.4 e figura 3.4 para justificar os elevados tempos de tratamento nos experimentos de Nurhudin et al (2004):

- Excesso de CaO que dificultou a formação da escória.
- Continuidade do tratamento no forno panela mesmo após atingido o teor de enxofre desejado de 20 ppm.

Tais resultados experimentais justificam a proposta de composição de escória por Nurhudin et al (2004) diferente das utilizadas nos testes experimentais.

Wang e Li (2009), por sua vez, trabalham com 56% de alumina no fim do tratamento realizado no processo CAS-OB, obtendo índices de dessulfuração de 55%, o que pode ser considerado muito baixo. Além disso, o elevado teor de alumina na escória prejudica sua capacidade de absorver inclusões.

Em abordagem recente, Gaye e Lehmann (2004) utilizam CaF_2 para fluidificar a escória e isso possibilitou a redução do teor de Al_2O_3 e um significativo aumento no teor de sílica. O aumento da região de líquido é observado na figura 3.5, que compara as publicações de 1986 (3.5 a), com a de 2004 (3.5 b).

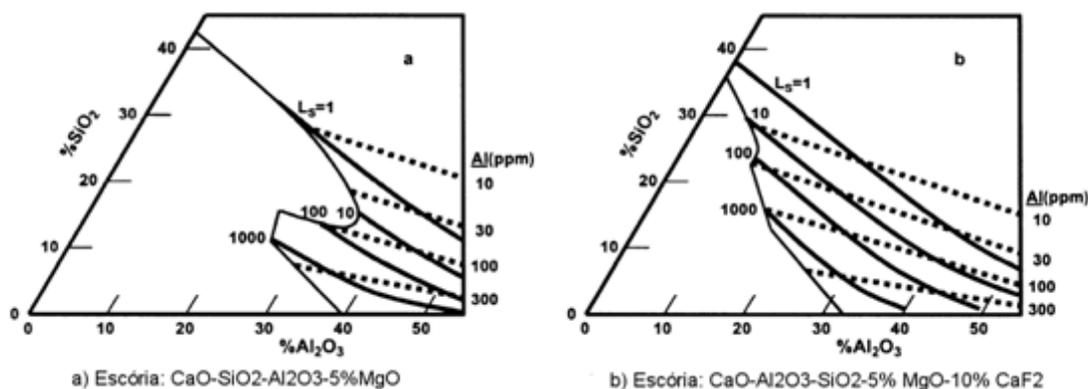


Figura 3.5 – Partição de enxofre de equilíbrio (L_S) e teor de alumínio no aço com atividade de silício 0,2 a 1600 °C.

A redução da quantidade de Al_2O_3 na composição da escória resulta na diminuição da atividade deste óxido, o que possibilita maior captação de inclusões. Outra mudança proposta por Gaye e Lehmann (2004) em relação à publicação de 1986, é a adição de MgO , o que demonstra a preocupação dos autores em preservar o revestimento refratário, além do resultado metalúrgico. No entanto, a figura 3.5 (b) simula teor de MgO (5%) diferente do recomendado (8%). Vale ressaltar ainda a necessidade de se evitar teores de CaO na escória além da saturação.

Considera-se, portanto, que Gaye e Lehmann (2004) apropriaram de conceitos importantes apresentados por Carlsson, Bramming e Wheeler (1986) adotando um conjunto de propostas teoricamente consistentes.

Em contrapartida, Wang e Li (2009) destacam que a fluorita tem baixa estabilidade em altas temperaturas e reage com os óxidos ácidos da escória, principalmente a sílica,

formando gases muito poluentes no meio ambiente como o SiF_4 . Segundo os autores, o uso de fluorita deve ser limitado a menos de 15% do que vem sendo utilizado na siderurgia. Além disso, a presença desse insumo na escória acelera o desgaste do revestimento refratário devido a elevada fluidez da escória.

Assim, o uso da fluorita deve ser restrito à fabricação de aços com teores de enxofre ultra-baixos após terem sido esgotadas todas as alternativas disponíveis para otimização do processo.

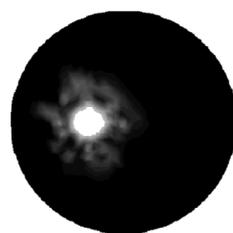
Outra forma de atingir teores mais baixos de enxofre no tratamento de dessulfuração do aço é a utilização de BaO e MnO , que se mostra mais eficaz que o uso da fluorita e do Na_2O (Sano et al, 1993).

3.2 Cinética da Dessulfuração do Aço

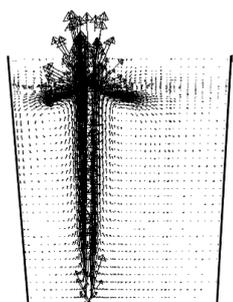
A eficiência do processo de dessulfuração do aço é um compromisso entre os fatores termodinâmicos e cinéticos. Os parâmetros que afetam a velocidade de reação, o mecanismo da remoção de enxofre e algumas abordagens para otimização de processo publicados na literatura serão apresentados a seguir.

3.2.1 Descrição da interação gás-metal-escória

A dessulfuração do aço em panela normalmente envolve a injeção de gás no seio do metal. Uma vez que a eficiência da dessulfuração do aço depende significativamente do comportamento da interação entre escória e metal, criada pela injeção de argônio, é importante descrevê-la em termos do perfil de velocidade do metal, do tempo de mistura, da área interfacial e da abertura do “olho” na saída do gás. A figura 3.6 ilustra os perfis de velocidade do metal em todo sistema e o olho gerado na escória pela saída do gás.



Corte transversal na altura da
abertura de "olho"



Corte vertical com vetores de
velocidade em destaque

Figura 3.6 – Visão esquemática da trajetória do gás, gerada por modelamento matemático. (LI et al, 2008).

O aumento quase instantâneo da temperatura do gás causa uma expansão brusca de volume. Além disso, a redução de pressão no interior da bolha ao longo de sua trajetória também implica em aumento de volume. A energia produzida pela expansão do gás é dissipada no metal criando as linhas de fluxo convectivas, onde predominam as forças de inércia. A figura 3.7 ilustra o perfil de velocidade próximo da interface escória-metal.

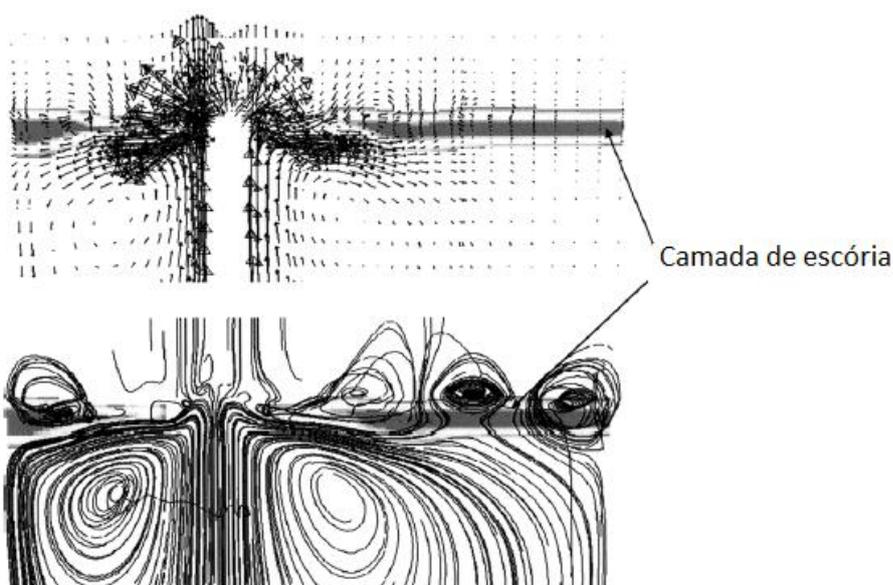


Figura 3.7 – Distribuição de velocidade próxima da interface escória metal gerada pelo modelamento matemático (LI et al, 2008).

O gás transfere energia para o metal, que transfere quantidade de movimento para a escória, aumentando a área da interface metal-escória. Apesar da figura 3.7 apresentar um perfil de velocidade que indica haver uma vigorosa agitação na interface, por se tratar de duas fases diferentes, existe uma camada estagnada de metal, denominada camada limite, na interface.

3.2.2 Mecanismo da dessulfuração do aço

O mecanismo da reação de dessulfuração do aço em processos agitados por injeção de gás com uso de escória envolve as seguintes etapas:

- Transporte do enxofre dissolvido no metal por convecção;
- Transporte de enxofre por difusão na camada limite até a escória;
- Reação entre enxofre dissolvido no banho e CaO, presente na escória, formando CaS;
- Absorção do CaS e Al_2O_3 pela escória;

A dessulfuração do aço ocorre na interface escória-metal sendo a difusão na camada limite de metal a etapa mais lenta e, portanto, controladora da velocidade do processo. Nessa condição de transferência de massa, a reação química na interface está permanentemente próxima do estado de equilíbrio.

Pomfret e Grievesson (1983) expressam a taxa de remoção de enxofre através equação 3.17, considerando o controle da velocidade da reação pela etapa difusiva.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_S \cdot A}{V} \cdot (S_b - S_{eq}) \quad (3.17)$$

Onde:

$\frac{dS}{dt}$ = taxa de remoção de enxofre, %/s

S_{eq} = % de enxofre no equilíbrio;

S_b = % de enxofre no seio do metal ao longo do tempo de tratamento;

k_S = Coeficiente de transferência de massa, m/s;

A = Área da interface escória-metal, m^2 ;

V = Volume de metal, m^3 .

3.2.3 Coeficiente global de transferência de massa

Num processo agitado por meio de injeção de gás, quanto mais energia for transferida do gás para o metal, melhor as condições cinéticas do processo. A dissipação de energia depende de uma série de fatores como, tamanho inicial da bolha, vazão de gás e como será injetado.

Kor e Glaws (1997), com o objetivo de otimizar a taxa de dissipação de energia, iniciam a discussão abordando os meios de agitação da panela e, após testes experimentais, conclui que uma redução do tempo requerido para um perfeito misturamento pode ser obtida ao se instalar o plugue poroso fora do centro do fundo da panela. Assim, aumenta-se a circulação do metal, evitando-se “zonas mortas”.

O autor também considera um coeficiente global de transferência de massa que é função do coeficiente de transferência de massa, área de interface metal-escória, ambos dependentes do grau de agitação, e o volume do sistema conforme a equação 3.18.

$$K_g = k_s \left(\frac{A}{V} \right) \quad (3.18)$$

Onde:

K_g = Coeficiente global de transferência de massa, s^{-1}

k_s = Coeficiente de transferência de massa, m/s .

Em sistemas agitados, a área de interface metal-escória, onde ocorrem as reações, é afetada pelo grau de agitação no banho, que é determinado pela taxa de dissipação de energia cinética turbulenta ($\dot{\epsilon}$). Esta taxa pode ser estimada pela equação 3.19.

$$\dot{\epsilon} = 14,23 \left(\frac{\dot{V}T}{m_{Fe}} \right) \log \left(\frac{1+h}{1,48P_o} \right) \quad (3.19)$$

Onde:

$\dot{\epsilon}$ = Taxa de dissipação de energia, $Watt/t$;

m_{Fe} = Massa de aço, t.

h = Altura utilizada da panela, m;

P_o = Pressão na superfície do banho, Pa;

\dot{V} = Vazão mássica de gás, kg/s;

T = Temperatura, K.

Outra relação para determinação da taxa de dissipação de energia é apresentada por Carlsson, Bramming e Wheeler (1986), dada pela equação 3.20.

$$\dot{\epsilon} = \frac{0,014V_g}{m_{Fe}} \log\left(\frac{P_{atm} + P_{Fe}}{P_{atm}}\right) \quad (3.20)$$

Onde:

P_{Fe} = Pressão ferrostática, Pa;

P_{atm} = Pressão atmosférica, Pa;

V_g = Vazão de gás, m³/s.

De acordo com Kor e Glaws (1997), o coeficiente global de transferência de massa é função da taxa de dissipação de energia, conforme a equação 3.21.

$$K \propto \dot{\epsilon}^n \quad (3.21)$$

Embora, os autores afirmem que o expoente n pode variar na faixa de 0,25 a 0,30, seus resultados experimentais, em panela de 2,5 toneladas, chegam a expoentes diferentes, como se pode ver nas equações 3.22 e 3.23 para diferentes valores de taxa de dissipação de energia.

$$K(\text{min}^{-1}) \approx 0,013(\dot{\epsilon})^{0,25} \quad \text{para } \dot{\epsilon} < 60 \text{ Watt/tonelada} \quad (3.22)$$

$$K(\text{min}^{-1}) \approx 8,10^{-6}(\dot{\epsilon})^{2,1} \quad \text{para } \dot{\epsilon} > 60 \text{ Watt/tonelada} \quad (3.23)$$

A figura 3.8 apresenta a variação do coeficiente global de transferência de massa com a taxa de dissipação de energia em panela agitada por injeção de argônio.

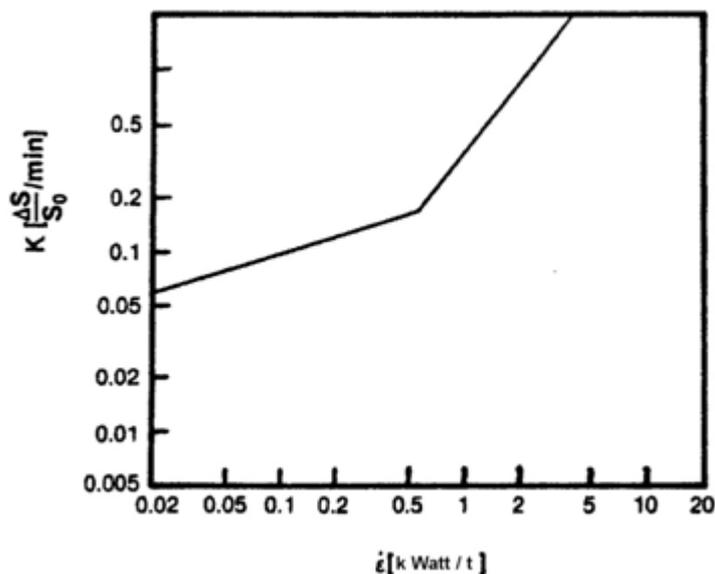


Figura 3.8 – Coeficiente global de transferência de massa em função da taxa de dissipação de energia para teores de silício inferiores a 0,03% (Carlsson, Bramming e Wheeler, 1986).

Carlsson, Bramming e Wheeler (1986) indicam a influência da desoxidação do aço: para as mesmas condições de agitação do banho, $\epsilon > 0,5$ kWatt/t, obtêm-se $K=0,22\text{min}^{-1}$ para teores de silício inferiores a 0,03% e $K=0,75\text{min}^{-1}$ para teores de silício superiores a 0,03%.

Os autores indicam também um ponto de inflexão na relação entre o coeficiente global de transferência de massa e taxa de dissipação de energia cinética turbulenta, embora, os pontos de inflexão indicados são diferentes dos indicados por Kor e Glaws (1997). A existência do ponto de inflexão indica uma mudança no mecanismo de dessulfuração o que é improvável num processo controlado por difusão onde o aumento da intensidade de agitação influencia apenas na espessura da camada estagnada. Além disso, o aumento da taxa de dissipação de energia (E) tem influência cada vez menor no aumento do coeficiente global de transferência de massa (K_{global}).

Além de Carlsson, Bramming e Wheeler (1986), outros autores como Gaye et al (1986) e Kor e Glaws (1997) fizeram uma abordagem global para o estudo da cinética da dessulfuração do aço em processos industriais. Embora tenham sido obtidos

resultados satisfatórios, a abordagem macroscópica não permite uma compreensão pormenorizada para a condição operacional padronizada e para condições diferentes. A identificação de zonas mortas, a influência da posição de injeção de argônio, o detalhamento da reação próxima a camada limite são fatores que podem ser estudados no modelamento matemático que leve em consideração aspectos fluidodinâmicos.

3.3 Modelamento Matemático do Tratamento de Dessulfuração do Aço

O CFX, desenvolvido pela ANSYS, é capaz de solucionar as equações de conservação de quantidade de movimento da fluidodinâmica, permitindo determinar perfis de velocidade de fluidos em diferentes condições e regimes de escoamento. Os princípios envolvidos nestes modelamentos serão discutidos a seguir.

3.3.1 CFD – Fluidodinâmica computacional

A fluidodinâmica computacional vem sendo largamente utilizada para resolver complexos problemas em diferentes campos que envolvem mecânica dos fluidos e transferência de calor, presentes em processos de produção, processos químicos e engenharia estrutural. (Liu, 2008).

A modelagem numérica de um processo consiste em resolver, através de um método numérico, um conjunto de equações que representem esse processo. Em geral, um modelo matemático pode ser composto por simples equações algébricas ou até mesmo por um sistema de equações diferenciais não-lineares.

O modelamento matemático do escoamento de fluidos envolve a solução das equações de conservação global de massa (equação da continuidade) e de quantidade de movimento, utilizando métodos numéricos. Todas as equações de conservação podem ser escritas na seguinte forma geral conforme a equação equação 3.24.

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \rho\varphi + \text{div}(\rho u\varphi) = \text{div}(\Gamma\varphi(\text{grad}\varphi)) + S\varphi \quad (3.24)$$

Onde:

u = componente vetorial da velocidade (u , v , w) nas direções x , y ou z , respectivamente;

φ = variável dependente, podendo ser 1 (equação da continuidade) ou u , v , w (equações de conservação de quantidade de movimento), que são as componentes de velocidade nas direções x , y e z , respectivamente;

ρ = densidade do fluido;

t = tempo;

$\Gamma\varphi$ = coeficiente de difusão da variável φ ;

$S\varphi$ = termo fonte da variável φ .

Mazumdar et al (1995) mostra que os primeiros trabalhos de modelagem numérica do comportamento fluidodinâmico de uma panela agitada por argônio foram realizados por Szekely et al, em 1976. Na ocasião, campos de velocidades e energia cinética de turbulência foram estimados para o aço, por meio das equações de Navier-Stokes. No referido modelo, a região bifásica não foi considerada.

Pouco mais tarde, Debroy et al (1978) desenvolveu um modelo denominado quase monofásico, “quasi-single phase model”. Nesse modelo, a mistura (líquido/gás), contida na região bifásica, é prescrita através de um fluido homogêneo de densidade reduzida, conforme apresentado na equação 3.25.

$$\rho = \alpha_g \rho_g + (1 - \alpha_g) \rho_l \quad (3.25)$$

Onde:

ρ = Densidade, kg/m^3 ;

ρ_g = Densidade do gás, kg/m^3 ;

ρ_l = Densidade do líquido, kg/m^3 ;

α_g = Fração volumétrica do gás.

A aplicação do modelo de fase simples faz com que seja necessário especificar o campo de fração volumétrica do gás. Em virtude disso, Ilegbusi e Szekely (1990), dando continuidade a um trabalho iniciado por Salcudean (1983), Cross et al (1984) e Schwartz (1987), desenvolveram um modelo bifásico. Nessa aproximação, as

equações de transporte são resolvidas para cada fase (líquido e gás), juntamente com modelos das forças de interação líquido-bolha e um modelo de turbulência.

Com isso, a modelagem numérica da agitação do aço em panelas dividiu-se em dois grupos de pesquisadores: os que utilizavam o modelo monofásico e os que utilizam os modelos bifásicos. Recentemente, os trabalhos têm sido feitos utilizando modelos bifásicos, pois a acessibilidade a computadores mais poderosos permite a resolução de sistemas mais complexos, que têm por objetivo obter informações globais sobre o escoamento e investigar os fenômenos de interação entre as fases.

3.3.2 Modelamento multifásico

Ao longo das últimas décadas vem sendo feito um significativo esforço em pesquisas industriais e acadêmicas para melhor entender um sistema de escoamento envolvendo mais de uma fase.

Tem-se o modelamento multifásico quando existe deslocamento simultâneo de fluidos que apresentam em mais de uma fase. Além do conceito de fase ser relativa ao estado da matéria (sólido, líquido e gás), a abordagem de fase no escoamento multifásico pode ser feita em números de fases imiscíveis presentes em um mesmo meio. Essas fases são separadas por uma interface.

O fluxo multifásico se caracteriza pela mistura entre as fases em níveis macroscópicos, sendo que cada fase possui velocidade com a transferência de quantidade de movimento e entre as fases. Pode-se dizer que o fluxo multifásico entre a fase dispersa e contínua ocorre quando a fase dispersa (partículas, bolhas ou gotas) é transportada pela fase contínua.

O fluxo de sistemas envolvendo fases contínuas e dispersas é frequentemente encontrado em grande número de processos metalúrgicos, químicos, energéticos e são difíceis de serem estudados com maior riqueza de detalhes devido a complexidade dos fenômenos de transporte envolvidos pois requerem uma instrumentação de alta precisão para serem investigados, por isso, o CFX como ferramenta de trabalho vem dando bons resultados.

3.3.3 Abordagens Lagrangeana e Euleriana para escoamento multifásico

Há dois tipos de modelos de duas fases: o modelo Lagrangiano e o Euleriano (Mazumdar e Guthrie, 1994). Esta diferença entre as abordagens para a modelagem de escoamento multifásico depende de como é abordada a fase dispersa. Na Euleriana, um sistema de referência é utilizado para a dedução de equações governantes. Na Lagrangeana é resolvida uma equação da conservação da quantidade de movimento para cada partícula, em um sistema de referência que se move com a partícula. Esta abordagem é restrita a sistemas dispersos.

Ambas as abordagens possuem forte capacidade de modelamento e incorporação das interações das fases com a transferência de quantidade de movimento, calor e massa. (Ressel, 2009)

Na abordagem Euleriana, as fases dispersas e contínuas são interpenetrantes e interagem entre si. São feitas médias através da aplicação de pesos baseados na fração volumétrica de cada fase nas equações instantâneas de conservação de massa, quantidade de movimento e energia.

Em cada volume de controle é determinada a fração de volume das fases, e cada fase tem seu próprio campo de variáveis como velocidade, pressão e temperatura, por exemplo, que são acopladas pelos modelos de transferência de quantidade de movimento, massa e energia.

A abordagem Euleriana resolve as forças de arraste de mistura, força de arraste entre fases e forças de arraste e não-arraste das partículas para abordar a complexidade do escoamento multifásico e foi a utilizada neste trabalho.

3.3.4 Termodinâmica Computacional

Na década de 70 teve origem a aplicação de métodos computacionais à solução de problemas termodinâmicos. O escopo da Termodinâmica Computacional no desenvolvimento de materiais e na otimização de processos é muito amplo, constituindo, portanto, uma ferramenta muito importante no meio científico (Avillez, 2006).

A partir da década de 1980, a termodinâmica computacional permitiu o tratamento de problemas complexos de siderurgia sem simplificações excessivas. Desta forma, vários problemas que até então só podiam ser resolvidos empiricamente passaram a ser tratados de forma sistemática, com rápido desenvolvimento (Silva, 2009).

Segundo Kang et al (2005), em processos que ocorrem em alta temperatura, a Termodinâmica Computacional tem um papel importante na otimização do controle de inclusões em aços, e nas reações químicas entre aço, escória e refratário, uma vez que ocorrem próxima ao estado de equilíbrio termodinâmico.

Os processos metalúrgicos apresentam grande complexidade nas interações envolvendo óxidos e a construção de bancos de dados termodinâmicos foi por muito tempo um problema. O Thermo-Calc, por apresentar um atualizado banco de dados de escória à base de óxidos, constitui em uma ferramenta de grande utilidade para determinar as melhores condições termodinâmicas para os processos metalúrgicos. No entanto, não é capaz de fornecer informações sobre escórias que contenham fluorita.

Outra ferramenta computacional que pode ser utilizada para melhor fundamentar a escolha da composição química da escória e suas conseqüências é o FACT-SAGE.

No presente trabalho não foi utilizado a termodinâmica computacional pois os modelos teóricos encontrados na literatura fornecem informações suficientes para o que foi realizado.

Sua utilização é de grande importância para os casos em que será feita uma profunda investigação da composição química da escória.

4. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido através da realização das seguintes etapas:

- Modelamento Fluidodinâmico do escoamento trifásico aço, escória, gás para previsão da variação do teor de S no aço;
- Validação do modelo para previsão da variação do teor de enxofre em função do tempo;
- Simulações para análise do efeito de parâmetros:
 - Vazão de gás;
 - Posição de amostragem industrial do aço;
 - Posição do plugue para injeção de gás;
 - Tempo de tratamento de dessulfuração do aço.

Estas etapas serão descritas a seguir.

4.1 Modelamento Fluidodinâmico

O modelo fluidodinâmico do escoamento trifásico (gás, escória e aço) do aço foi feito utilizando o *software comercial ANSYS CFX 12.1* para resolver as equações de conservação global de massa, quantidade de movimento e turbulência, que regem o escoamento do fluido e a equação de passagem de enxofre para prever a dessulfuração do aço. No presente trabalho foi proposto um modelo trifásico que abrange o gás injetado pelo plugue poroso, o metal e a escória para estudo da dessulfuração.

4.1.1 Domínio computacional

O domínio computacional será criado a partir das dimensões de uma panela industrial. A tabela IV.1 apresenta os parâmetros industriais para a construção do modelo.

Tabela IV.1 – Características dimensionais da panela de aço.

Parâmetro	Medida	Unidade
Altura Panela	3,30	m
Diâmetro da base (R)	2,32	m
Diâmetro do topo	2,50	m
Diâmetro do plugue	7,60	cm
Número de plugues	2	-
Capacidade	80	t

A localização dos plugues é expressa adotando-se a origem no centro da panela os valores de $a = 0,324\text{m}$ e $b = \pm 0,712\text{m}$, conforme a figura 4.1

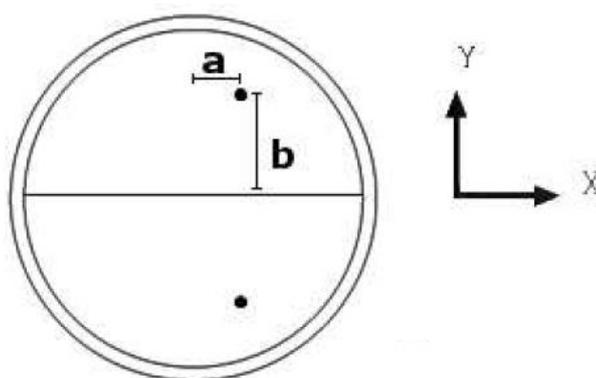


Figura 4.1 – Localização dos plugues na panela

Para a construção do modelo matemático, serão utilizadas as propriedades específicas dos fluidos envolvidos como viscosidade e densidade, bem como a tensão superficial existente entre escória-metal e metal-gás.

A figura 4.2 apresenta uma representação esquemática da panela usada no tratamento de dessulfuração do aço, que foi utilizada para criar o domínio computacional.

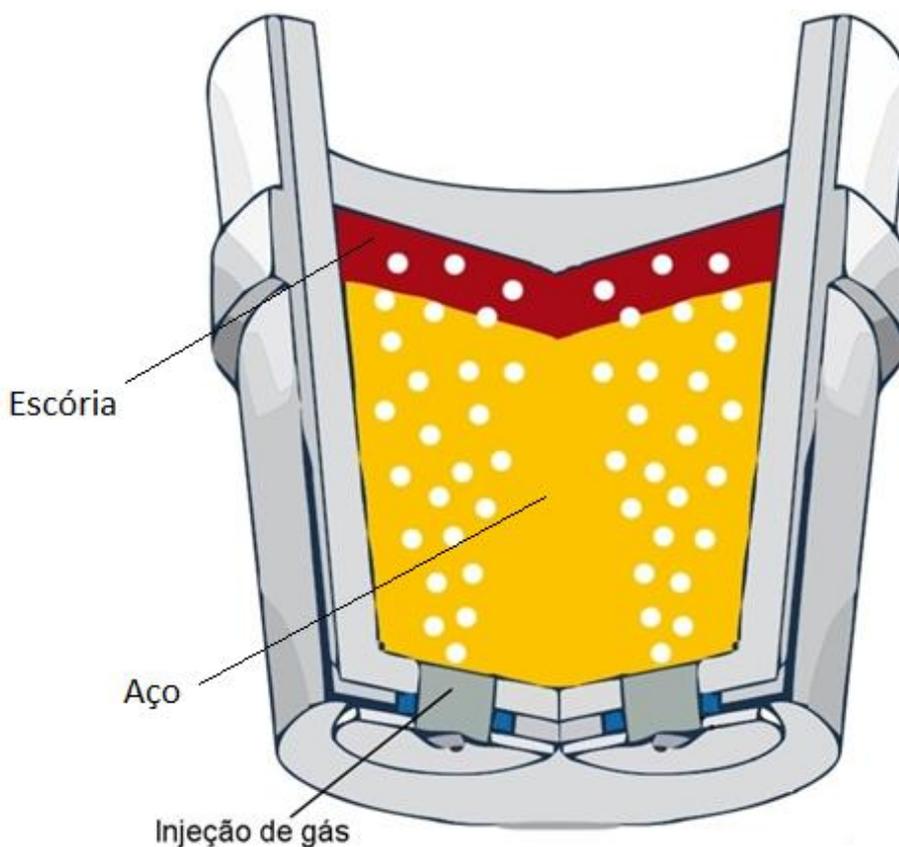


Figura 4.2 – Esquema de uma panela de aço utilizada na dessulfuração.

O domínio computacional inclui o aço, a escória e a entrada de gás, sem levar em conta as paredes da panela, que na figura estão presentes.

4.1.2 Formulação matemática

O aço e escória, líquidos, e argônio gasoso são considerados no modelo matemático. As equações que descrevem matematicamente o escoamento dessas fases no modelo são:

- Equação da continuidade;
- Equação de conservação da quantidade de movimento;
- Equação de conservação de energia cinética turbulenta;
- Equação de conservação da taxa de dissipação da energia cinética de

turbulência.

- Equação de conservação do enxofre

Excetando a equação de conservação do enxofre, essas equações diferenciais são expressas considerando estado estacionário. As equações podem ser expressas na seguinte forma geral:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \theta) = \frac{\partial}{\partial x_i} (\Gamma_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x_i}) + S_\theta \quad (4.1)$$

Onde:

x_i = Representação das coordenadas cartesianas;

ρ = Densidade do fluido;

u_i = Representação dos componentes da velocidade média turbulenta;

θ = Variável dependente (u_j , k e ϵ);

Γ_θ = Coeficiente efetivo de difusão;

S_θ = Termo fonte.

Equação da continuidade, para o modelo estacionário:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (4.2)$$

Equação da quantidade de movimento:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i \quad (4.3)$$

Onde:

μ = Viscosidade, Pa s;

p = Pressão, Pa;

g_i = Componente da gravidade na direção i , m/s^2

As equações do modelo K- ε para o modelo de turbulência são:

$$\frac{\partial \rho k u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k - \rho \varepsilon \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} G_k - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4.5)$$

Onde:

k = Energia cinética turbulenta;

ε = Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta;

Para o regime transiente, a equação representa a variação de enxofre com o tempo é expressa a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho m_s) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i m_s) = \frac{\partial}{\partial x_i} (D_s \frac{\partial m_s}{\partial x_i}) + R_s \quad (4.6)$$

Onde,

m_s = Fração de massa do enxofre;

D_s = Coeficiente de difusão do enxofre;

R_s = Taxa de geração de espécie química por unidade de volume.

4.1.3 Estado estacionário

Inicialmente o modelo foi ajustado para simular em condição de escoamento estacionário num sistema isotérmico.

Foi utilizado o modelo de turbulência K- ϵ , que aborda os fenômenos de transporte ocorrendo na continua formação e modela os redemoinhos, por ser um modelo que tem se mostrado eficaz para vários problemas de escoamento turbulento em instalações metalúrgicas.

O modelo utiliza a abordagem Euleriana-Euleriana por permitir que as fases sejam interpenetrantes e interajam entre si. A solução das equações de conservação fornece informações para todas as fases, fração de volume e velocidade.

4.1.4 Estado Transiente

A simulação do processo de dessulfuração utiliza os valores de perfil de velocidade e grandezas de turbulência obtidos na etapa de modelamento para escoamento estacionário. Portanto, nesta etapa foi desabilitada a solução das equações de conservação global de massa, quantidade de movimento e grandezas de turbulência e foi simulada apenas a variação da fração de massa de enxofre no aço e escória.

Foi informado o teor de enxofre inicial do aço e da escória conforme dados obtidos na indústria. Foi considerado que no instante inicial de simulação transiente, o enxofre está homogeneamente distribuído em cada uma das fases.

Além disso, foi incorporado ao modelo a equação de transferência de enxofre do aço para a escória. Foi utilizada uma equação de fluxo interfacial desenvolvida pelo autor, equação 4.7.

4.1.5 Hipóteses e considerações

Tanto a simulação de escoamento transiente quanto a estacionária aborda aço e

escória como fluidos newtonianos, incompressíveis e de viscosidade e densidade constante. O argônio é abordado como gás ideal e, portanto, o volume varia em função da pressão.

A simulação pode ser realizada de maneira isotérmica, pois a convecção natural gerada pela diferença de temperatura no meio não tem influencia significativa quando comparada à convecção forçada pela entrada de gás.

Foi criada uma expressão para avaliar o transporte de massa de enxofre do metal para a escória. Esta equação utiliza a partição de enxofre como ferramenta termodinâmica para o critério de equilíbrio químico, e é diretamente dependente da escória utilizada na simulação matemática da dessulfuração. A quantidade de enxofre que a escória é capaz de reter, bem como a taxa de dessulfuração são resultados das contribuições conjuntas da termodinâmica e da cinética.

O enxofre é introduzido no estado transiente da simulação como uma variável adicional. Dessa forma, ele segue as linhas de fluxo, mas não altera a massa das fases em que ele se encontra.

Considera-se que não ocorre passagem de enxofre no sentido escória-metal, mas somente do metal para a escória. Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa será para uma passagem unidirecional e não bidirecional.

O diâmetro da bolha utilizado foi de 1cm, calculado pela correlação semi-empírica proposta por Sano e Mori (1976) para aço líquido e argônio.

$$d_b = \left[\frac{3\sigma d_o}{\rho g} + \left(\frac{9\sigma^2 d_o}{\rho^2 g^2} + \frac{10Q^2 d_o}{g} \right)^{1/2} \right]^{1/3} \quad (4.7)$$

Onde:

d_b = diâmetro de bolha, cm;

d_o = diâmetro do orifício, 7,5cm;

Q = vazão volumétrica, $\sim 5000\text{cm}^3/\text{s}$;

σ = tensão interfacial, $\sim 150\text{dyn/cm}$;

ρ = densidade do aço, 7.2g/cm^3 .

4.1.6 Condições de contorno

As seguintes condições de contorno foram adotadas para a solução das equações descritas anteriormente, para o modelo trifásico.

- Paredes

Nas paredes da panela será assumida a condição de não escorregamento. Isto significa que componentes da velocidade foram considerados iguais a zero nestas regiões.

- Plugues

Utilizou-se vazão de gás fixa que representa a taxa de entrada de massa do gás inerte na panela.

Pelo fato de que o modelamento foi realizado sob a consideração de um regime isotérmico, não haverá expansão do gás no momento em que entra em contato com o metal aquecido, como acontece na realidade industrial. Portanto, o valor da vazão foi corrigido para compensar esta expansão.

- Saída

O topo da panela foi ajustado como condição de *opening* para a passagem do gás como fase dispersa na saída do domínio computacional. Este ajuste permite tanto entrada quanto saída do material e ele é importante para que os instantes iniciais em que ocorrem flutuações matemáticas nos valores de pressão não tenham sua simulação dificultada.

4.1.7 Estudos de independência de malha

O modelo foi resolvido pela técnica de volumes finitos em que o domínio computacional é dividido em um número finito de “volumes de controle” contínuos que expressam a conservação das propriedades relevantes, escolhidas previamente. As equações são resolvidas para o ponto central de cada volume de controle.

O estudo do domínio por volumes finitos permite criar malhas estruturadas ou não-estruturadas, o que oferece mais flexibilidade para o tratamento de geometrias mais complexas. Ainda que a panela não apresente uma geometria complexa, existem regiões em que a malha deverá ser mais detalhada que em outras. Geralmente, esforços em refinar a malha são feitos em regiões onde os efeitos da turbulência são maiores.

A independência de malha é feita para que as dimensões do volume de controle tenham a menor influencia possível nos resultados numéricos.

Foram construídas malhas contendo em sua grande maioria elementos de volume de geometria tetraédrica. A figura 4.3 apresenta o aspecto das malhas utilizadas.

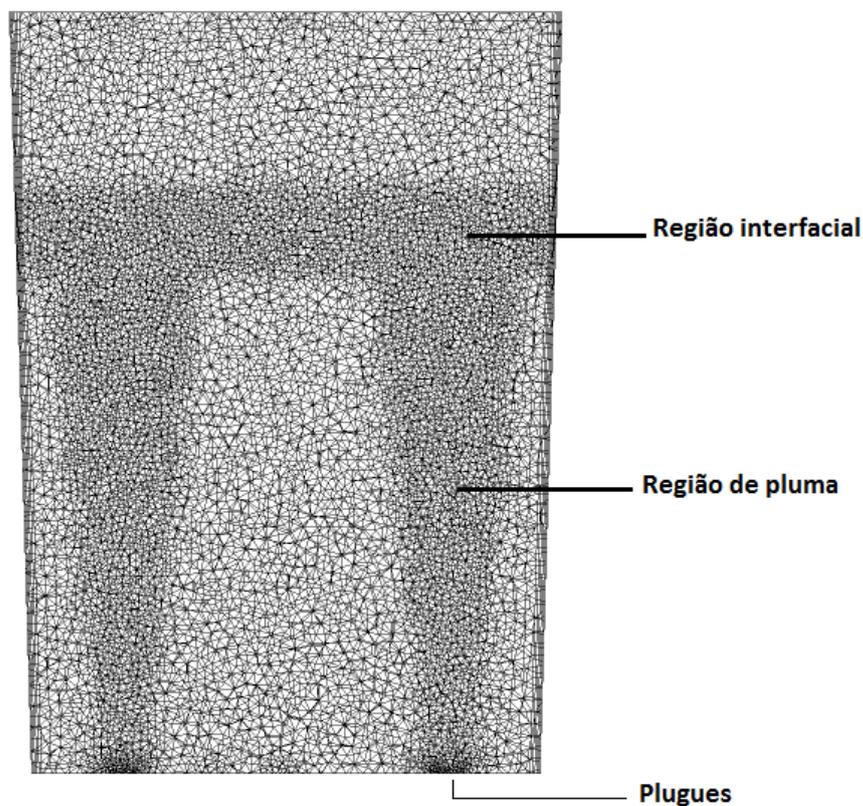


Figura 4.3 – Malha utilizada no modelo matemático

Como pode ser observado na figura 4.3, foram realizados refinamentos de malha nas regiões de pluma, de interface metal-escória, na entrada de gás (plugue poroso) e nas paredes com o objetivo de resolver de maneira mais detalhada o escoamento em regiões críticas. As quatro malhas utilizadas apresentam o mesmo aspecto visto na figura porém se diferem na quantidade de elementos de volume.

A tabela 4.2 apresenta algumas características das malhas utilizadas para análise da independência de malha.

Tabela IV.2 - Número de elementos e nós das malhas utilizadas

Malha	Número de elementos	Número de nós
1	688262	147128
2	1162323	240044
3	1427248	290841
4	1748931	352725

Foi adicionado traçador no aço para determinar o tempo de mistura e este parâmetro foi utilizado para realizar a comparação entre as malhas.

A figura 4.4 apresenta a curva normalizada da concentração de traçador na panela ao longo do tempo. Os valores foram medidos no mesmo ponto em que se fazem medidas de enxofre na indústria.

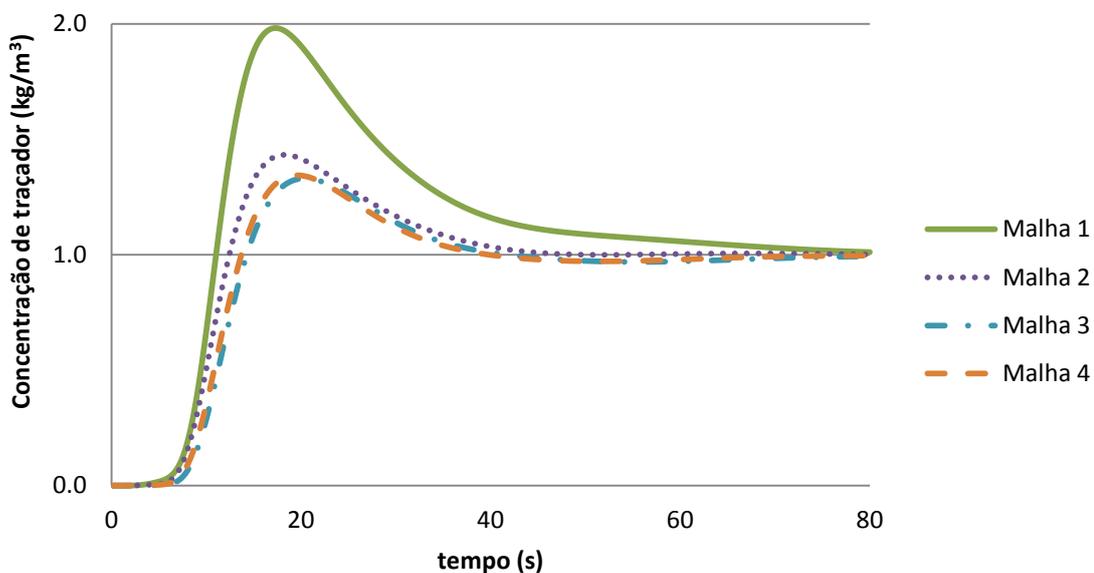


Figura 4.4 – Comparação das curvas de concentração de traçador nas diferentes malhas utilizadas.

Percebe-se que o tempo gasto para que a concentração de traçador seja constante pouco varia para as malhas 2,3 e 4 enquanto é muito maior para a malha com menos elementos de volume. A figura 4.5 apresenta a medida dos tempos gastos.

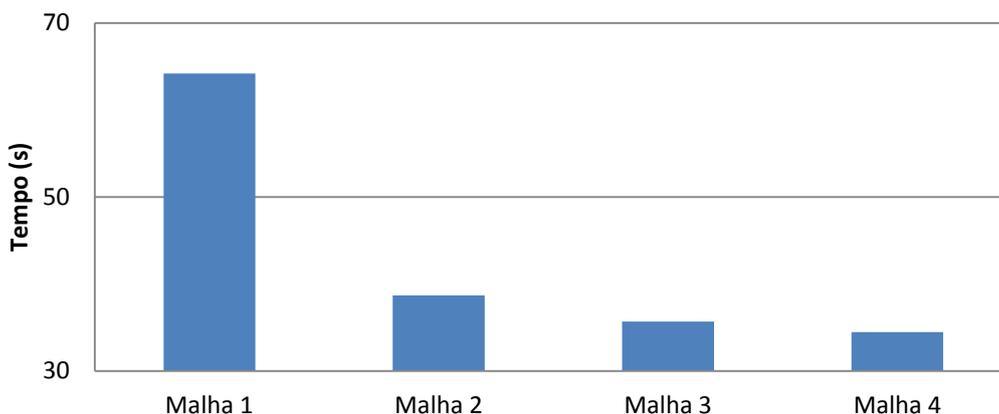


Figura 4.5 – Tempo de mistura gasto em diferentes malhas

Além disso, as curvas da figura 4.4 apresentam comportamento mais semelhante a medida em que a malha é refinada, e para as malhas 3 e 4 obteve-se curvas quase iguais indicando que atingiu-se um padrão.

A malha 4, com maior número de elementos apresentou o menor tempo para estabilização da concentração, entretanto, a malha 3, gerou resultados bem próximos e por ser uma malha um pouco menor, decidiu-se adotar esta para dar sequência ao trabalho de validação e simulação.

4.2 Transferências de enxofre do metal para a escória

A transferência de enxofre entre as fases é controlada por difusão na camada estagnada e é expressa pela equação 4.8.

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{ds}{dt} = k_s \left(C_{s \text{ aço}} - \frac{C_{s \text{ esc}}}{L_s} \right) \quad (4.8)$$

$\frac{1}{A} \cdot \frac{ds}{dt}$ = passagem de enxofre, kg/sm²;

$C_{s \text{ aço}}$ = Concentração instantânea de enxofre no aço, kg/m³;

$C_{s \text{ esc}}$ = Concentração instantânea de enxofre na escória, kg/m³;

k_s = Coeficiente de transferência de massa, m/s;

A = Área da interface escória-metal, m²;

L_s = Partição de enxofre.

Para a realização do cálculo, é necessário conhecer a partição de enxofre, o coeficiente de transferência de massa (k_s) e a área da interface escória-metal.

4.2.1 Determinação da partição de enxofre

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 enxofre da escória, conforme apresentado por Gaye et al (1986), equação 3.12 e 3.13.

Foi determinada a partição de enxofre das escórias analisadas de três tratamentos industriais acompanhados e da escória indicada por Asth (2011), que foi tomada como referência, apresentada na tabela 4.3.

Tabela IV.3 – Composição química da escória sugerida por (Asth, 2011)

ELEMENTO	TEOR (%)
CaO	57
SiO ₂	10
Al ₂ O ₃	25
FeO + MnO	< 1
MgO	8

A propriedade da escória estudada neste trabalho foi a partição de enxofre, entretanto, devem ser analisados outros fatores como sua influência no material refratário e custo para a prática industrial.

4.2.2 Área interfacial metal-escória

A área interfacial é obtida pela utilização do modelo de superfície livre para resolver o encontro das fases envolvidas no transporte de enxofre. Para pares de fluidos presentes no escoamento multifásico calcula-se a área interfacial por unidade de volume (densidade de área interfacial). A integral volumétrica desta variável, portanto,

resultará na área interfacial de todas as unidades de volume em que exista a presença das duas fases escolhidas.

$$A_{\alpha\beta} = |\nabla r_{\alpha}| \quad (4.9)$$

Onde:

$A_{\alpha\beta}$ = Densidade de área interfacial entre as fases alfa e beta, 1/m

r_{α} = Fração de volume na fase alfa

4.2.3 Coeficiente de transferência de massa

De acordo com Incropera et al (2008), o coeficiente de transferência de massa está relacionado ao número de Sherwood, à espessura da camada limite e à difusividade do material na fase estudada, conforme apresentado na equação 4.10.

$$K_s = Sh \cdot \frac{D_s}{d} \quad (4.10)$$

Onde:

$Sh = \frac{h_m L}{D_s}$, Número de Sherwood;

D_s = Difusividade do enxofre na camada estagnada, m²/s;

d = Espessura da camada estagnada, m.

Para uma geometria especificada tem-se:

$$Sh = f(x^*, Re_x, Sc) \quad (4.11)$$

Onde:

Re = Número de Reynolds;

$$Re_x = \frac{\rho u L_x}{\mu}$$

ρ = Densidade, kg/m³;

u = Velocidade, m/s;

L_x = Comprimento da geometria utilizada, m;

μ = Viscosidade, Pa s.

Sc = Número de Schmidt.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_s}$$

Segundo Incropera et al (2008), a metodologia para cálculo do coeficiente de transferência de massa de convecção num determinado sistema exige que, primeiramente, se conheça a geometria e o tipo de escoamento do fluido e se defina uma correlação adimensional apropriada ao fenômeno estudado.

O escoamento próximo à interface escória-metal pode ser aproximado por um escoamento turbulento paralelo sobre uma placa que representa a escória. A figura 4.6 apresenta a trajetória de uma partícula genérica no escoamento do aço em panela, agitado por argônio, que justifica a consideração.

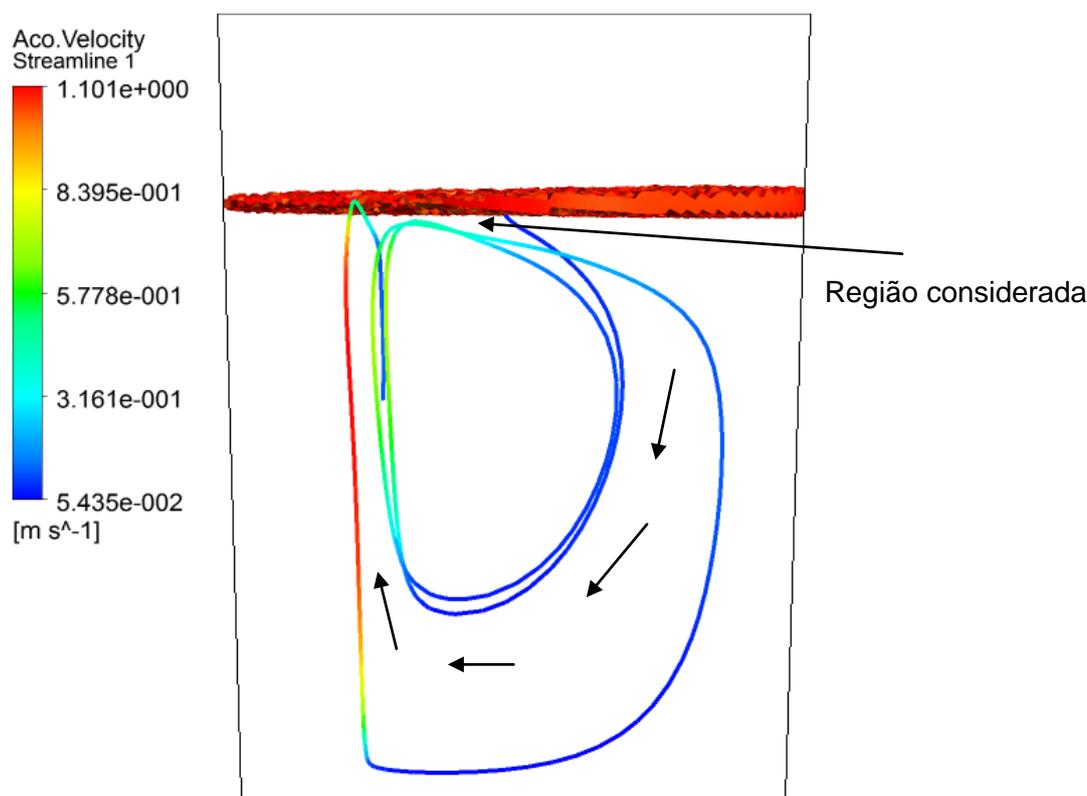


Figura 4.6 - Trajetória de uma partícula, localizada inicialmente na interface escória

metal, durante 120s.

A figura 4.6 mostra que as linhas de fluxo tangenciam a interface escória-metal e isso justifica a hipótese assumida.

Portanto, a correlação adimensional adequada à transferência de massa em regime turbulento, gerado por convecção forçada, é representada pela relação empírica, válida para placa plana, expressa por Incropera et al (2008), conforme a equação 4.12.

$$Sh = 0,029 \cdot Re_L^{4/5} \cdot Sc^{1/3} \quad (4.12)$$

Onde:

$$Re_L = \frac{\rho u_\infty L}{\mu}$$

u_∞ = Velocidade fora da região interfacial, m/s;

L = Comprimento da placa plana, m;

A equação 4.12 pode ser aplicada na transferência de enxofre do metal para a escória, porém é necessário redefinir o número de Reynolds para as condições do presente estudo.

$$Re_i = \frac{\rho u_i d_p}{\mu} \quad (4.13)$$

Onde,

Re_i = Reynolds na interface metal-escória

u_i = Velocidade média do aço na camada limite, m/s;

d_p = Diâmetro da panela na região de interface, m;

Devido a redefinição do número de Reynolds é necessário ajustar a constante de proporcionalidade da equação 4.12, que foi calculada na equação 4.14.

$$Sh = C_1 \cdot Re^{4/5} \cdot Sc^{1/3} \quad (4.14)$$

Substituindo a equação 4.14 em 4.10, obtém-se 4.15 e 4.16:

$$K_s = C_1 \cdot Re^{4/5} \cdot Sc^{1/3} \cdot \frac{D_s}{d} \quad (4.15)$$

$$K_s = C_1 \cdot \left[\frac{vd\rho}{\mu} \right]^{4/5} \cdot \left[\frac{\mu}{\rho D_s} \right]^{1/3} \cdot \frac{D_s}{d} \quad (4.16)$$

Como os termos da equação 4.16 são valores constantes, com exceção da velocidade, a constante C_2 foi definida:

$$C_2 = C_1 \cdot \left[\frac{d\rho}{\mu} \right]^{4/5} \cdot \left[\frac{\mu}{\rho D_s} \right]^{1/3} \cdot \frac{D_s}{d} \quad (4.17)$$

Substituindo 4.17 em 4.16 obtém-se:

$$K_s = C_2 \cdot [v_i]^{4/5} \quad (4.18)$$

Onde:

v_i = Velocidade média do aço na região interfacial, m/s.

4.2.4 Determinação da velocidade do aço na região interfacial

A variável utilizada para determinar o coeficiente de transferência de massa é a velocidade do aço na região da interface metal-escória. Foi investigado o uso da velocidade em cada elemento de volume, e da velocidade média do aço nessa região.

A equação 4.19 representa o cálculo da velocidade média do aço na região interfacial.

$$v_i = \frac{\iiint_D (A_{\alpha\beta} \cdot u_{aço}) dv}{A_{T\alpha\beta}} \quad (4.19)$$

$$A_{T\alpha\beta} = \iiint_D A_{\alpha\beta} dv \quad (4.20)$$

Onde,

D = Domínio;

$A_{\alpha\beta}$ = Densidade de área interfacial entre as fases alfa e beta, 1/m;

$u_{aço}$ = Velocidade do aço, m/s;

dv = Elemento infinitesimal de volume;

$A_{T\alpha\beta}$ = Área da interface entre metal e escória, m².

A determinação da velocidade na interface é encontrada ao exigir que a multiplicação dos três parâmetros: fração de aço, fração de escória e velocidade do aço sejam maior que zero.

4.2.5 Determinação empírica do coeficiente de transferência de massa

Por se tratar de um estudo sobre modelamento de processo, é necessário conhecer os resultados reais a fim de ajustar os parâmetros de simulação que representam o fenômeno industrial. Adotou-se uma metodologia de amostragem que permitisse avaliar a evolução do teor de enxofre ao longo do tratamento do aço e a partição de enxofre.

4.2.5.1 Amostragem

Foram acompanhados três tratamentos industriais de dessulfuração do aço para a obtenção dos seguintes dados:

1. Amostra para análise do teor de enxofre do aço ao longo do tratamento em intervalos de 5 minutos;
2. Amostra para análise de CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeO, MnO, P₂O₅ e S presentes na escória no início e final do tratamento;

A tabela 4.4 apresenta o esquema de amostragem adotado no estudo.

Tabela IV.4 – Identificação das amostras a serem colhidas

Aço	Nº corridas	Amostras		Total
Baixo Enxofre	3	Início de tratamento (escória)	1	3
		Fim de tratamento (escória)	1	3
		Forno panela (aço)	1 análise a cada 5 mim	20
Total				26

Por meio de regressão linear da curva de evolução de enxofre obtida experimentalmente é possível encontrar o coeficiente de transferência de massa empírico, para cada corrida, conforme apresentado na equação 4.21, que também pode ser expressa por 4.22. Essas equações são soluções aproximadas da equação 4.8 que representa a forma geral da passagem de enxofre do aço para a escória.

$$\frac{S-S_{eq}}{S_i-S_{eq}} = e^{\left(\frac{-K_s A t}{V}\right)} \quad (4.21)$$

$$\ln\left(\frac{S-S_{eq}}{S_i-S_{eq}}\right) = \frac{-K_s A t}{V} \quad (4.22)$$

K_s é obtido pela inclinação da reta, equação 4.23, obtida no gráfico gerado pela equação 4.22.

$$a = \frac{-K_s A}{V} \quad (4.23)$$

De posse da equação da reta obtida por regressão linear, da área interfacial e do volume de aço, encontra-se o coeficiente de transferência de massa para cada tratamento.

4.2.6 Determinação da expressão geral do coeficiente de transferência de massa

A equação 4.18, reproduzida abaixo, estabelece a influência da velocidade do aço na região interfacial no coeficiente de transferência de massa.

$$K_s = C_2 \cdot [v_i]^{4/5}$$

Foi obtido o valor de C_2 a partir do coeficiente de transferência de massa determinado empiricamente e da velocidade na interface, calculada no CFX. Assim, tem-se a equação geral determinada a partir de um caso particular.

4.3 Configurações do Modelo

4.3.1 Propriedades dos fluidos simulados

Os materiais simulados no modelo trifásico foram devidamente configurados e a tabela 4.5 apresenta as características utilizadas.

Tabela IV.5 – Propriedades dos materiais simulados (Patil et al 2010 e Mills, K., 2008)

	Aço	Argônio	Escória
Fase	Contínua	Dispersa	Contínua
Densidade - ρ (kg/m ³)	7200	*	2700
**Viscosidade - μ (Pa s)	6,2x10 ⁻³	2,25x10 ⁻⁵	6,5x10 ⁻¹
Temperatura (K)	1823	1823	1750

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

Foram simuladas algumas composições diferentes de escória, e para cada uma dessas composições foram alteradas a viscosidade e densidade, que são fatores muito importantes para a caracterização do processo simulado.

4.3.2 Interação entre os fluidos

As configurações de interação entre os flúidos, *fluid pair models* no CFX, deve ser

ajustada para que o modelo interprete e resolva o escoamento nas regiões de encontro entre as fases. A tabela 4.6 apresenta o coeficiente de tensão superficial entre os fluidos simulados.

Tabela IV.6 – Interação superficial dos fluidos (Patil et al 2010 e Mills, K., 2008)

Interface	Tensão superficial (N/m)
Aço Escória	1,18
Aço Argônio	1,60
Argônio Escória	0,90

No encontro entre um fluido disperso e outro contínuo como no caso de argônio|aço e argônio|escória, foram adotadas as seguintes configurações.

- Modelo de Grace (valor 2) - Abordar as forças de arraste a passagem de bolhas através de uma fase contínua.
- Lopez de Bertodano (0,3) e lift force (0,5) para as forças de não arraste
- Sato Enhanced viscosity para ativar a transferência de turbulência
- Modelo de superfície livre no par aço|escória para simulação estacionária e modelo de mistura neste mesmo par para simular a passagem de enxofre na simulação transiente. Os demais pares foram simulados como modelo de mistura.

4.3.3 Validação e simulação

O modelo matemático foi validado com os dados industriais e a partir dessa validação permitirá a determinação de:

- Perfis de velocidade do aço na panela e na interface escória-metal;
- Evolução do teor de enxofre no metal e na escória, ao longo do tratamento de dessulfuração do aço;
- Avaliação dos efeitos da posição do plugue e vazão de argônio sobre o teor de

enxofre;

- Determinação do tempo ótimo de tratamento.

A validação do modelo foi feita a partir de comparação das curvas de dessulfuração, do sistema ou de pontos específicos, obtidas pela simulação fluidodinâmica com as curvas experimentais.

O modelo validado foi utilizado para investigar a influência de parâmetros como vazão de trabalho, volume de escória e sua composição química, local de amostragem e para definir uma melhor maneira de operação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes Experimentais

Foram acompanhados três tratamentos industriais de dessulfuração do aço com o objetivo de validar o modelo desenvolvido. Os dados referentes a esses tratamentos serão, portanto, apresentados.

5.1.1 Dados industriais

Relação de dados obtidos no acompanhamento experimental para validação do modelo matemático.

A tabela 5.1 apresenta os valores de enxofre e alumínio obtidos por análise química nos tratamentos analisados.

Tabela V.1 - Evolução de enxofre e alumínio com o tempo

Tratamento	Tempo (min)	S (%)	Al (%)
1	0	0,0064	0,0577
	5	0,0058	0,0463
	10	0,0055	0,0409
	15	0,0050	0,0364
	20	0,0045	0,0304
	25	0,0040	0,0247
	30	0,0039	0,0187
2	0	0,0065	0,0404
	5	0,0056	0,0394
	10	0,0054	0,0339
	15	0,0050	0,0308
	20	0,0043	0,0266
	25	0,0039	0,0412
	30	0,0038	0,0420
3	0	0,0060	0,0393
	5	0,0053	0,0308
	10	0,0045	0,0218
	15	0,0041	0,0203
	20	0,0039	0,0168
	25	0,0038	0,0162
	30	0,0037	0,0157

A tabela 5.2 apresenta a análise química da escória no início e no fim dos tratamentos acompanhados e a tabela 5.3 apresenta o ajuste da composição de escória para cálculo de partição de enxofre proposto por Gaye et al (1986).

Tabela V.2 – Análise química dos constituintes da escória no início e final de tratamento

Tratamento		Al₂O₃	CaO	FeO	FeO+MnO	MgO	MnO	P₂O₅	S	SiO₂	TiO₂	S leco₂₀₀
1	Início	22,49	29,81	3,03	8,34	8,71	5,3	0,119	0,047	21,63	1,12	0,046
	Fim	19,05	46,89	1,66	2,53	9,12	0,86	0,055	0,121	16,65	0,5	0,119
2	Início	22,59	45,02	0,65	2,25	8,15	1,6	0,062	0,075	16,12	0,58	0,072
	Fim	17,76	48,48	0,78	1,3	13,2	0,51	0,066	0,125	16,63	0,42	-
3	Início	21,71	48,64	1,02	2,09	6,91	1,07	0,093	0,076	16,18	0,58	0,064
	Fim	19,52	47,97	1,03	1,61	8,64	0,58	0,087	0,102	17,25	0,48	0,101

Tabela V.3 – Ajuste da composição de escória para cálculo de partição de enxofre proposto por Gaye et al (1986)

Tratamento	CaO	MgO	SiO₂	Al₂O₃
1	53,9	5,0	19,2	21,9
2	55,6	5,0	19,1	20,4
3	53,8	5,0	19,3	21,9

5.1.2 Condições operacionais da indústria

A tabela 5.4 apresenta as condições experimentais realizadas na indústria e que foram utilizadas na validação.

Tabela V.4 – Condições operacionais para validação

Ítem	Valor	Unidade
Altura de aço	2,48	m
Espessura da camada de escória	0,12	m
Volume de aço	11,22	m ³
Peso de aço	80,84	t
Volume de escória	0,53	m ³
Peso de escória	1430	kg
Tempo de tratamento	30 - 35	min
Intervalo de amostragem	5	min
Vazão de argônio média	18,00	Nm ³ /h
Vazão plugue 1	13,18	Nm ³ /h
Vazão plugue 2	4,82	Nm ³ /h

5.2 Simulações Matemáticas

Para simular a variação do teor de enxofre durante o tratamento é necessário estimar a área interfacial escória-aço e o coeficiente de transferência de massa. Os resultados destas determinações são apresentados a seguir.

5.2.1 Visão geral da simulação

A figura 5.1 apresenta uma visão geral das fases simuladas em um plano que corta perpendicularmente os dois plugues. O aço está em vermelho, com mudança de cor a medida em que existe contato com o argônio, que é transparente, e a escória está em tons de cinza para uma melhor compreensão das fases simuladas. Logo em seguida, a figura 5.2 apresenta o perfil de velocidade do aço.

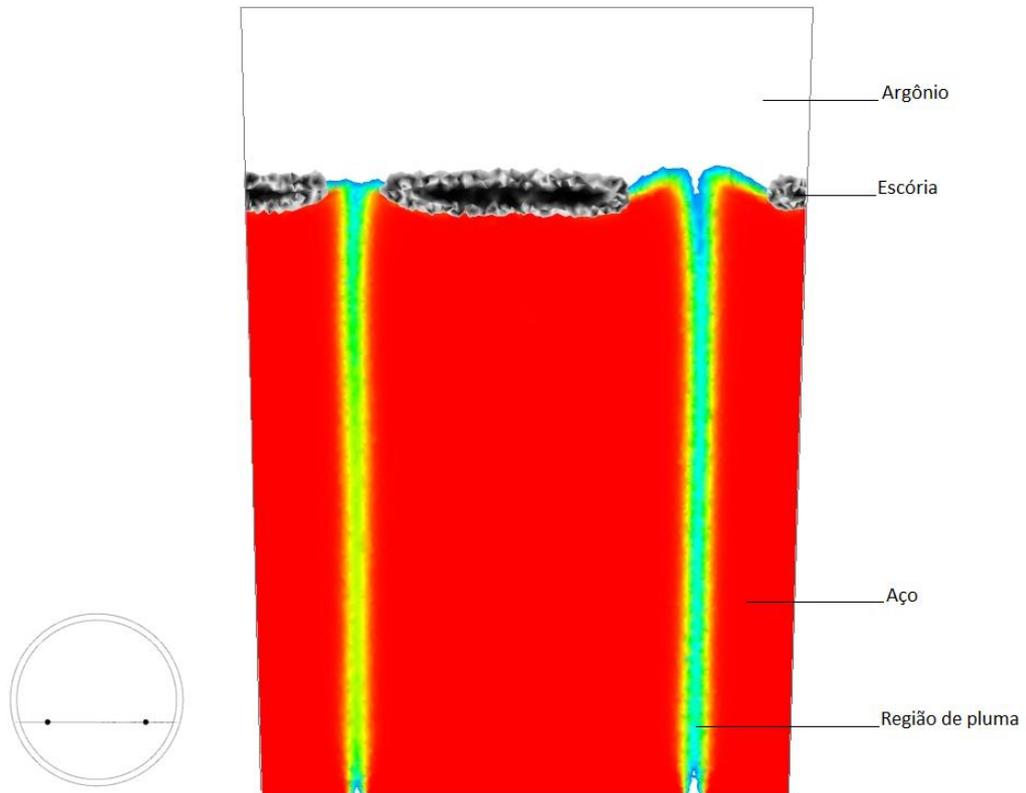


Figura 5.1 – Esquema demonstrativo das fases simuladas

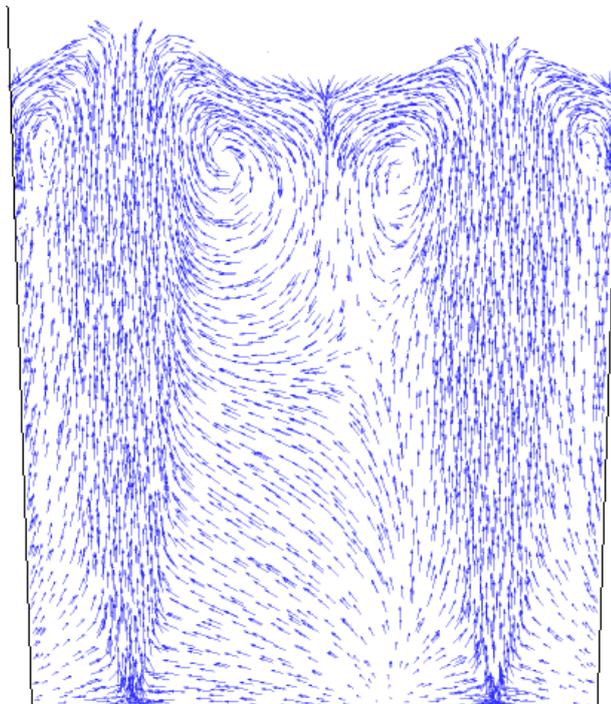


Figura 5.2 – Perfil de velocidade do aço

5.2.2 Características da interface escória-metal

A simulação do sistema trifásico (aço, argônio e escória) no CFX permite determinar e visualizar parâmetros fundamentais para a reação de dessulfuração do aço como abertura do “olho”, área da interface metal-escória além de aspectos gerais da escória, conforme apresentado nas figuras 5.3 a 5.6.

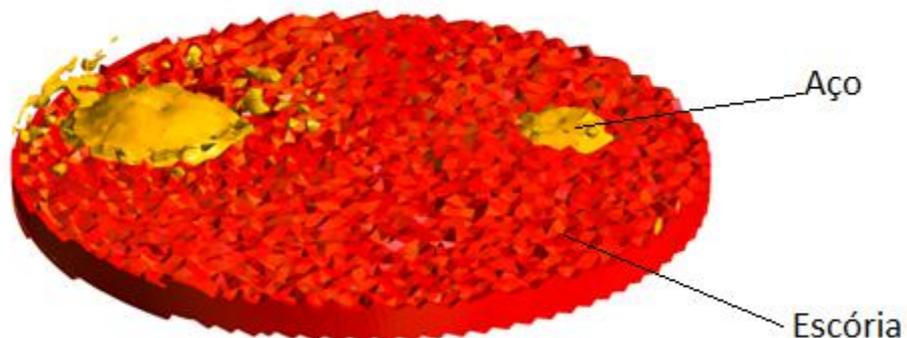


Figura 5.3 – Visão da escória e do aço projetado sobre ela na saída do gás.

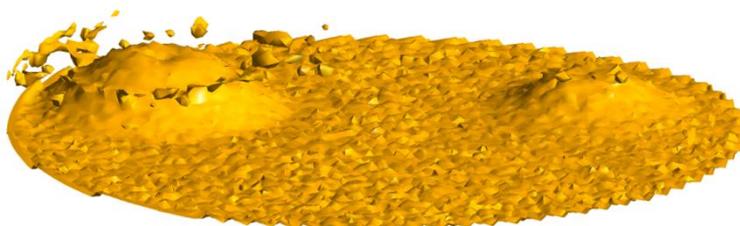


Figura 5.4 – Região interfacial aço-escória utilizada para cálculo da área interfacial



Figura 5.5 – Visão horizontal da região interfacial metal-escória.

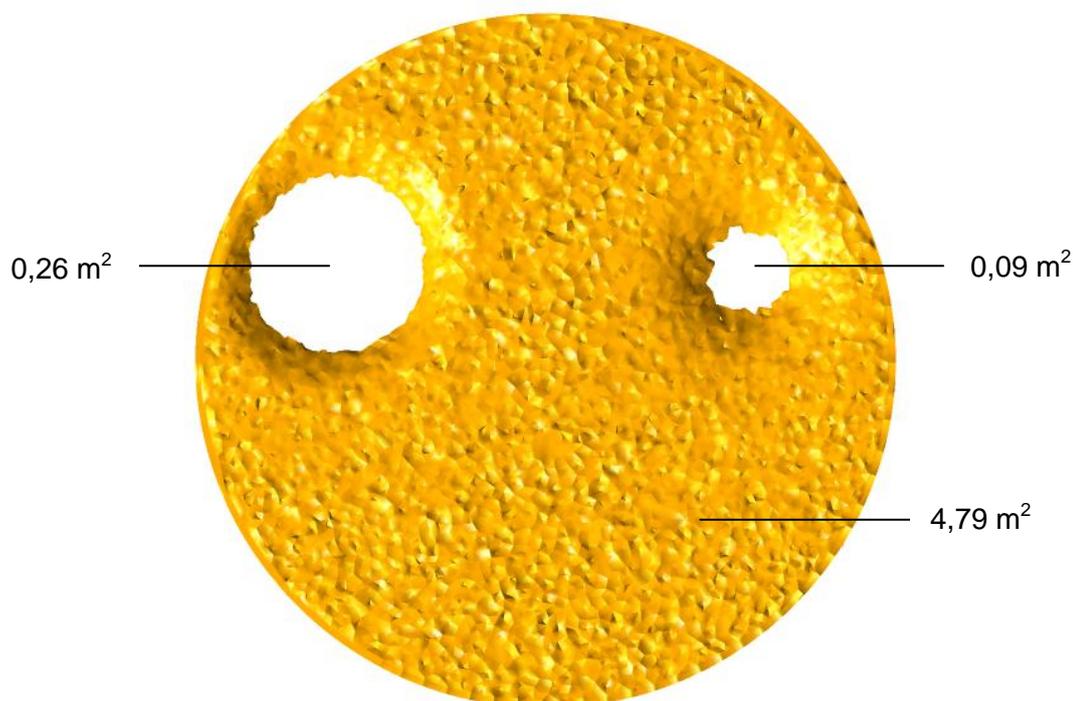


Figura 5.6 – Visão da camada de escória e da abertura de “olho” na saída do gás.

5.2.3 Coeficiente de transferência de massa

A velocidade do aço na região interfacial simulada foi o parâmetro utilizado para incorporar a variação do coeficiente de transferência de massa com a mudança de vazão de argônio. Após algumas simulações, optou-se pelo uso da velocidade média do aço na região interfacial ao invés da velocidade local para cada elemento de volume. Procedeu-se dessa maneira, pois levar em consideração uma velocidade específica para cada ponto deixaria a simulação mais lenta e aumentaria consideravelmente o gasto de recurso computacional. Foi realizada uma comparação entre os resultados obtidos por essas duas maneiras de calcular a velocidade e não houve influência na qualidade dos resultados.

A tabela 5.5 apresenta os valores da velocidade do aço na interface metal-escória determinados através do CFX.

Tabela V.5 – Medidas da velocidade do aço

Velocidade interfacial do aço (m/s)	
V_i média	0,184
V_i máxima	0,604
V_i mínima	0,010
Desvio padrão	0,061

A velocidade máxima do aço é encontrada na região da pluma gerada pelo plugue de vazão maior, e a velocidade mínima é encontrada próximo às paredes da panela. É importante lembrar que a velocidade mínima do aço não é zero, como deveria ser na parede, porque é considerada a velocidade do elemento de volume adjacente à parede e não no ponto localizado na parede.

A figura 5.7 apresenta o gráfico em forma de histograma da velocidade no aço nos elementos de volume da interface metal-escória.

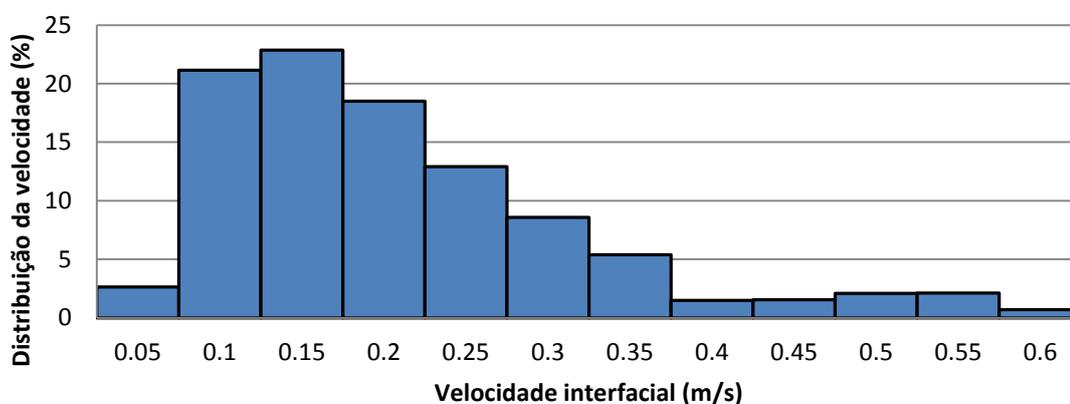


Figura 5.7 – Histograma da distribuição da velocidade na interface escória-metal

A figura 5.7 mostra que a utilização da velocidade média, 0,184m/s, é uma aproximação que representa bem a condição do aço na região interfacial e justifica a sua utilização.

Para determinação da constante C_2 (equação 4.18) usada na estimativa do coeficiente de transferência de massa, foram utilizados resultados experimentais dos ensaios industriais de tratamento de dessulfuração em forno panela. A figura 5.8 apresenta a

evolução do teor de enxofre ao longo do tratamento 1, (dados retirados da tabela 5.1)

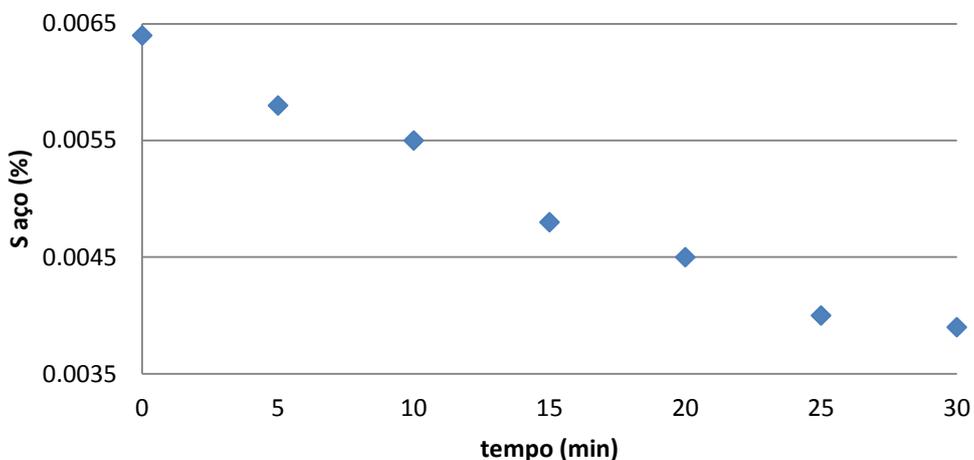


Figura 5.8 – Evolução do teor de enxofre no aço com o tempo do tratamento 1

De posse dos dados, aplica-se a equação 4.22 e obtém-se a figura 5.9 com a regressão linear da curva de evolução de enxofre.

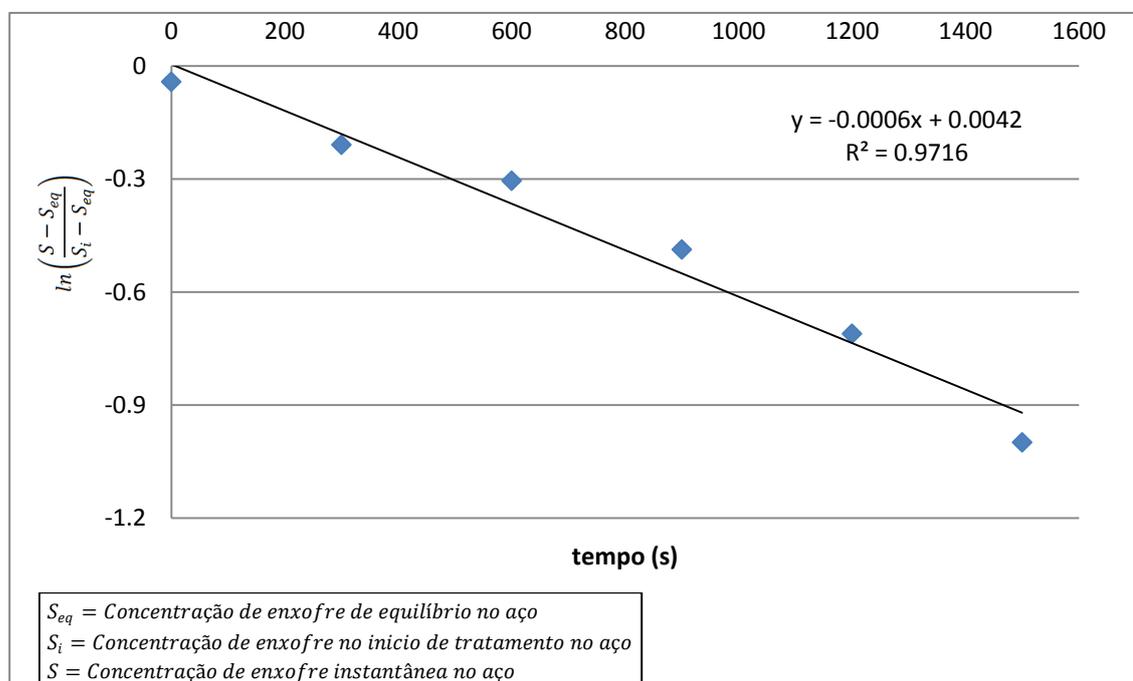


Figura 5.9 – Valores linearizados da análise de enxofre no aço (tratamento 1)

Conforme a equação 4.23, a inclinação da reta (-0.0006) é a razão entre a área da interface metal-escória e o volume de aço na panela, multiplicada pelo coeficiente de

transferência de massa. Então, para a corrida 1:

$$-0,0006 = \frac{-K_s \cdot 20,0196}{11,228} \quad (5.1)$$

$$K_s = 3,37 \times 10^{-4} \text{ m/s} \quad (5.2)$$

Seguindo a mesma metodologia, obtém-se os valores apresentados na tabela 5.6. Adotou-se o K_s médio estimado para validação do modelo.

Tabela V.6 – Valores de coeficiente de transferência de massa experimentais

Tratamento	K_s (m/s)
1	$3,37 \times 10^{-4}$
2	$3,36 \times 10^{-4}$
3	$4,49 \times 10^{-4}$
Média	$3,74 \times 10^{-4}$

Utilizando-se a velocidade do aço na interface metal-escória, obtido no pós-processamento do CFX, apresentada na tabela 5.5 e o K_s médio, tabela 5.6, é possível resolver a equação 4.18.

$$3,74 \times 10^{-4} = C_2 \cdot [0,1846]^{4/5} \quad (5.3)$$

$$C_2 = 1,45 \times 10^{-3} \quad (5.4)$$

Dessa forma, obtém-se a expressão geral para o coeficiente de transferência de massa que pode ser aplicada as diferentes condições operacionais.

$$k_s = 1,45 \times 10^{-3} \cdot [v_i]^{4/5} \quad (5.5)$$

A equação 4.14 pode ser representada pela correlação adimensional expressa na seguinte forma.

$$Sh = 0,551 \cdot Re^{4/5} \cdot Sc^{1/3} \quad (5.6)$$

Substituindo a equação 5.6 em 4.10, tem-se a equação que representa o coeficiente de transferência de massa de enxofre no processo de dessulfuração do aço e que foi utilizada na validação do modelo.

$$K_s = 0,551 \cdot \left[\frac{v_s d \rho}{\mu} \right]^{0,80} \cdot \left[\frac{\mu}{\rho D_s} \right]^{0,33} \cdot \frac{D_s}{d} \quad (5.7)$$

A tabela 5.7 apresenta expressões equivalentes para a transferência de massa determinada por diferentes autores.

Tabela V.7 – Expressões de coeficiente de transferência de massa encontradas na literatura consultada.

Autor	Expressão de Ks	Influência da velocidade em Ks
Kharlasin (2010)	$K_s = 0,55U^{0,5} \cdot D_s^{0,65} \cdot v^{-0,15} \cdot D_n^{-0,5}$	$K_s \approx U^{0,5}$
Clinton (1982)	$K_s = 1,33 \cdot \left[\frac{v_s d \rho}{\mu} \right]^{0,70} \cdot \left[\frac{\mu}{\rho D_s} \right]^{0,33} \cdot \frac{D_s}{d}$	$K_s \approx U^{0,70}$
Pistorius (1999)	$K_s = 8,3 \times 10^{-7} \cdot E/A$	$K_s \approx U^1$

* E, Potência calculada a partir da velocidade de entrada do gás

Pistorius (1999), ao indicar relação entre coeficiente de transferência de massa e vazão de gás igual a um, sugere linearidade entre os dois parâmetros, o que não acontece nas simulações observadas. Kharlasin (2010), por sua vez, sugere relação da ordem 0,5, entretanto, segundo Incropera et al (2008), essa relação é válida para regime laminar. Clinton (1982) utiliza 0,7, valor próximo ao utilizado neste trabalho, 4/5, conforme equação 5.5, que é apresentado por Incropera et al (2008) baseadas nas analogias de Chilton-Colburn.

5.2.4 Determinação da partição de enxofre

Foi aplicada a metodologia de cálculo de partição de enxofre proposta por Gaye et al

(1986), para escórias sem fluorita, expressa nas equações 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15 para a composição química da escória obtida em cada análise. A equação 5.8 expressa a forma utilizada para efetuar o cálculo da partição de enxofre.

$$L_S = 10^{\left(\frac{B}{A} - \frac{13.300}{T} + 2,82\right)} \cdot \frac{f_S}{h_o} \cdot \frac{\rho_e}{\rho_a} \quad (5.8)$$

Onde:

A e B = parâmetros calculados pelas equações 3.13 e 3.14, respectivamente;

L_S = Partição de enxofre;

T = temperatura, K;

f_S = Coeficiente henriano de atividade do enxofre no metal;

h_o = Atividade henriana do oxigênio no metal, calculada pela equação 3.6;

ρ_a = densidade do aço, kg/m³;

ρ_s = densidade da escória, kg/m³.

A tabela 5.8 apresenta a partição de enxofre de algumas das escórias utilizadas no estudo.

Tabela V.8 – Composição química em porcentagem de algumas escórias utilizadas.

Escória	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	μ (cp)*	Ls
Usina 1	53,9	5,0	19,2	21,9	-	~650	18,4
Asth (2011)	57,0	8,1	10,2	24,7	-	~600	52,4
Usina 2**	45,6	12,1	5,0	25,5	7,5	~550	138,7

*Dados retirados de Mills, K. (2008), **Ls determinado pela figura 3.5 b

Os valores de partição de enxofre e de viscosidade da escória são utilizados para definir as características da escória na configuração do modelo no CFX.

5.3 Validação do Modelo

A validação do modelo é a etapa principal do trabalho de simulação matemática. A

partir do modelo desenvolvido foram calculadas as variações do teor de S ao longo do tratamento para as condições testadas experimentalmente. Os resultados são apresentados nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12 numa comparação feita com os valores de enxofre analisados em cada tratamento.

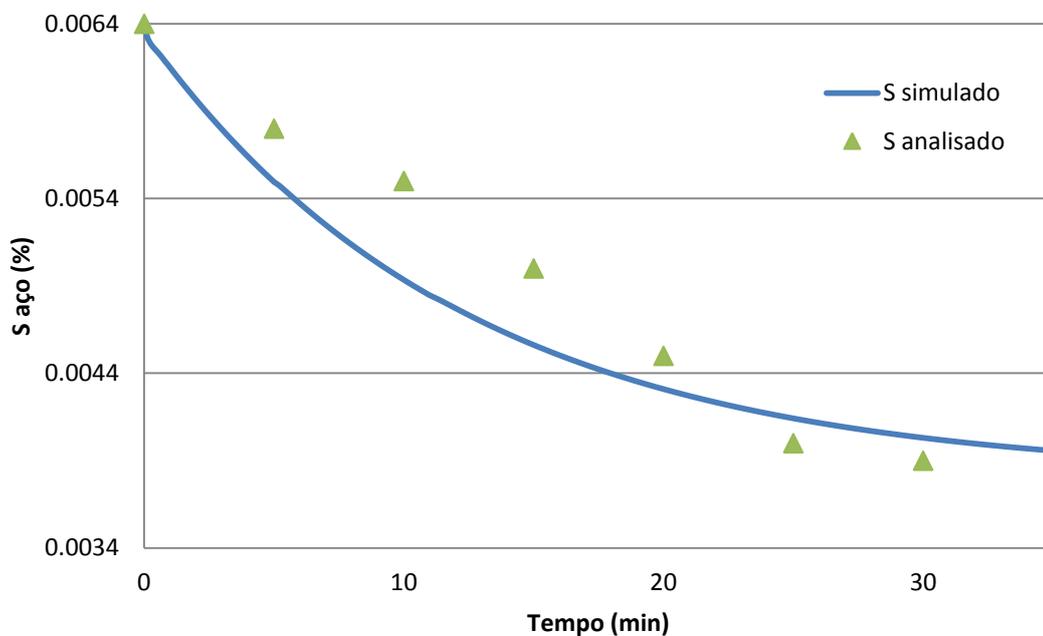


Figura 5.10 – Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Corrida 1)

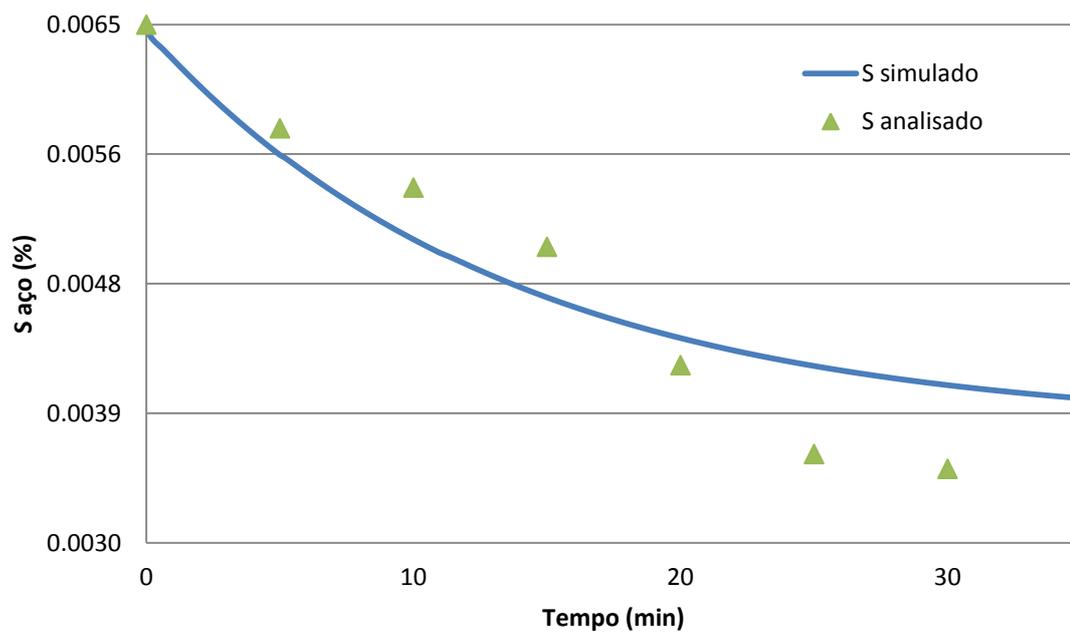


Figura 5.11 – Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e

simulado (Corrida 2)

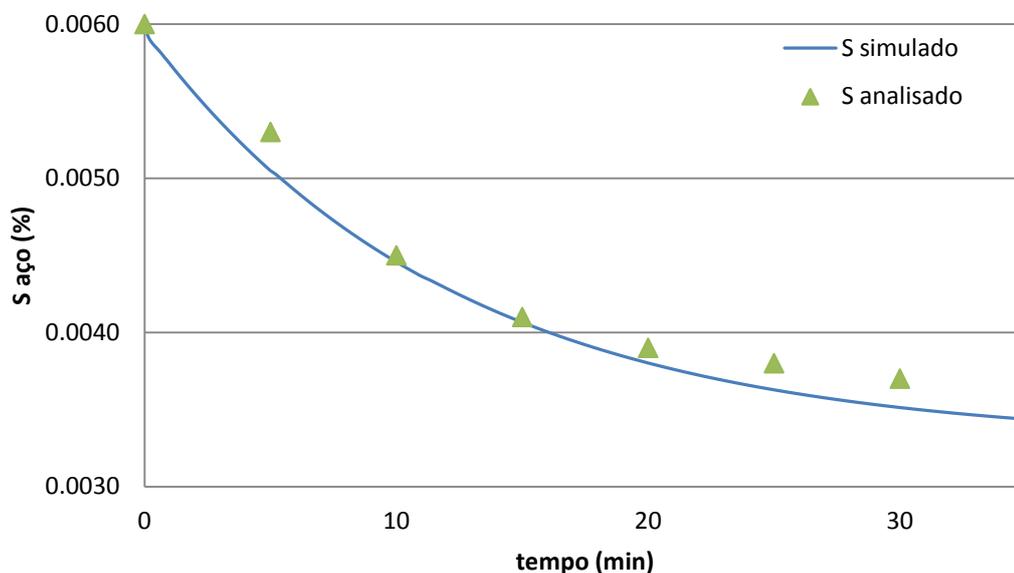


Figura 5.12 – Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado (Corrida 3)

Verificou-se que o modelo foi capaz de prever as concentrações de enxofre no aço ao longo do tratamento com exatidão aceitável e, dessa forma, considera-se o modelo validado. A partir desses resultados, o modelo pode ser utilizado para realizar simulações analisando o efeito de diversas variáveis sobre a taxa de dessulfuração.

É possível perceber que as corridas 1 e 2 (5.10 e 5.11) apresentam dois momentos característicos de dessulfuração: lenta no início e consideravelmente rápida após 15 minutos. Isso pode ter ocorrido por uma necessidade de mais tempo para formação da escória devido à adição de cal no forno panela. É recomendável que toda cal seja adicionada na etapa do vazamento de aço do convertedor para a panela para acelerar a formação de escória.

Pelos resultados obtidos, pode-se afirmar que a equação de transferência de enxofre está representando bem a dessulfuração ocorrida na prática e espera-se ser possível exportá-la a outros sistemas com diferentes condições operacionais e geometria da panela de aço.

5.4 Análise do Efeito de Variáveis Operacionais

A partir da validação obtida, o modelo matemático foi utilizado para simular os efeitos de alguns parâmetros do processo de dessulfuração do aço.

As simulações de investigação do efeito das variáveis foram realizadas tomando sempre como base os valores de partição de enxofre e enxofre ao final de tratamento da corrida três, pois esta apresentou melhor representatividade dos dados obtidos por análise química.

5.4.1 Efeito do local de amostragem na evolução de enxofre ao longo do tratamento

Para determinar a influência do ponto de amostragem na evolução de enxofre ao longo do tratamento foram adotados cinco pontos de medida. A figura 5.13 apresenta a localização esquemática dos pontos na panela.

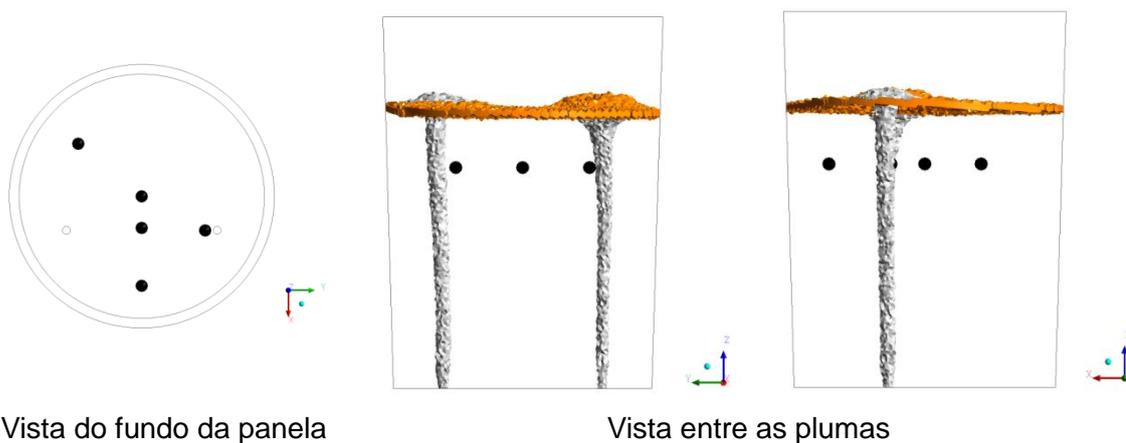


Figura 5.13 – Localização esquemática dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem foram definidos variando a posição, porém todos na altura de 2m, o que garante uma camada de 50cm de aço abaixo da linha de escória como pratica adotada na indústria.

A tabela 5.9 apresenta as coordenadas dos pontos utilizados para estudar o efeito do local de amostragem.

Tabela V.9 – Coordenadas dos pontos de amostragem do aço.

	X (m)	Y (m)	Z altura(m)
P industrial	0,32	0,6	2,0
P 2	0,30	0	2,0
P 3	-0,50	-0,6	2,0
P 4	0,85	0	2,0
P 5	0	0	2,0

Além dos pontos de amostragem, utilizou-se a média da concentração de enxofre no aço para comparar com as curvas de dessulfuração. Os resultados são apresentados na figura 5.14.

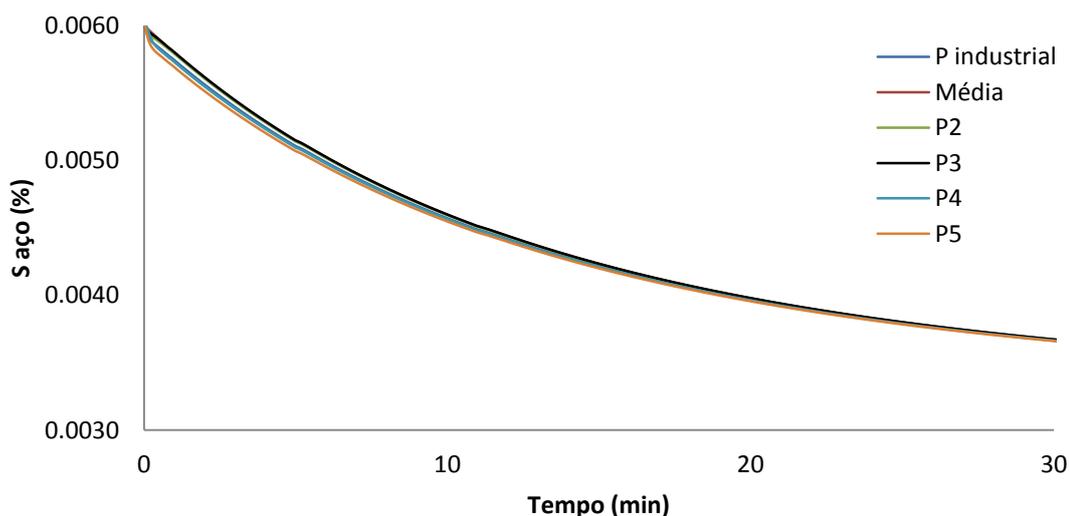


Figura 5.14 – Evolução do teor de enxofre em diferentes pontos de amostragem

A figura mostra que o teor de enxofre é pouco afetado pelo local de tratamento. Isso indica que a panela estudada, com dois plugues, apresenta boas condições de homogeneização do banho.

A diferença resultante da alteração do local de amostragem pode ser percebida nos minutos iniciais de tratamento, entretanto, a faixa de variação dos valores é baixa e é da mesma ordem dos erros de análise química.

A figura 5.15 apresenta a variação dos teores de enxofre para os cinco primeiros

minutos de tratamento em diferentes pontos de amostragem de enxofre.

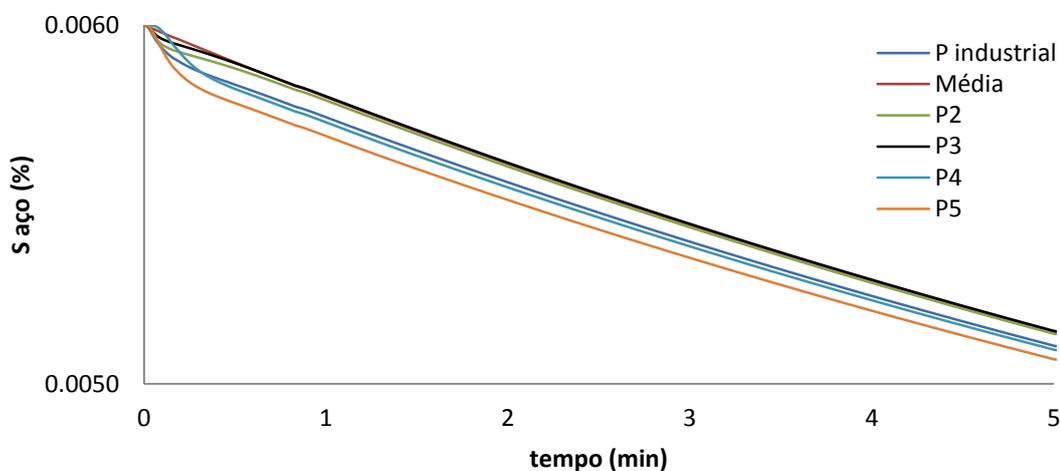


Figura 5.15 – Evolução do teor de enxofre em diferentes pontos nos primeiros 5 minutos de tratamento.

Apesar da diferença existente nos minutos iniciais, os pontos e a média apontam para um resultado de dessulfuração comum e, portanto, o local de amostragem industrial está representativo e não precisa ser ajustado.

5.4.2 Efeito da vazão de argônio

Para determinar a influência da vazão de gás na dessulfuração de aço foram utilizados valores diferentes de vazão de argônio e mantidos todos os outros parâmetros como volume e composição de escória e volume de aço. Foram realizadas simulações para as seguintes vazões: 10, 18 e 45 Nm³/h até que fosse atingida a concentração final de enxofre analisada na corrida 3, 37ppm.

A figura 5.16 apresenta a influencia da variação de vazão na dessulfuração.

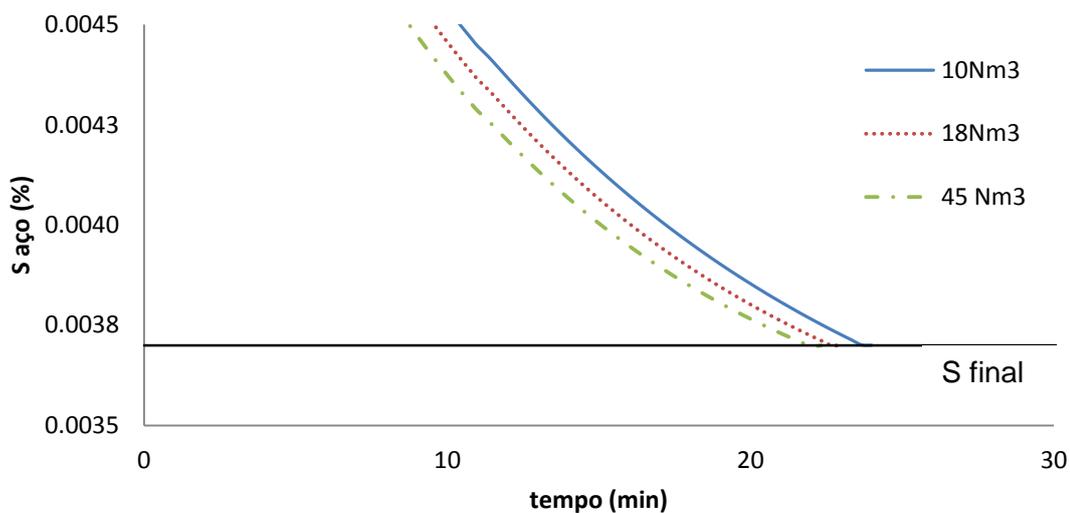


Figura 5.16 – Influência da vazão de gás na dessulfuração do aço.

A figura permite concluir que o aumento da vazão, dentro da faixa testada, tem baixa influência na dessulfuração do aço. Os tempos de tratamento para dessulfurar o aço de 60ppm para 37ppm nas diferentes vazões são apresentados na tabela 5.10.

Tabela V.10 – Influência da vazão no tempo de dessulfuração

Vazão (Nm ³ /h)	Tempo (min)
10	24,0
18	23,0
45	22,3

A baixa influência da vazão de argônio no tempo de tratamento deve-se ao fato de que a condição simulada (2 plugues) garante a presença do enxofre na interface em quantidade suficiente de modo que a convecção não seja uma etapa determinante no processo de dessulfuração de aço. Com o enxofre já disponível na frente de reação mesmo em vazões mais baixas, o aumento da vazão irá resultar em maior agitação do banho, mas não irá modificar significativamente o tempo de tratamento.

Um fator importante que deve ser considerado ao realizar a alteração de vazão de argônio é a área de “olho” criada na saída da pluma. Esse parâmetro foi acompanhado durante o estudo da vazão e é apresentado na tabela 5.11.

Tabela V.11 – Área de “olho” formada durante o tratamento

Vazão de argônio (Nm ³ /h)	Área de “olho” (m ²)	Área total (m ²)
10	0,24	
18	0,35	4,76
45	0,69	

Conforme a tabela 5.11, o aumento da vazão faz com que o aço fique exposto ao ambiente pelo aumento do “olho”, o que prejudica a qualidade do aço devido à absorção de elementos como nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. Dessa forma, a vazão não deve ser aumentada, mas testes para sua diminuição podem ser realizados sem que haja grandes variações no tempo de tratamento.

A velocidade na interface metal-escória, responsável pela variação do coeficiente de transferência de massa, pode ser facilmente calculada no CFX, entretanto, é um parâmetro de difícil medição na planta industrial. Por isso, é mais conveniente, para o controle operacional da dessulfuração do aço, relacionar o coeficiente de transferência de massa com a vazão de argônio, conforme apresentado na figura 5.17.

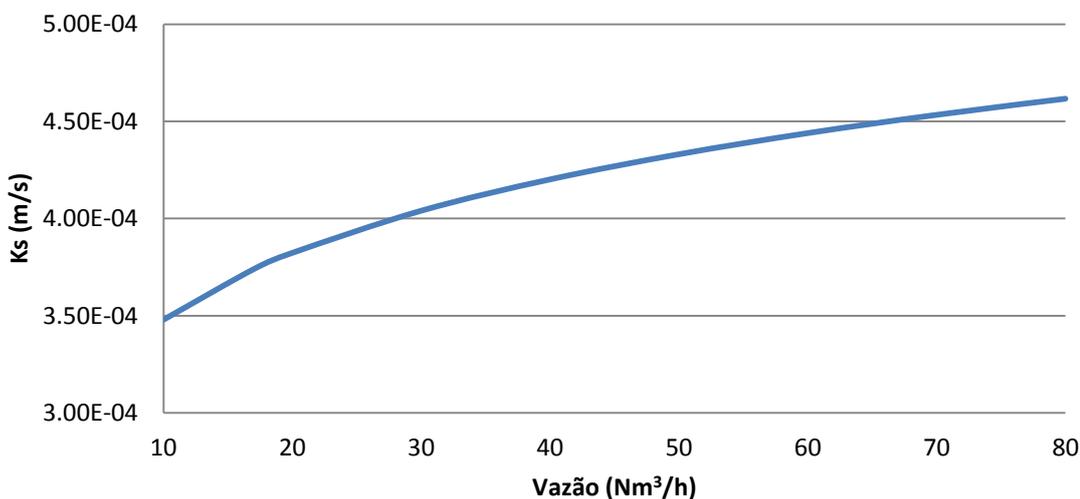


Figura 5.17 – Influência da vazão de argônio no coeficiente de transferência de massa.

Portanto, o aumento da vazão de gás apresenta um ligeiro aumento no coeficiente de transferência de massa e um significativo aumento na abertura de “olho” na saída do gás. Pode-se afirmar que o aumento da vazão de gás não é recomendado para a

configuração de dois plugues simulada.

5.4.3 Efeito da composição química da escória

Para determinar a influência da composição da escória utilizada na dessulfuração do aço foi utilizada a escória proposta por Asth (2011) para calcular a partição de enxofre, alterando assim a densidade e viscosidade do material, e alimentar o modelo de dessulfuração.

A tabela 5.12 apresenta a comparação da escória utilizada para validação, corrida 3, e a proposta por Asth (2011).

Tabela V.12 – Composição química dos principais componentes das escórias utilizadas

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ls
Experimento 3	57,0	8,0	10,0	25,0	18,41
Asth (2011)	53,8	5,0	19,3	21,9	52,39

A figura 5.18 apresenta a previsão realizada pelo modelo matemático para a evolução de enxofre em tratamentos com escórias diferentes.

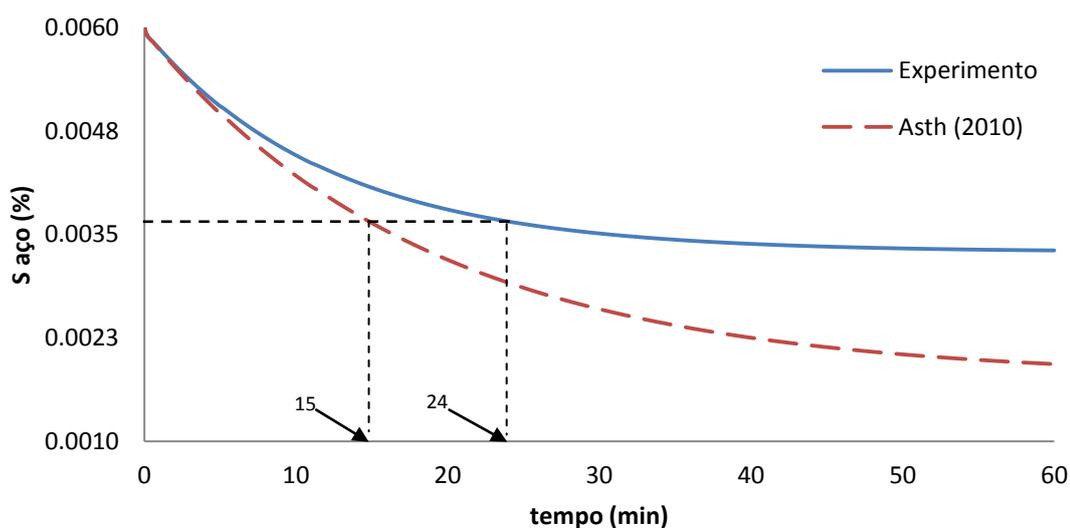


Figura 5.18 – Efeito da composição química da escória na dessulfuração do aço.

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a mudança da composição química da escória utilizada no tratamento de dessulfuração do aço exerce grande influência no tempo de tratamento e no limite de dessulfuração.

A alteração desse parâmetro é uma ferramenta muito importante para a eficiência do processo de dessulfuração do aço. Como pode ser observado na figura 5.18, houve um ganho de 9 minutos, o que corresponde a 37% a menos no tempo gasto para alcançar os mesmos teores de enxofre. Além disso, a escória proposta por Asth (2011) resulta em teores de equilíbrio da ordem de 20ppm, uma redução de 45% no teor de enxofre observado nos experimentos acompanhados.

Além disso, os resultados obtidos na simulação matemática utilizando a escória proposta por Asth (2011) estão compatíveis com os teores de enxofre de 20ppm obtidos ao final de tratamento de dessulfuração de aço pelo referido autor. Isso confirma que o uso da metodologia de Gaye et al (1996), para cálculo da partição de enxofre para escórias sem fluorita, está prevendo corretamente.

5.4.4 Volume de escória

O volume de escória utilizado no processo de dessulfuração do aço é outro fator importante, que deve ser muito bem controlado. A figura 5.19 apresenta os resultados de simulação da variação desse parâmetro (11 e 13cm) com o de validação (12cm), realizadas para vazão de $18\text{Nm}^3/\text{h}$.

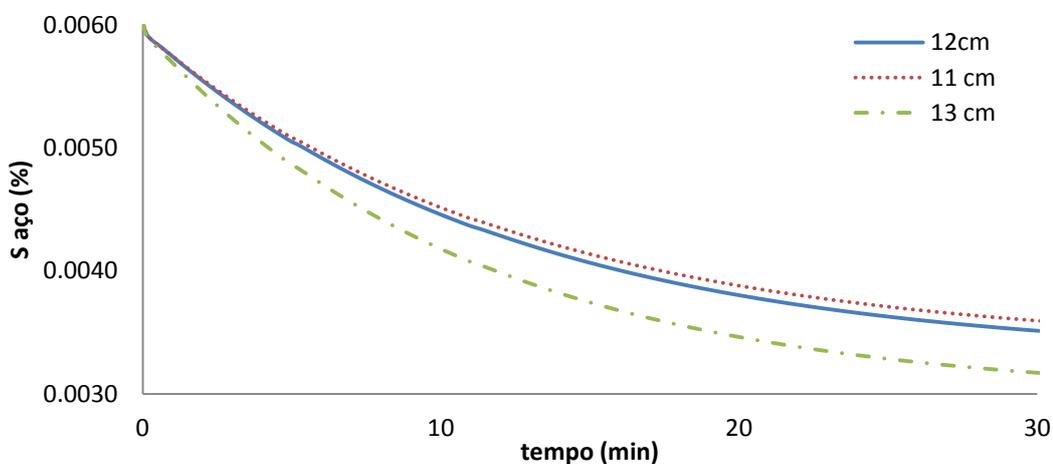


Figura 5.19 - Influência da camada de escória na dessulfuração do aço

Com o aumento da camada de escória, a concentração de enxofre no produto da reação é reduzida o que resulta em uma maior força motriz para a reação de dessulfuração e deslocamento de equilíbrio químico favorável à dessulfuração do aço. Isso explica os melhores resultados obtidos para o aumento do volume de escória.

A variação da camada de escória representa a alteração da razão entre peso de escória por tonelada de aço. A tabela 5.13 apresenta a correspondência entre camada de escória e volume de escória.

Tabela V.13 – Relação entre camada de escória e volume de escória

Camada de escória (cm)	Volume de escória (kg/t)
11	16,40
12	17,67
13	19,05

A variação da espessura da camada de escória resulta em mudança na abertura do “olho” conforme apresentado na tabela 5.14.

Tabela V.14 – Área de “olho” formada durante o tratamento

Camada de escória (cm)	Área de “olho” (m²)
11	0,46
12	0,35
13	0,27

A diminuição da camada de escória não deve ser realizada, pois além de aumentar a área do “olho”, apresenta o pior resultado de dessulfuração. Por outro lado, o aumento da camada de escória para 13 cm protege o aço e apresenta melhor resultado de dessulfuração. Entretanto, essa medida deve ser tomada com muito critério, pois apresenta significativo aumento de custo de material escorificante. Deve-se ressaltar ainda que o ajuste da composição química de escória deve ser prioritário em relação ao volume de escória na obtenção de aço ultra-baixo enxofre.

5.5 Aplicação do Modelo

Após validação e simulações, o modelo foi aplicado às condições operacionais de uma segunda indústria visitada, onde foram acompanhados dois tratamentos de dessulfuração do aço.

Nessa indústria, o tratamento é realizado em duas etapas: a primeira caracteriza-se pela agitação vigorosa do banho por injeção de 72 Nm³/h de argônio por plugue poroso e tem duração de cinco a seis minutos; a segunda etapa é realizada sem injeção de argônio sendo a agitação do metal realizada por meio de indução eletromagnética. Dessa forma, o tratamento não pode ser completamente simulado pelo modelo, pois esse não é ajustado ao uso de agitador eletro-magnético; entretanto, a etapa inicial pode ser simulada, pois, consiste em fenômenos da mesma natureza que o modelo é capaz de prever.

A tabela 5.15 apresenta as características da panela e as condições operacionais da indústria 2.

Tabela V.15 – Condições operacionais e configuração da panela da indústria 2.

	Ítem	Valor	Unidade
Domínio	Altura total	3,41	m
	Diâmetro da base	2,37	m
	Diâmetro do topo	2,49	m
	Diâmetro do plugue	12	cm
	Número de plugues	1	-
	Capacidade	90	t
Condições operacionais	Altura de aço	2,52	m
	Espessura da camada de escória	0,14	m
	Volume de aço	12,45	m ³
	Massa de aço	89,68	t
	Volume de escória	0,71	m ³
	Peso de escória	1450	kg
	Tempo de tratamento	5 - 6	min
	Vazão de argônio média	72	Nm ³ /h
Área interfacial (resultado CFX)	21,11	m ²	

A tabela 5.16 apresenta as análises de enxofre no aço obtidas nos tratamentos acompanhados.

Tabela V.16 – Teores de enxofre inicial e a 5,5 minutos de tratamento

Tempo (min)	Tratamento 1 (S %)	Tratamento 2 (S %)
0	0,0159	0,0157
5,5	0,0097	0,0101

Além de utilizar uma panela diferente e plugue poroso no centro, esse processo de dessulfuração utiliza fluorita na composição química de escória, conforme apresentada na tabela 5.17.

Tabela V.17 – Composição química dos principais constituintes da escória (%)

Tratamento	CaO	MgO	SiO₂	Al₂O₃	CaF₂	Ls
1	49,3	13,7	5,0	25,1	7,5	138,7
2	45,6	12,1	5,1	25,5	8,0	142,5

A partir da composição química, foi determinada a partição de enxofre ($L_s \cong 140$) com base no diagrama ternário apresentado na figura 3.5 (b), (Gaye et al, 2004).

A figura 5.20 apresenta a aplicação do modelo matemático de dessulfuração do aço às condições operacionais citadas.

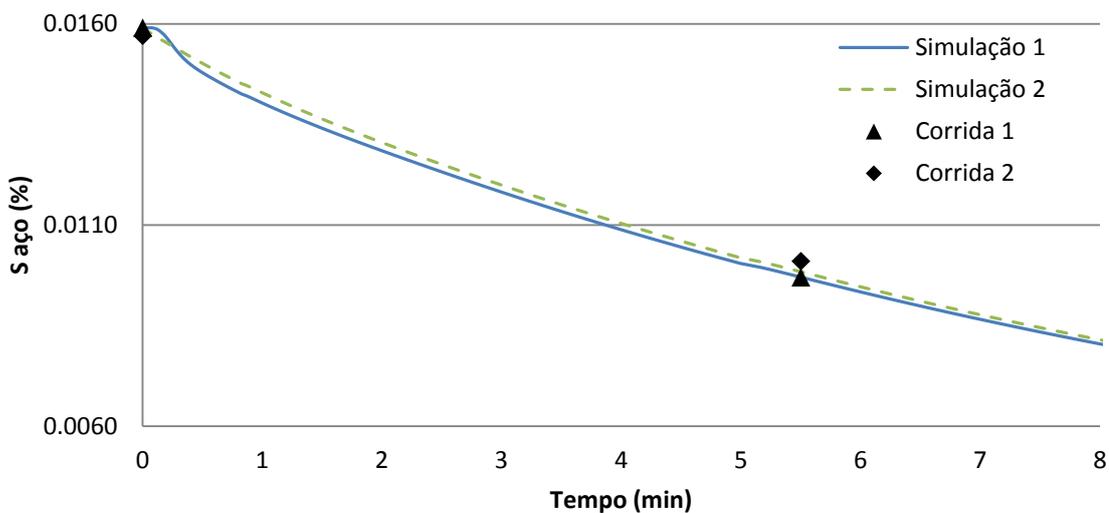


Figura 5.20 – Evolução de enxofre no aço na usina 2

A evolução de enxofre prevista pelo modelo matemático ajustado para outra condição e outra dimensão de panela apresentou ótimos resultados na aplicação às condições da indústria 2, mesmo com a diferença do número de plugues e da vazão de argônio.

Pode-se afirmar que o modelo matemático de dessulfuração do aço desenvolvido no presente trabalho é capaz de representar com boa precisão qualquer tratamento de dessulfuração do aço em panela agitada por argônio.

5.6 Comparação da Configuração de Plugue Poroso

Como parte final do trabalho, realizou-se a comparação das panelas utilizadas. A principal diferença entre elas é o número de plugues utilizados, e conseqüentemente, sua localização.

Foram ajustadas as mesmas condições operacionais: Vazão ($45\text{Nm}^3/\text{h}$), volume de escória ($17,67\text{ kg/t}$), mesma concentração de enxofre inicial no aço e na escória. Foi simulado um tratamento de 50 minutos de duração. A figura 5.21 apresenta o resultado obtido.

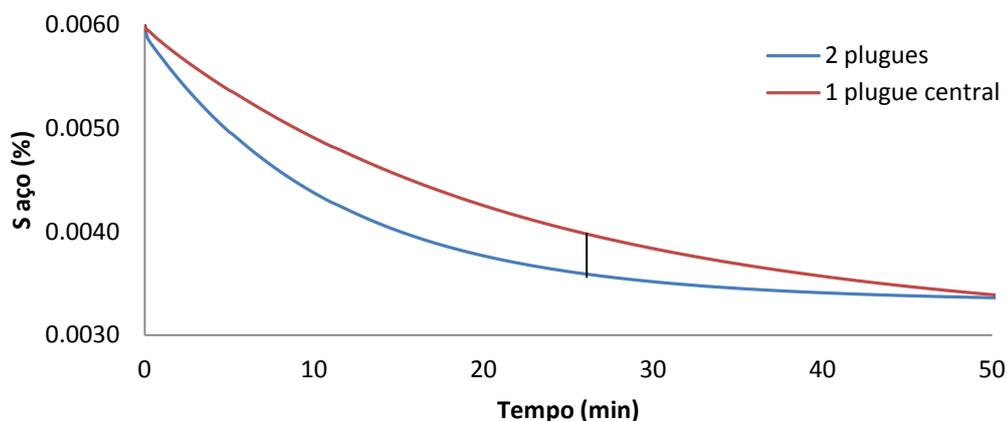


Figura 5.21 – Comparação da evolução de enxofre em panela de 1 plugue e 2 plugues.

A figura mostra que os dois tratamentos simulados, por possuírem escórias com volume específico (kg/t) e composição química iguais, apresentam o mesmo teor de enxofre no aço ao final do tratamento. Porém, as evoluções de enxofre são diferentes: com a configuração de dois plugues, a velocidade de dessulfuração é maior, atingindo o equilíbrio cerca de 20 minutos mais cedo.

A tabela 5.18 apresenta a comparação da abertura de “olho” das simulações

Tabela V.18 – Área de “olho” formada durante o tratamento

Configuração	Área de “olho” (m ²)	*Área total (m ²)
1 plugue	1,57	4,80
2 plugues	0,69	4,76

*São diferentes, pois as panelas são diferentes

A figura 5.22 apresenta uma comparação do teor de enxofre em alguns instantes ao longo de 35 minutos de tratamento. A panela com dois plugues apresenta um teor de enxofre da ordem de 5 ppm mais baixo num mesmo tempo de tratamento. Tal diferença só começa a diminuir a partir de 28 minutos de tratamento, marcado na figura 5.21, quando ambas se aproximam do equilíbrio. Por tudo isso, pode-se afirmar que a configuração com dois plugues é vantajosa.

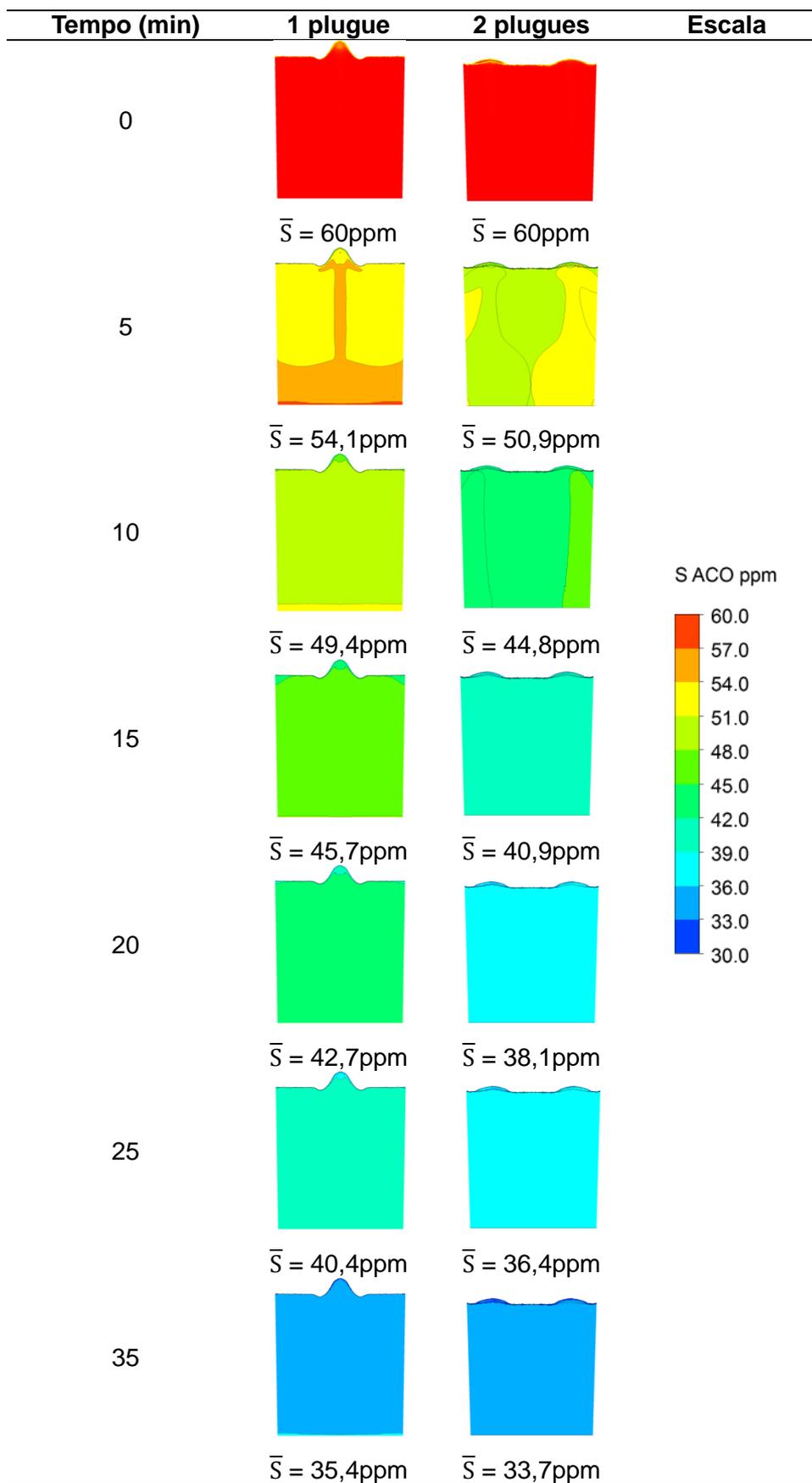


Figura 5.22 – Esquema demonstrativo da dessulfuração do aço

A explicação para a diferença na evolução do teor de enxofre nos tratamentos simulados se deve à melhor homogeneização do aço quando utilizada a configuração de dois plugues. Pode-se afirmar que além da difusão do enxofre na camada limite, é importante o transporte de enxofre por convecção até a camada limite.

Os perfis de velocidade das simulações são apresentados na figura 5.23.

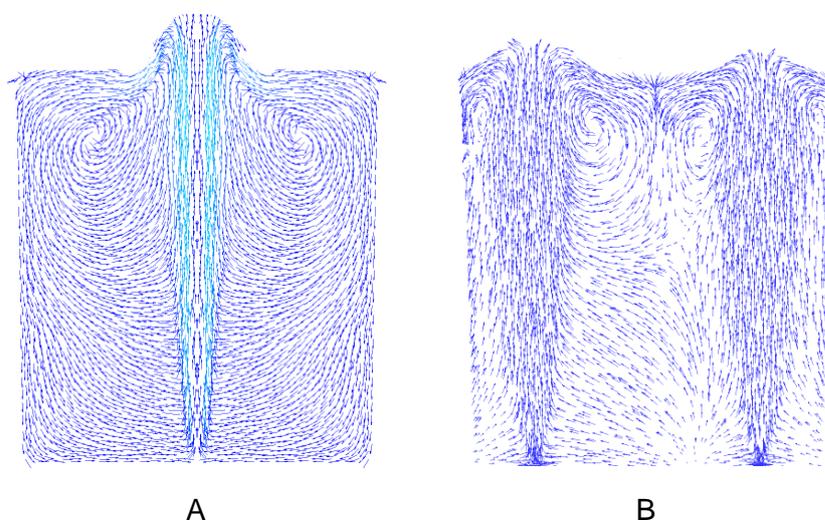


Figura 5.23 – Perfis de velocidade nas duas configurações simuladas.

Conforme apresentado na figura 5.23 B, quando se utiliza dois plugues, as linhas de fluxo estão direcionadas para a escória e com pouca recirculação na panela. Isso garante a presença do enxofre na região de interface para reagir com a escória.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo matemático do escoamento trifásico (aço-escória-gás) para a simulação da dessulfuração do aço. Foram realizadas simulações em estado estacionário pra determinar o perfil de velocidade das fases; utilizou a abordagem de superfície livre entre metal e escória para detalhamento da região interfacial e modelo de mistura para abordar a interação entre os fluidos líquidos e gasosos; o enxofre inserido como uma variável adicional que não influencia as grandezas turbulentas;

A partir dos resultados obtidos, foram tiradas as seguintes conclusões:

Foi determinada uma correlação adimensional para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na interface escória-metal validada a partir dos dados coletados na indústria:

$$Sh = 0,551 \cdot Re^{4/5} \cdot Sc^{1/3}$$

Em que:

Sh - Número de Sherwood;

Sc - Número de Schmid;

Re - Reynolds.

O coeficiente de transferência de massa pode ser expresso em termos da velocidade do aço na interface escória-metal:

$$k_s = 1,45 \times 10^{-3} \cdot [v_i]^{4/5}$$

Em que:

v_i = velocidade do aço na interface metal-escória.

Essa expressão foi aplicada a outra condição industrial apresentando resultados compatíveis com o processo de dessulfuração de aço, o que indica que pode ser utilizada em outras plantas industriais.

Para uma faixa de vazão de argônio de 10 a 65Nm³/h, o coeficiente de transferência de massa varia de 3,5x10⁻⁴ a 4,5x10⁻⁴ m/s.

O cálculo da partição de enxofre realizado por meio de relações existentes na literatura foi suficiente para que as condições de dessulfuração da escória fossem determinadas. Entretanto, seria mais indicado a utilização da termodinâmica computacional para conhecer com mais exatidão parâmetros como o teor de enxofre de equilíbrio e limite de saturação dos componentes químicos da escória.

Uma vez validado o modelo, foram simulados os efeitos dos seguintes parâmetros: local de amostragem do aço, composição química e volume de escória e vazão de argônio, obtendo-se os seguintes resultados:

- Local de amostragem – Esse parâmetro apresenta pequena influência nos primeiros 10 minutos de tratamento. A partir daí não se verificou mais a influência do local de amostragem e por isso, na análise dos resultados, foi utilizado o mesmo local de amostragem da planta industrial.
- Composição de escória – A influência da composição química reflete no tempo de dessulfuração e no enxofre de equilíbrio. Esse parâmetro mostrou-se o mais importante e deve ter prioridade quando se procura melhorias nos resultados de dessulfuração. Para a comparação realizada, houve ganho de 8 a 9 minutos, que equivale a cerca de 37% do tempo gasto para atingir o mesmo teor de enxofre.
- Volume de escória – O aumento da espessura da camada de escória de 12cm, condição industrial, para 13cm apresentou melhor resultado de dessulfuração ao diminuir a concentração de enxofre no aço, após 30 minutos de tratamento, de 36 para 31ppm. Por outro lado, a diminuição do volume de escória resultou em ligeira piora no resultado de dessulfuração.
- Vazão de argônio – A condição de trabalho industrial é de 18Nm³/h e foram simulados os valores de 10 e 45 Nm³/h. Verificou-se que o tempo gasto para atingir o teor de enxofre equilíbrio variou em torno de 1 minuto, 3% de redução

no tempo de dessulfuração do aço, para as variações desenvolvidas, enquanto a área de abertura do “olho” aumenta em função da vazão. Conclui-se, portanto, que a vazão de $18\text{Nm}^3/\text{h}$ utilizada pela siderúrgica está otimizada, dentro da faixa testada.

O uso de fluorita na escória, praticado na segunda indústria, contribui para um aumento na partição de enxofre de 18,4 para 138,3. No entanto, a fluorita tem impacto negativo no ataque ao revestimento refratário e ao meio ambiente. Melhores alternativas já são conhecidas atualmente.

Fez-se ainda uma comparação entre a configuração dos plugues e verificou-se que para se atingir o teor final de enxofre de 37ppm, praticado na primeira usina, a configuração com dois plugues gasta cerca de 10 minutos a menos, que corresponde a 35% de redução do tempo gasto para dessulfuração do aço.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Calcular os teores de enxofre de equilíbrio por meio de termodinâmica computacional.

Desenvolver modelo fluidodinâmico em regime transiente uma vez que no presente trabalho, a dessulfuração começa a ocorrer depois que o escoamento está bem desenvolvido enquanto na realidade, ela ocorre a partir do momento em que há contato entre as duas fases (aço e escória).

Adicionar a parte térmica no modelo e variações no tamanho das bolhas (quebra e coalescência).

Aplicar o modelo matemático de dessulfuração de aço a outros dados industriais para verificar sua faixa de validade.

Desenvolver um método que envolva as etapas que antecedem o refino secundário para tratar a dessulfuração de maneira integrada. Isso resultaria em utilização racionalizada dos equipamentos industriais, de insumos e o ajuste do tempo demandado no processamento do aço.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ANDERSSON, M., HALLBERG, M., JOHNSON, L., and JÖNSSON, P. Slag-metal reactions during ladle treatment with focus on desulphurization, Proceedings 6th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Stockholm-Helsinki, June 12–17, 2000; Ironmaking and Steelmaking, vol. 29, No. 3, June 2002, pp. 224–232.

ASTH, H. Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela da V&M do Brasil. 2011. 126f. Dissertação de Mestrado em Metalurgia Extrativa – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.

AVILLEZ, R.; SILVA, A.; NETO, F.; MORAES, C.; Rede de Termodinâmica Computacional: Inclusões em Aços. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.3. n.2, p. 24-28, out.-dez. 2006

BJÖRKLUND, J.; ANDERSSON, M.; NZOTTA, M.; JÖNSSON, P.; “Le effect of ladle treatment on inclusion composition in tool steel production”, Steel Research International, 2008, Vol. 79, N° 4, p. 261-270.

BARÃO, C, Introdução à fabricação de aços no Processo LD. Curso Refino Primário de Aços, ABM, São Paulo, 2006

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

CARLSSON, G.; BRAMMING, M.; WHEELER, C. Top slag and gas purging – A low-budget method for desulfurizing steel in the ladle. In: ISS STEELMAKING CONFERENCE, 69th, 1986, Washington DC.

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.

GAYE, H.; LEHMANN, J.; Modelling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Mettallurgy, 2004.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, U. L. Portugal Jr., S. L. Jahn, E. L. Foletto Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Campus Universitário - 2005

HASSAL, G.J., BAIN, K.G., JONES, N., and WARMAN, M.O. Modelling of ladle glaze interactions, Ironmaking and Steelmaking, vol. 29, no. 5, 2002, pp. 383–389.

ILEGBUSI O.J., SZEKELY J., (1990), “The modeling of gas-bubble driven circulation systems”, ISIJ International, 30(9), 731-739.

JONES, N.W., BAIN, K.G., HASSALL, G.J., and TREADGOLD, C.J. Slag/metal interactions during furnace tapping operations, Proceedings 6th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Stockholm-Helsinki, June 12–17, 2000.

KANG, Y-B; KIM, H.A.; ZHANG, J.; LEE, H-G. Practical application of thermodynamics to inclusions engineering in steel. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 66, n. 2-4, p. 219–225, Feb.-Apr. 2005.

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.

LEHMANN, J.; GAYE, H. Modeling of thermodynamic properties of sulphur bearing metallurgical slags, Rev. Int. Hautes. Tempér. Réfract., Fr. 28 (1992–1993) 81–90.

LI, B.; YIN, H.; Q. ZHOU, C.; TSUKIHASHI, F.; Modeling of three-phase flows and behavior of slag/steel interface in an argon gas stirred ladle, ISIJ International, Vol. 48, No.12, pp. 1704-1711, 2008.

LIU, C.; TU, J.; YEOH, G.; Computational Fluid Dynamics – A Practical Approach. 2008 B-H.

MAZUMDAR D., GUTHRIE R.I., (1995), “The physical and mathematical modelling of gas stirred ladle systems”, ISIJ International, 35(1), 1-20.

MÉNDEZ, J.; GÓMEZ, A.; DONAYO, R.; CAPURRO, C.; CICUTTI, C. “Influence of Slag Composition on the Formation of MgO-Rich Inclusions” 17th IAS Steelmaking Conference, 2009, Buenos Aires, Argentina

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

NURHUDIN; HIDAYAT, M.; BASUKI, W. “Deep desulfurization process for producing ultra low sulfur steel at pt Krakatau Steel”, SEAISI Quaterly, 2004, Vol. 33, N° 2, p. 29-34

PAULA, C. F. Estudo das descrições Euleriana e Lagrangeana na análise não linear geométrica com o emprego de métodos de elementos finitos. 1997. Tese (Mestrado em Engenharia de estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, da universidade de São Paulo.

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

POMFRET, R. J.; GRIEVESON, P.; The kinetics of slag-metal reactions, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 22, No. 2, pp. 287-299, 1983.

RESSEL, F. Introduction to multiphase flow modeling, Workshop #1, #2, #3, #4, ESSS, 2008.

RIBOUD, P.V. and VASSE, R. Désulfuration de l'acier en poche : Synthèse des résultats théoriques et industriels, Revue de Métallurgie-CIT, Nov. 1985, pp. 801-810.

SANO, N.; LU, W.; RIBOUD, P. V.; MAEDA, M. Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Academic Press 1997

SILVA A. L. C. Aplicações da termodinâmica computacional ao projeto de aços e seu processamento . SAM/CONAMET 2009

SZEKELY, J., YADOYA, R. T. The physical and mathematical modeling of the flow field in the mold region in continuous casting systems: Part I. model studies with aqueous systems. Metallurgical and Materials Transactions B, v.3, n.10, p.2673-2680, 1972 apud THOMAS, B. G., ZHANG, L. Review: Mathematical modeling of fluid flow in continuous casting. ISIJ International, v.41, n.10, p.1181-1193, 2001.

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

VISSER, H; BOOM, R; BIGLARI, M. "Simulation of the Ca-treatment of Al-killed liquid steel" In. La Revue de Métallurgie – CIT – abril 2008, pp 172-180.

WANG, H.; LI, G. "CAS-OB Refining Ladle Slag Modifying with CaO-CaF₂", 17th IAS Steelmaking Conference, 2009, Buenos Aires, Argentina

BIBLIOGRAFIA

ANDERSON, M.; HALLEBERG, M.; JONSSON, L. & JÖNSSON, P. Slag–metal reactions during ladle treatment with focus on desulphurisation, *Ironmaking and Steelmaking* 29 (2002) 224–232

BANNENBERG, N., BERGMANN, B., WAGNER, H., and GAYE, H. Combined decrease of sulphur, nitrogen, hydrogen and total oxygen in only one secondary steelmaking operation, *Proceedings 6th International Iron and Steel Congress, ISIJ*, vol. 3, 1990. pp. 603–610.

DOMGIN, J.F.; GARDIN, P. and BRUNET, M. ; Experimental and Numerical Investigation of Gas Stirred Ladles - IRSID , 1999 - Second International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia p 181 – 186

ELIAS, R. C. A. Modelamento físico e matemático da formação de placa de mistura no lingotamento contínuo – Efeitos de modificadores de fluxo no molde . 2010. 105f. Tese (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.

ERSSON, M.; HOGLUND, L.; TILLIANDER, A.; JONSSON, L.; JONSSON, P. “Dynamic coupling of computational fluid dynamics and thermodynamics software: applied on a top blown converter” In. *ISIJ International*, Vol. 48, 2008, No. 2, pp. 147-153.

JONSSON, L.; SICHEN, D.; JONSSON, P. “A new approach to model sulphur refining in a gas-stirred ladle – a coupled CFD and thermodynamic model” In. *ISIJ International*, Vol. 38, 1998, No. 3, pp. 260-267.

HECK, N.; VILELA, A.; SILVA, A.; Aplicação da ferramenta termodinâmica computacional na simulação da produção de aço inoxidável - 2002

NURMI, S.; LOUHENKILPI, S.; HOLAPPA, L. “Thermodynamic evaluation of inclusions formation and behaviour during casting and solidification in different steels” Helsinki University of Technology, Laboratory of Metallurgy, Espoo, Finland.

PATANKAR, S. V. Numerical heat transfer and fluid flow. Washington: McGraw Hill Book Company, 1980. 197p.

PEREIRA, R. O. S. Modelamento matemático do escoamento turbulento, da transferência de calor e da solidificação no distribuidor e na máquina de lingotamento contínuo. 2004. 313f. Tese (Doutorado em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.

ZBORSHCHIKA, A. M. ; KUBERSKIIB, S. V.; PISMAREV, K. E. ; Comparison of Ladle Technologies for Hot Metal Desulfurization . Steel in Translation, 2010, Vol. 40, No. 1, pp. 35–37.