

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE CENTRO TECNOLÓGICO ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MODELAMENTO TERMODINÂMICO E CINÉTICO DA DESSULFURAÇÃO DE AÇOS ULTRABAIXO ENXOFRE

ALUNO: Paulo Vinícius Vieira Toledo

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Adilson Castro

COORIENTADOR: Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva

Volta Redonda

MODELAMENTO TERMODINÂMICO E CINÉTICO DA DESSULFURAÇÃO DE AÇOS ULTRABAIXO ENXOFRE

PAULO VINÍCIUS VIEIRA TOLEDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de Concentração: Modelamento e simulação de processos e fenômenos.

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ ADILSON CASTRO

Coorientador:

Prof. Dr. ANDRÉ LUIZ VASCONCELLOS DA COSTA E SILVA

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM Gerada com informações fornecidas pelo autor

T649m Toledo, Paulo Vinícius Vieira Modelamento Termodinâmico e Cinético da Dessulfuração de Aços Ultrabaixo Enxofre / Paulo Vinícius Vieira Toledo. -2024. 182 f.: il.
Orientador: José Adilson de Castro. Coorientador: André Luiz Vasconcellos da Costa E Silva. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.
1. Termodinâmica computacional. 2. Dessulfuração. 3. Modelamento. 4. Forno panela. 5. Produção intelectual. I. Castro, José Adilson de, orientador. III. Costa E Silva, André Luiz Vasconcellos da, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

MODELAMENTO TERMODINÂMICO E CINÉTICO DA DESSULFURAÇÃO DE AÇOS ULTRABAIXO ENXOFRE

PAULO VINÍCIUS VIEIRA TOLEDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de Concentração: Modelamento e simulação de processos e fenômenos.



Volta Redonda, RJ 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me capacitado e dado forças durante todos os meus passos até o presente momento.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio em todos os âmbitos para que eu pudesse me dedicar aos estudos e concluir mais uma etapa da minha vida.

Ao meu orientador, professor José Adilson de Castro, e meu coorientador, professor André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, pelos ensinamentos, apoio e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, dentro e fora da universidade, que sempre estiveram comigo desde o início desta caminhada.

À Gerdau Ouro Branco, pela parceria na realização do projeto e apoio financeiro, proporcionando a oportunidade de obter conhecimentos práticos e técnicos presentes na indústria siderúrgica.

À Villares Metals S.A. pela cortesia na análise de matérias-primas utilizadas no presente trabalho, de vital importância para o desenvolvimento do projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que, de alguma maneira, contribuíram para a conclusão deste projeto.

RESUMO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico industrial, a indústria siderúrgica se depara com exigências cada vez mais rigorosas para produção de aço. Aplicações mais sofisticadas requerem concentrações menores de residuais, o que tem impacto direto no processo de produção do aço. Alguns aços com aplicações na indústria de petróleo e gás, especialmente para a exploração em ambientes ricos em H₂S, fortes restrições quanto a limpidez e teor de enxofre são impostas pela norma API 5L (API, 2018) por conta da trinca induzida por hidrogênio. A obtenção de teores baixos e ultrabaixos de enxofre requer controle da cinética da dessulfuração, refino secundário termodinâmica e no do aço. Termodinamicamente, faz-se necessário um ambiente redutor com baixo potencial de oxigênio. Além disso, é preciso ter uma escória com propriedades compatíveis com o processo, que possua boa capacidade de sulfeto e alto percentual de fase líquida na temperatura de refino. De forma geral, faz-se necessário promover a agitação do banho metálico para que o transporte de massa seja favorecido, sem que haja exposição do metal à atmosfera. Para o desenvolvimento de um processo complexo como este, a termodinâmica computacional se mostra como uma ferramenta útil, unindo a teoria bem estabelecida da termodinâmica com uma sólida base de dados. No presente trabalho, utilizou-se o software de termodinâmica computacional Thermo-Calc para modelar a termodinâmica e a cinética do processo de dessulfuração de aços ultrabaixo enxofre em forno panela. As propriedades e composição de escórias utilizadas industrialmente também foram analisadas e comparadas com resultados presentes na literatura. Os resultados indicam que a dessulfuração pode ser descrita razoavelmente bem pelo modelo desenvolvido. Foi obtida uma boa relação linear entre o coeficiente volumétrico de transporte de massa e a vazão de gás. Ademais, foram evidenciadas oportunidades de melhorias na composição química das escórias para dessulfuração profunda através saturação da escória em CaO. Os resultados mostram uma melhora na eficiência do processo com adições extras de CaO.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Dessulfuração; Modelamento; Forno Panela

ABSTRACT

With the increasing industrial technological development, the steel industry is facing increasing demands for steel production. More sophisticated applications require lower concentrations of residuals, which has a direct impact on the steel production process. Steels used in the oil and gas industry, especially for exploration in environments rich in H2S, have strong restrictions on cleanness and sulfur content imposed by the API 5L standard (API, 2018) due to hydrogen-induced cracking. Achieving low and ultra-low sulfur contents requires control of the thermodynamics and kinetics of desulfurization in the secondary refining. Thermodynamically, a reducing environment with low oxygen potential is required. In addition, it is necessary to have a slag with properties compatible with the process, which has good sulfide capacity and a high percentage of liquid phase at the refining temperature. In general, it is necessary to promote agitation of the metal bath so that mass transport is favored, without exposing the metal to the atmosphere. For the development of a complex process such as this, computational thermodynamics has proven to be a useful tool, combining the well-established theory of thermodynamics with a solid database. In this work, the computational thermodynamics software Thermo-Calc was used to model the thermodynamics and kinetics of the desulfurization process of ultra-low sulfur steels in a ladle furnace. The properties and composition of slags used industrially were also analyzed and compared with results found in the literature. The results show that the desulfurization can be described reasonably well by the developed model. A good linear correlation between the volumetric mass transfer coefficient and the gas flow rate was observed. Furthermore, opportunities for improvement in the chemical composition of the slags were highlighted. The results show an improvement in the process efficiency with extra additions of CaO.

Keywords: Computational Thermodynamics; Desulfurization; Modeling; Ladle Furnace

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Sankey representando o fluxo de enxofre da Tata Steel. Adaptado de
(SCHRAMA et al., 2017)23
Figura 2 - Constantes de equilíbrio do sulfeto e sulfato e intervalos de pressão parcial de
oxigênio para que as espécies existem. Todo o enxofre é contado como sulfeto para as linhas
cheias e como sulfato para as linhas tracejadas. (FINCHAM; RICHARDSON, 1954)27
Figura 3 - A relação entre a pressão parcial do oxigênio e as diferentes etapas na siderurgia.
(COSTA E SILVA, 2023)
Figura 4- Efeito do teor de alumina na capacidade de sulfeto (Cs) e no enxofre em equilíbrio
antes e depois do tratamento em panela. (MATSUMOTO; KIMURA; MIMURA, 2008)34
Figura 5 - Curvas de isocapacidade de sulfeto para escórias do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -MgO a
1600 °C. Valores numéricos representam -log Cs. (HINO; KITAGAWA; BAN-YA, 1993).35
Figura 6 - Valores de Ls para escórias CaO - Al $_2O_3$ - SiO $_2$ - 5MgO à 1625°C. Aços com
0,03% de alumínio. (LANGE, 1988)
Figura 7 - Fluxograma de um cálculo de equilíbrio usando termodinâmica computacional39
Figura 8 – Calculador de equilíbrio do Process Metallurgy Module no Thermo-Calc 2023b.
Foi utilizada uma composição hipotética para a escória40
Figura 9 - Representação esquemática da sílica polimerizada. Adaptado de (RICHARDSON,
1974)43
Figura 10 - Representação esquemática da despolimerização da rede de sílica. As esferas
pretas entre as redes despolimerizadas representam os cátions. (TURKDOGAN, 1996)44
Figura 11 - Comparação entre valores experimentais e calculados pelo modelo de Tsao e
Katayama comparados com resultados de (VENKATRADI; BELL, 1969). Adaptado de
(TSAO; KATAYAMA, 1986)50
Figura 12 - Comparação entre valores experimentais e calculados pelo modelo de Tsao e
Katayama. Valores em log C _S . C = CaO; M = MgO; A = Al ₂ O ₃ ; S = SiO ₂ . Adaptado de
(TSAO; KATAYAMA, 1986)51
Figura 13 - Correlação entre a capacidade de sulfeto medida e a basicidade ótica calculada a
1500 °C. Adaptado de (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a)52
Figura 14 - Correlação entre a capacidade de sulfeto medida com a basicidade ótica calculada
a 1650 °C. Adaptado de (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a)53

Figura 15 - Etapas da reação de dessulfuração da interface metal-escória. (1) - Transporte dos
reagentes, (2) - Reação química, (3) - Fenômenos interfaciais, (4) - Transporte dos produtos.
Imagem feita pelo autor
Figura 16 - Interface de dois fluidos segundo a teoria do filme. Adaptado de (POIRIER;
GEIGER, 2016)
Figura 17 - Interface de dois fluidos segundo a teoria da penetração. Adaptado de (POIRIER;
GEIGER, 2016)
Figura 18 - Formação do olho através da injeção de gás no metal. Adaptado de
(KRISHNAPISHARODY; IRONS, 2006)
Figura 19 - Formação do olho e emulsificação da escória. Adaptado de (MAZUMDAR;
GUTHRIE, 1995)
Figura 20 - Coeficiente volumétrico de transporte de massa na dessulfuração com escórias no
sistema CaO-Al ₂ O ₃ -FeO. Os dados seguem a equação K_s (min ⁻¹) = 0,013 $\epsilon^{0,25}$ e depois K_s
$(\min^{-1}) = 8x10^{-6}\varepsilon^{2,1}$. A mudança do coeficiente angular da linha está ligada à emulsificação da
segunda fase pela primeira. Adaptado de (ASAI; KAWACHI; MUCHI, 1983)70
Figura 21 - Relação entre o Ak e a agitação. Adaptado de (KIM; FRUEHAN, 1987)71
Figura 22 - Coeficiente volumétrico de transporte de massa ajustado para as espécies no
metal em função da vazão de gás injetado. Uma reta observando a correlação linear foi
incluída. Adaptado de (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023)71
Figura 23 - Relação entre a constante de remoção de oxigênio e a densidade da energia de
agitação para diferentes processos. Adaptado de (ZHANG; THOMAS, 2003)73
Figura 24 – Representação esquemática do modelo de circulação. Adaptado de (HSIEH et al.,
1983)77
Figura 25 - Representação do modelo EERZ. Adaptado de (GOULART; CASTRO; COSTA
E SILVA, 2023)
Figura 26 - Esquema de resolução de um modelo de fluidodinâmica computacional acoplado
a um modelo termodinâmico. Adaptado de (LOU; ZHU, 2014)81
Figura 27 – Concentração de enxofre na escória após 9,5 minutos de tratamento em forno
panela. (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)82
Figura 28 - Concentração de enxofre ao longo do tempo para agitação forte e fraca. Adaptado
de (REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL, 1994)87
Figura 29 - Efeito do tempo de dissolução do CaO na dessulfuração. Adaptado de
(REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL, 1994)

Figura 30 - Efeito da concentração do silício na dessulfuração e consumo de alumínio. (a) -
Basicidade (CaO/Al ₂ O ₃) igual a 1.25; (b) - Basicidade (CaO/Al ₂ O ₃) igual a 1.50. Adaptado de
(ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)91
Figura 31 - Concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de (ROY;
PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)92
Figura 32 - Concentração de alumínio ao longo do tempo de tratamento. Adaptado (ROY;
PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)92
Figura 33 - Influência do silício na dessulfuração para corridas realizadas pelo operador 1.
Adaptado de (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)93
Figura 34 - Influência do silício na dessulfuração para corridas realizadas pelo operador 2.
Adaptado de (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)93
Figura 35 - Enxofre previsto pelo modelo e medido nas corridas experimentais. Adaptado de
(CHEN et al., 2014)96
Figura 36 - Efeito na basicidade binária na dessulfuração. Adaptado de (CHEN et al., 2014)
Figura 37 - Efeito da quantidade de escória na dessulfuração. Adaptado de (CHEN et al.,
2014)
Figura 38 - Exemplo da solução numérica do modelo para $W_{aço}$ 220000kg, W_{esc} 3000kg,
Ls=228, Ak=0,7. Escória com 0,4% e aço com 0,01% no instante t=0 (SILVA; SILVA;
COSTA E SILVA, 2018)
Figura 39 - Comparação entre os Ak calculados empregando diferentes modelos de Ls
(SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018)103
Figura 40- Concentração de enxofre, alumínio e oxigênio após um minuto de tratamento.
Adaptado de (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)106
Figura 41 - Taxa de dessulfuração em função do tempo de tratamento. Adaptado de
(JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)106
Figura 42 - Concentração de enxofre no aço ao longo do tratamento para duas condições da
zona de mistura. Adaptado de (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)107
Figura 43 - Concentração de FeO e MnO na escória ao longo do tempo. (ANDERSSON;
JONSSON; JÖNSSON, 2000)109
Figura 44 - Concentração do alumínio no aço durante o tratamento. (ANDERSSON;
JONSSON; JÖNSSON, 2000)110
Figura 45 - Concentrações de enxofre e alumínio em função do tempo com e sem o efeito da
reoxidação Adaptado de (ANDERSSON: JONSSON: JÖNSSON 2000) 110

Figura 46 - Zonas do forno panela consideradas pelo modelo. Adaptado de (VAN ENDE;
JUNG, 2017)112
Figura 47 - Composição química do aço ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de
(VAN ENDE; JUNG, 2017)115
Figura 48 - Composição química da escória ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de
(VAN ENDE; JUNG, 2017)115
Figura 49 - Zonas de reação consideradas pelo modelo. Adaptado de (ZHANG et al., 2021)
Figura 50 - Concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de
(ZHANG et al., 2021)
Figura 51 - Fluxograma para cálculo de fases em equilíbrio na escória
Figura 52 - Fluxograma para cálculo da atividade dos óxidos da escória122
Figura 53 - Fração em massa de sólidos das escórias da Gerdau Ouro Branco125
Figura 54 – Presença de CaO e MgO sólidos nas escórias da Gerdau Ouro Branco
Figura 55 - Correlação entre a atividade do FeO calculada pelo modelo de Ohta e Suito e o
TCOX11127
Figura 56 - Correlação entre a atividade do MnO calculada pelo modelo de Ohta e Suito e o
TCOX11127
Figura 57 - Correlação entre a atividade da Alumina calculada pelo modelo de Ohta e Suito e
o TCOX11
Figura 58 - Correlação entre os modelos de Cs de Sommerville e Sosinsky e Young 130
Figura 59 - Correlação entre os modelos de Cs de Faral e Gaye e Tsao e Katayama130
Figura 60 - Correlação entre o Cs calculado pelo TCOX11 e o modelo de Tsao e Katayama.
Figura 61 - Correlação entre a atividade da alumina e a capacidade de sulfeto132
Figura 62 - Efeito da atividade da alumina na capacidade de sulfeto de escórias saturadas em
CaO (TOLEDO et al., 2023)
Figura 63 - Concentração de alumínio no aço calculada e medida para a corrida 1140193. 137
Figura 64 - Concentração de enxofre e oxigênio no aço calculada e medida corrida 1140193.
Figura 65 - Concentração de enxofre no bulk e interface do aço para a corrida 1140193139
Figura 66 - Concentração de enxofre no bulk e interface da escória para a corrida 1140193.
Figura 67 - Variação da temperatura do aço e escória para a corrida 1140193141

Figura 68- Concentrações de enxofre e oxigênio no aço calculadas e medidas para a corrida
2132927
Figura 69 - Concentração de alumínio no aço calculada e medida para a corrida 2132927. 144
Figura 70 - Concentrações de enxofre e oxigênio no aço calculadas e medidas para a corrida
2132928
Figura 71 - Correlação entre a vazão de gás e o coeficiente volumétrico de transporte de
massa no metal
Figura 72 – Evolução da concentração calculada de Al, S e O no aço para as corridas
selecionadas para teste do ajuste do modelo. As linhas representam as concentrações
calculadas e os marcadores representam as concentrações150
Figura 73 - Evolução da concentração calculada de C e Mn no aço para as corridas
selecionadas para teste do ajuste do modelo. As linhas representam as concentrações
calculadas e os marcadores representam as concentrações152
Figura 74 - Evolução da capacidade de sulfeto da escória líquida com a adição de CaO para a
corrida 2132928155
Figura 75 - Evolução da viscosidade cinemática da escória líquida com a adição de CaO para
a corrida 2132928156
Figura 76 - Formação de CaO sólido em função da basicidade ternária para as corridas
1140193, 2140052 e 2132928
Figura 77 - Evolução da viscosidade das escórias originais e com adição extra de cal para a
saturação159
Figura 78 - Evolução da capacidade de sulfeto das escórias originais e com adição extra de
cal para a saturação160
Figura 79 - Evolução da concentração de enxofre no aço para as escórias originais e com
adição extra de cal para a saturação161
Figura 80 - Evolução da concentração de enxofre no aço para as escórias com 100% e 80%
de adição da massa de CaO para saturação163
Figura 81 - Configuração do gerador de tabelas para exibir fração em massa das fases
formadas em equilíbrio nas escórias176
Figura 82 - Calculador de equilíbrio do "Process Metallurgy" para cálculo das atividades dos
óxidos em uma escória
Figura 83 - Calculador de equilíbrio do "Process Metallurgy" para cálculo da capacidade de
sulfeto de uma escória

Figura 84 - Sequência de composições usadas para avaliar o efeito da alumina no Cs,
mantendo a saturação da escória em CaO. Representação no diagrama adaptado de (TROMEL
et al., 1969)
Figura 85 - Materiais utilizados para o modelamento do processo de dessulfuração
Figura 86 – Configuração da cronologia da corrida 2132926 no Thermo-Calc181

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cálculo da energia livre da reação de oxidação do alumínio. Adaptado de (COSTA)
E SILVA, 2023)
Tabela 2 - Cálculo da variação de energia livre da reação da reação (15)
Tabela 3 - Nomenclatura adotada pelo TCOX11 para os óxidos sólidos do sistema de escórias
considerado. Adaptado de (TCSAB, 2021)
Tabela 4 - Evolução das escórias utilizadas para dessulfuração41
Tabela 5 - Eletronegatividade de cátions presentes nas escórias de aciaria e a classificação de
seus óxidos. Adaptado de (SANO, 1997)45
Tabela 6 - Basicidade ótica de alguns constituintes típicos de escórias de aciaria. Adaptado de
(NAKAMURA; UEDA; TOGURI, 1986)47
Tabela 7 - Modelos empíricos para cálculo da capacidade de sulfeto
Tabela 8 - Modelos empíricos para cálculo da razão de partição de enxofre
Tabela 9 - Modelos empíricos de energia de agitação e coeficiente de transporte de massa66
Tabela 10 - Principais equações resolvidas utilizando fluidodinâmica computacional.82
Tabela 11 - Composição química inicial da escória.85
Tabela 12 - Principais equações utilizadas no modelo. (REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL,
1994)
Tabela 13 - Principais equações utilizadas no modelo de Roy e colaboradores. (ROY;
PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)90
Tabela 14 - Condições iniciais usadas para a simulação. Adaptado (ROY; PISTORIUS;
FRUEHAN, 2013a)91
Tabela 15 - Principais equações utilizadas no modelo de Chen e colaboradores. (CHEN et al.,
2014)
Tabela 16 - Composição química da escória sintética (SILVA; SILVA; COSTA E SILVA,
2018)
Tabela 17 - Coeficientes de partição de enxofre médios para cada modelo utilizado (SILVA;
SILVA; COSTA E SILVA, 2018)101
Tabela 18 - Resultados do termo Ak obtido através do ajuste ao modelo cinético, utilizando
os resultados para partição de enxofre (Ls) calculados por diferentes métodos. Adaptado de
(SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018)

Tabela 19 - Principais equações utilizadas pelo modelo. (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON,
1998)
Tabela 20 - Comparação entre os resultados do modelo e as medidas experimentais.
Adaptado de (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)111
Tabela 21 - Descrição das zonas presentes no modelo. Adaptado de (VAN ENDE; JUNG,
2017)
Tabela 22 - Comparação entre os modelos de dessulfuração discutidos
Tabela 23 - Composição química das ligas utilizadas na Gerdau Ouro Branco. Cortesia de
Villares Metals S.A
Tabela 24 - Composição química dos escorificantes Gerdau Ouro Branco. Cortesia de
Villares Metals S.A
Tabela 25 - Parâmetros do modelo. 124
Tabela 26 - Corridas utilizadas para o modelo. 134
Tabela 27 - Cronologia da corrida 2132926. 135
Tabela 28 - Cronologia da corrida 1140193.136
Tabela 29 - Cronologia da corrida 2132927.142
Tabela 30 - Cronologia da corrida 2132928.145
Tabela 31 - Coeficientes de transporte de massa e enxofre utilizados para as corridas usadas
para desenvolvimento do modelo147
Tabela 32 - Comparação entre a concentração de alguns elementos no aço prevista pelo
modelo e medida148
Tabela 33 – Valores de vazão de gás e coeficiente de transporte de massa ajustados para aço e
escória
Tabela 34 - Corridas selecionadas para teste do ajuste do modelo
Tabela 35 - Comparação entre a concentração final calculada e medida para alguns elementos
dissolvidos no aço153
Tabela 36 - Composições químicas, temperaturas e atividade do CaO para corridas utilizadas
no modelo. Atividade do CaO calculada pelo TCOX11153
Tabela 37 – Quantidade necessária de CaO para saturação da escória.154
Tabela 38 - Comparação entre a basicidade ternária (B3) original e após a saturação
Tabela 39 - Massas de CaO necessárias para saturar a escória. 158
Tabela 40 - Comparação entre Cs, Ls, S final e de equilíbrio no aço para as escórias originais
e saturadas em CaO

Tabela 41 - Modelo da tabela utilizada para importar as composições químicas e temperatura	S
de algumas escórias para cálculo das fases em equilíbrio17	5
Tabela 42 - Evolução da concentração e atividade da alumina nas escórias saturadas em CaC).
	9

SUMÁRIO

1.	INTR	RODU	J ÇÃO	••••••	•••••		••••••	•••••	19
2.	OBJI	ETIV	OS		•••••		•••••	••••••	21
	2.1.	OBJE	ETIVO GERAL						21
	2.2.	OBJE	ETIVOS ESPECÍF	FICOS					21
3.	REV	ISÃO	BIBLIOGRÁFI	[CA	•••••			•••••	22
	3.1.	FLUX	KO DO ENXOFR	E EM UMA US	SINA	INTEGRADA	۱		22
	3.2. DESSU	TERN ILFUF	MODINÂMICA RAÇÃO	APLICADA	AS	REAÇÕES	DO	PROCESSO	DE 23
	3.2.1.	. Tl	ERMODINÂMIC	A CLÁSSICA					23
	3.2	.1.1.	TERMODINÂ	MICA DAS SO	LUÇĈ	DES DILUÍDA	AS		23
	3.2	.1.2.	TERMODINÂ	MICA DA REA	ÇÃO	DE DESSUL	FURA	ÇÃO	26
	3.2	.1.3.	DESOXIDAÇÂ						28
	3.2	.1.4.	CAPACIDADE 32	E DE SULFETO) E R	AZÃO DE PA	ARTIÇ.	ÃO DE ENXO	FRE
	3.2.2.	. Tl	ERMODINÂMIC	A COMPUTA	CION	AL			36
	3.3.	FUNI	DAMENTOS DA	S ESCÓRIAS I	DE SI	DERURGIA			40
	3.3.1.	. A	SPECTOS ESTR	UTURAIS	•••••				42
	3.3.2.	. В.	ASICIDADE						44
	3.3.3. PART	. Μ ΓΙÇÃ(IODELOS EMPÍ O DE ENXOFRE	RICOS DE CA	PACI	DADE DE S	ULFE	TO E RAZÃO	DE 48
	3.4.	CINÉ	TICA DA DESS	ULFURAÇÃO					58
	3.4.1.	. Tl	EORIA DO FILM	IE ESTACION.	ÁRIO				60
	3.4.2.	. TI	EORIA DA REN	OVAÇÃO DA	SUPE	RFÍCIE			62
	3.4.3. DESS	U SULFI	SO DO TERM URAÇÃO	IO "AK" PA	ARA	DESCRIÇÃO) DA	CINÉTICA	DE 63
	3.4.4.	. El	FEITO DA AGIT	AÇÃO NO TR	ANSP	ORTE DE M	ASSA		64

	3.5.	MODI	ELOS CLÁSSICOS APLICÁVEIS À CINÉTICA DO FORNO PA	NELA73
	3.5.1	. MO	ODELO DE FLUXOS ACOPLADOS	73
	3.5.2	. MO	ODELO DA ZONA DE REAÇÃO DE EQUILÍBRIO EFETIVO (E	EERZ)76
	3.5.3	. FL	UIDODINÂMICA COMPUTACIONAL E TERMODINÂMICA .	
,	3.6.	MODI	ELOS DE DESSULFURAÇÃO PUBLICADOS	
	3.6.1	. MO	ODELAMENTO POR TRANSPORTE DE MASSA	
	3.6	5.1.1.	MODELO DE REIFFERSCHEID E PLUSCHKELL	
	3.6	5.1.2.	MODELO DE ROY E COLABORADORES	
	3.6	5.1.3.	MODELO DE CHEN E COLABORADORES	94
	3.6	5.1.4.	MODELO DE SILVA E COLABORADORES	99
	3.6.2	. M0	ODELAMENTO POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACION	AL (CFD)
		10	3	
	3.6	5.2.1.	MODELO DE JONSSON E COLABORADORES	
	3.6.2.2.			
	3.6	5.2.2.	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES	108
	3.6 3.6.3	5.2.2. . Мо	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R	108 EACTION
	3.6 3.6.3 ZON	5.2.2. . Mo E) 11	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1	108 EACTION
	3.6 3.6.3 ZON 3.6	5.2.2. . M(E) 11 5.3.1.	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG	108 EACTION 111
	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6	5.2.2. . MC E) 11 5.3.1. 5.3.2.	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES	
4.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 MAT	5.2.2. M(E) 11 5.3.1. 5.3.2.	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES DDELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS	
4.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 MAT 4.1.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. F ERIA CÁLC	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS CULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	
4.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 MAT 4.1. 4.2.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. F ERIA CÁLC CÁLC	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS EULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL EULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA	
4.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 MAT 4.1. 4.2. 4.3.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. F ERIA CÁLC CÁLC ATIVI	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS CULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL CULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA DADE DOS ÓXIDOS E CAPACIDADE DE SULFETO	
4.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 3.6 4.1. 4.1. 4.2. 4.3. 4.4.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. F ERIA CÁLC CÁLC ATIVI MODI	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES ODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS ULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL ULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA DADE DOS ÓXIDOS E CAPACIDADE DE SULFETO ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO	
4.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 4.1. 4.1. 4.2. 4.3. 4.4. RES	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. F ERIA CÁLC CÁLC ATIVI MODI	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES DDELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS CULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL CULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA DADE DOS ÓXIDOS E CAPACIDADE DE SULFETO ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DOS	108 EACTION 111 116 120 120 121 123 124
4. 5.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 3.6 4.1. 4.1. 4.2. 4.3. 4.4. RES 5.1.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. F ERIA CÁLC ATIVI MODI ULTA CÁLC	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES DDELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS ULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL ULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DOS ULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA	
4. 5.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 4.1. 4.1. 4.2. 4.3. 4.4. RES 5.1. 5.2.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. FERIA CÁLC ATIVI MODI ULTA CÁLC ATIVI	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES DDELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS FULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DOS FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA DOS FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA	108 EACTION 111 116 120 120 121 121 123 124 124 126
4. 5.	3.6 3.6.3 ZON 3.6 3.6 3.6 4.1. 4.1. 4.2. 4.3. 4.4. RES 5.1. 5.2. 5.3.	5.2.2. MC E) 11 5.3.1. 5.3.2. FERIA CÁLC ATIVI MODH ULTA CÁLC ATIVI CÁLC	MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES DDELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM R 1 MODELO DE VAN ENDE E JUNG MODELO DE ZHANG E COLABORADORES IS E MÉTODOS FULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA DOS FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA ELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO FULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA	108 EACTION 111 116 120 120 120 121 123 123 124 124 126 129

	5.4.1	. CORRIDAS 2132926 E 1140193 – CONTROLE DE VAZÃO PELO
	SIST	TEMA134
	5.4.2	2. CORRIDA 2132927 – VAZÃO POR BY-PASS
	5.4.3	3. CORRIDA 2132928 – VAZÃO PELA LANÇA DE EMERGÊNCIA144
6.	OBT	TENÇÃO DE UMA EQUAÇÃO PARA O COEFICIENTE DE TRANSPORTE
DE	MAS	SSA147
7.	SAT	URAÇÃO DA ESCÓRIA EM CaO153
8.	CON	NCLUSÕES164
9.	REF	FERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS166
10.	APÊ	ENDICE
1	0.1.	CÁLCULO DAS FASES EM EQUILÍBIO NA ESCÓRIA
1	0.2.	ATIVIDADE DOS ÓXIDOS E CAPACIDADE DE SULFETO 176
1	0.3.	MODELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO 180

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico, surgiram aplicações mais sofisticadas para aços, em que há uma forte exigência sobre as propriedades do material. Com isso, a indústria vem se atentando cada vez mais para o processo de fabricação desses aços, procurando garantir limpidez ao aço no final da fabricação. Como consequência, elementos considerados residuais, como o enxofre, possuem limites de concentração bem baixos.

O enxofre é uma impureza crítica nos aços, podendo ocasionar a formação do sulfeto de ferro (FeS). Este sulfeto ponto de fusão, causando fragilidade à quente no aço (SMITH; SMITH, 1993). Dessa forma, é comum a adição de manganês para formar o sulfeto de manganês (MnS), que possui maior ponto de fusão e plasticidade em altas temperaturas, que são alongadas durante o trabalho a quente do aço (MACIEJEWSKI, 2015).

Os aços utilizados para tubulações na indústria petrolífera são regulamentados pela *American Petroleum Institute* (API) através da norma API 5L (API, 2018). A especificação de cada aço é dependente do meio em que será exposto. Quando há presença do gás H₂S, níveis mais baixos de enxofre são exigidos.

Para a utilização de tubulações nesses ambientes, é necessário que o aço seja resistente a trincas induzidas por hidrogênio (HIC), ocasionadas pela presença do H₂S. Nestes ambientes observa-se a difusão de hidrogênio monoatômico para regiões de alta tensão na matriz (DADFARNIA et al., 2006). Um dos mecanismos de formação de HIC admite que o acúmulo do hidrogênio monoatômico causa a formação de H₂, gerando pressões parciais localizadas que excedem o limite de escoamento do material, dando origem às trincas (POURAZIZI; MOHTADI-BONAB; SZPUNAR, 2020). A presença de inclusões, como o MnS, gera mais regiões de tensões elevadas na matriz, criando novos sítios para iniciação da HIC (NAKAI et al., 1979). Para mitigar o efeito o MnS na susceptibilidade à HIC, é prática comum utilizar o tratamento de cálcio para modificar a morfologia da inclusão de MnS, produzindo um óxido líquido na aciaria. Durante a solidificação o CaS ou MnS precipita sobre o aluminato de cálcio (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998). Para evitar a formação destas inclusões é necessário uma dessulfuração profunda no aço, onde teores visados abaixo de 20 ppm não são incomuns (GHOSH et al., 2018; YIN-DONG et al., 2011). No aspecto termodinâmico da dessulfuração, como será discutido adiante em mais detalhe, é preciso obter uma escória com boa capacidade de sulfeto, de modo que consiga reter o enxofre advindo do aço, e garantir baixo potencial de oxigênio no aço. O refino primário é realizado em ambiente oxidante. Desta forma, o controle do potencial de oxigênio no aço requer um controle de escória passante do convertedor (principalmente FeO e MnO), boa desoxidação e prevenção da reoxidação (KESKINKILIC; GEVECI; TOPKAYA, 2007). No quesito cinético é importante manter boa agitação da panela, de modo a favorecer a transferência de enxofre para a interface metal-escória, onde acontece a reação de dessulfuração (TAKAHASHI et al., 2003).

Neste trabalho é apresentado um modelamento termodinâmico e cinético do processo de dessulfuração de aços ultrabaixo enxofre em forno panela empregando ferramentas de termodinâmica computacional, ajustando e validando o ajuste do modelo a resultados industriais. As propriedades de escórias utilizadas no processo de dessulfuração da Gerdau Ouro Branco são calculadas e discutidas, buscando possibilidades de melhorar as propriedades dessulfurantes destas escórias.

2. **OBJETIVOS**

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar um modelamento termodinâmico e cinético do processo de dessulfuração de aços ultrabaixo enxofre em forno panela empregando ferramentas de termodinâmica computacional e ajustar e validar o ajuste do modelo a resultados industriais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as fases em equilíbrio em escórias utilizadas para dessulfuração profunda observando se estas estão saturadas em CaO ou MgO;
- Avaliar o efeito das atividades dos óxidos, em especial Al₂O₃ e CaO, na capacidade de sulfeto das escórias;
- Propor uma relação linear entre o coeficiente volumétrico de transporte de massa (Ak)
 e a vazão de gás de agitação, comparando a relação com resultados publicados;
- Avaliar o efeito da adição de CaO na escória nas propriedades importantes para a dessulfuração, como Cs, Ls e viscosidade e no modelo cinético.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FLUXO DO ENXOFRE EM UMA USINA INTEGRADA

A maior parte do enxofre presente no metal produzido em uma usina integrada provém das matérias-primas do processo de redução. Coque e carvão são as principais fontes, sendo que uma pequena parcela está contida no minério, como mostrado no diagrama de Sankey na figura 1 (SCHRAMA et al., 2017).

O enxofre que chega no metal líquido destinado ao refino na aciaria é a maior fonte de enxofre no aço final. Essa quantidade de enxofre vem de matérias-primas utilizadas em processos anteriores ao refino, como o carvão, coque e minério de ferro no alto-forno. Cada um desses processos contribui para a adição ou remoção de enxofre.

Como o alto-forno apresenta condições redutoras, grande parte do enxofre adicionado é removido nesse processo, principalmente através da escória. Além da escória, cerca de 1% do enxofre de entrada é eliminado por gás.

Após o vazamento do alto-forno, nos momentos em que se visa baixos teores de enxofre, o gusa ainda passa por uma etapa de dessulfuração antes do refino primário no convertedor. Dentre os processos de dessulfuração de gusa mais eficientes e com melhor custo-benefício estão a dessulfuração em reator Kanbara (KR), a mono-injeção de magnésio (MMI, também conhecido como processo Ukraina-Desmag) e o processo de co-injeção, onde se utilizam magnésia e CaO ou CaC₂ (SCHRAMA; HATTUM; BERG, 2017).

Na etapa de refino primário (seja em convertedor ou em forno elétrico a arco) pode acontecer a incorporação de mais enxofre ao metal líquido, seja através de sucata metálica ou, principalmente, através de outros insumos, como fundentes.

No refino secundário é realizada a dessulfuração do aço, visto que nesta etapa o aço se encontra desoxidado, juntamente com a adição de elementos de liga. Dentre os equipamentos que possibilitam a dessulfuração do aço está o forno panela (FP), que permite manter boa agitação e controle de temperatura do banho.



Figura 1 - Diagrama de Sankey representando o fluxo de enxofre da Tata Steel. Adaptado de (SCHRAMA et al., 2017)

3.2. TERMODINÂMICA APLICADA AS REAÇÕES DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

A termodinâmica é utilizada para expressar a força motriz para a passagem do enxofre do aço para escória. Como há um maior conhecimento da termodinâmica das soluções diluídas, como a termodinâmica do aço, a termodinâmica da escória será mais discutida neste item.

A análise termodinâmica clássica de uma reação química envolvendo elementos em solução envolve a discussão e análise do comportamento dos elementos (solutos) nas soluções em questão e a análise da reação química propriamente dita.

3.2.1. TERMODINÂMICA CLÁSSICA

3.2.1.1. TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES DILUÍDAS

Quando se busca estudar a termodinâmica envolvida no processo siderúrgico, é preciso entender que o aço é uma solução, onde os elementos se comportam de maneira diferente do estado puro. Para calcular a variação de energia livre de Gibbs de produtos e reagentes fora do estado padrão, em especial para soluções, procura-se estabelecer relações entre concentração e atividade através de leis derivadas de observações experimentais bem consolidadas.

Henry observou uma proporcionalidade entre a atividade e concentração de um soluto em soluções muito diluídas, como o aço. Desta forma, a atividade segundo a lei de Henry pode ser expressa pela equação (1) (HENRY, 1803).

$$a_i \cong \gamma_i^0 X_i \tag{1}$$

Onde X_i é a fração molar do soluto e γ_i^0 é uma constante utilizada apenas na região em que a lei de Henry é uma boa aproximação. Na prática, as concentrações do soluto são expressas em percentual em massa. Assim, faz-se a conversão de fração molar para percentual em peso de acordo com a equação (2).

$$\% i = \frac{X_i M_i}{\sum_{j=1}^{c} X_j M_j} \ 100$$
⁽²⁾

Onde M representa a massa molar. Faz-se uma aproximação para casos de uma solução infinitamente diluída em ferro, considerando a fração molar deste elemento aproximadamente igual a 1, para contornar o problema do produto X_iM_i estar presente tanto no numerador como no denominador. Dessa forma, obtém-se a equação (3).

$$\%i = \frac{X_i M_i}{M_{Fe}} \ 100 \tag{3}$$

Considerando a massa molar do ferro como 55,85 e manipulando a equação (3), é possível realizar a conversão de fração molar para percentagem em peso, como mostrado pela equação (4).

$$X_{i} \cong \frac{M_{Fe}}{100M_{i}} \% i = \frac{0,5585}{M_{i}} \% i$$
⁽⁴⁾

Para soluções que apresentam um desvio em relação à lei de Henry ou quando existe interação forte entre os solutos, é possível que a atividade de um soluto seja afetada pela presença de outro. Considerando isto, foi proposto por Wagner um formalismo matemático que utiliza a interação entre solutos para calcular o coeficiente de atividade. Trata-se de uma expansão em série do logaritmo natural do coeficiente de atividade do soluto i em função da concentração dos demais solutos, como mostrado pela equação (5) (WAGNER, 1952). No somatório, j começa com índice 2 pois o índice 1 corresponde ao solvente (no caso dos aços, o ferro).

$$\ln \gamma_{i} = \ln \gamma_{i}^{0} + \sum_{j=2}^{c} \varepsilon_{j}^{i} X_{j} + \sum_{j=2}^{c} \rho_{j}^{i} X_{j}^{2} + \cdots$$
(5)

Como a concentração das soluções na siderurgia é comumente expressa em percentagem em peso ao invés de fração molar, os coeficientes de interação devem ser convertidos levando em conta a unidade de concentração. Neste caso, a função expandida é um logaritmo na base 10 da razão $f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^0}$. Dessa forma, quando não há interação entre os solutos a razão reproduz $\gamma_i = \gamma_i^0$, conforme a lei de Henry (COSTA E SILVA, 2023). Dessa forma, f_i pode ser obtido segundo a equação (6).

$$f_i = \sum_{j=2}^{c} e_j^i(\% j) + \sum_{j=2}^{c} r_j^i(\% j)^2 + \cdots$$
(6)

Para o caso da dissolução de gases, como O₂ e S₂, não é usual a utilização do coeficiente de atividade henriano (γ_i^0). Sieverts estudou experimentalmente a dissolução de gases em metais e concluiu que a mesma ocorre de maneira atômica, estabelecendo também

uma relação entre o percentual em massa de gás dissolvido no metal e sua pressão parcial (SIEVERTS, 1929) (SIEVERTS, 1939).

Partindo da variação de energia livre para um soluto "i" em um estado qualquer e em seu estado padrão e aplicando a lei de Henry para calcular a atividade (a_i) (COSTA E SILVA, 2023), tem-se:

$$\Delta \bar{G}_i = (\bar{G}_i - G_i^0) = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$$

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i = RT \ln \frac{\gamma_i^0 \ 0.5585}{M_i} \ \% i = RT \ln \frac{\gamma_i^0 \ 0.5585}{M_i} + RT \ln \% i$$
(7)

Onde μ representa o potencial químico do soluto "i", o sobrescrito "0" denota o estado padrão e a barra denota uma quantidade parcial molar. Observando a equação (7), é possível concluir que o termo $RT \ln \frac{\gamma_i^0 \ 0.5585}{M_i}$ depende apenas do soluto e do solvente (o ferro para o caso dos aços). Esta equação representa o valor de ΔG_i para %i = 1%. Desse modo, convencionou-se chamar esta equação de $\Delta G_i^{1\%}$, que representa a variação de energia livre de mistura a 1%, como mostrado pela equação (8).

$$\Delta G_i^{1\%} = RT \ln \frac{\gamma_i^0 \ 0.5585}{M_i} \tag{8}$$

A variação da energia livre de mistura pode ser aproximado por um polinômio do tipo A + BT, o que era vantajoso especialmente para quando os cálculos de equilíbrio eram feitos manualmente (COSTA E SILVA, 2023). Evidentemente, a energia livre de mistura pode ser empregada também no caso da dissolução de gases, eliminando a necessidade de utilizar a relação entre o percentual em massa de gás dissolvido e pressão parcial desenvolvido pela lei de Sieverts.

3.2.1.2. TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE DESSULFURAÇÃO

O enxofre presente no aço não está ionizado, podendo ser reduzido ou oxidado para passar para a escória. Quando reduzido se apresenta na forma de sulfeto (S²⁻) e quando oxidado na forma de sulfato (SO₄²⁻), dependendo do potencial de oxigênio do sistema (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998). Fincham e Richardson avaliaram a constante de equilíbrio das reações em que o enxofre se apresenta como sulfeto e sulfato utilizando escórias básicas, mostrado pela figura 2 (FINCHAM; RICHARDSON, 1954).



Figura 2 - Constantes de equilíbrio do sulfeto e sulfato e intervalos de pressão parcial de oxigênio para que as espécies existem. Todo o enxofre é contado como sulfeto para as linhas cheias e como sulfato para as linhas tracejadas. (FINCHAM; RICHARDSON, 1954)

Como o ferro a 1600 °C satura em oxigênio a pressão parcial de 7,6 x 10⁻⁹ atm e, a partir desta pressão o ferro líquido não é mais estável, é possível observar que a reação mais importante se dá em meio redutor. Dessa forma, a reação a ser considerada é a de formação de sulfeto (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998).

As equações (9) e (10) apresentam, respectivamente, as reações de dessulfuração em ambiente redutor considerando a fase gasosa e líquida considerando o modelo iônico de escórias (COSTA E SILVA, 2023). No presente trabalho, é convencionado que elementos sublinhados estão dissolvidos no aço. A equação (11) apresenta a equação de dessulfuração

considerando o modelo molecular das escórias (DEO; BOOM, 1993). Detalhes sobre estes dois modelos de escórias são discutidos posteriormente no 3.3.1.

$$\frac{1}{2}S_2 + O^{2-} = \frac{1}{2}O_2 + S^{2-} \tag{9}$$

$$\underline{S} + 0^{2-} = S^{2-} + \underline{0} \tag{10}$$

$$\underline{S} + CaO = CaS + \underline{O} \tag{11}$$

A reação de dessulfuração se dá através de uma troca iônica entre o enxofre presente no aço (\underline{S}) e o íon O²⁻ presente na escória. O processo consiste na doação de dois elétrons por parte do oxigênio para o enxofre. Desse modo, o oxigênio é transferido da escória, onde existe como íon O²⁻, para o aço como oxigênio atômico. (LANGE, 1988)

Para favorecer a dessulfuração, é termodinamicamente importante manter uma alta atividade do O²⁻ na escória, para que haja a troca iônica com o enxofre, segundo descrito na equação (10). Desse modo, faz-se necessário o ajuste da escória para que suas propriedades sejam adequadas para a dessulfuração.

3.2.1.3. DESOXIDAÇÃO

Como discutido no item anterior, a dessulfuração é favorecida em ambientes onde há baixo potencial de oxigênio. No entanto, durante o processo siderúrgico, o potencial de oxigênio varia consideravelmente. Na pressão parcial de 0,21 atm, como presente na atmosfera, o ferro existe em equilíbrio com os óxidos de ferro Fe₂O₃ e Fe₃O₄. No processo de redução em alto-forno, a concentração de oxigênio no metal é bastante reduzido até a ordem de dezenas de ppm. No entanto, o a redução em alto-forno incorpora ao metal líquido uma concentração de alguns elementos indesejados, como carbono e silício. O ajuste da composição química destes elementos é feito na aciaria, através da injeção de oxigênio na

ordem de 40 a 50 Nm³/t de aço no refino primário. O processo de refino ocorre com pressões parciais de oxigênio entre 10⁻¹⁶ e 10⁻⁹ atm. A figura 3 mostra as diferentes pressões parciais de oxigênio durante o processo siderúrgico (COSTA E SILVA, 2023).



Figura 3 - A relação entre a pressão parcial do oxigênio e as diferentes etapas na siderurgia. (COSTA E SILVA, 2023)

Após o refino primário, o aço possui em torno de 700 ppm de oxigênio. Esta concentração inviabiliza a adição de elementos oxidáveis, como Ni, Mo e W, ao aço, visto que estas reagirão com o oxigênio e irão para a escória. Além disso, como visto anteriormente, a dessulfuração é favorecida em ambientes redutores. Desse modo, faz-se necessário a redução do potencial de oxigênio, obtida através do uso de desoxidantes (COSTA E SILVA, 2023).

Como desoxidantes utilizados industrialmente estão o silício, manganês e alumínio. A desoxidação com silício e manganês resulta em uma concentração de oxigênio no aço de 50 a 100 ppm, enquanto a desoxidação com alumínio alcança concentrações em torno de 4 ppm (TURKDOGAN, 1996). Para aços de ultrabaixo teor de enxofre, resistentes a HIC, utiliza-se apenas o alumínio como desoxidante, pelos menores teores de oxigênio alcançados. Desta forma, apenas a desoxidação por alumínio será tratada neste trabalho. A reação de

desoxidação por alumínio e sua constante de equilíbrio, são representados pelas equações (12) e (13), respectivamente. No presente trabalho, todas as percentagens são em peso, se não indicado de outra forma.

$$2\underline{Al} + 3\underline{0} = Al_2O_3 \tag{12}$$

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{\% Al^2 \% O^3}$$
(13)

A variação da energia livre de Gibbs da equação (12) pode ser calculada utilizando a energia livre de formação da alumina, juntamente com as energias livres de mistura do alumínio e O_2 no aço. A tabela 1 mostra o procedimento de cálculo. Os dados termodinâmicos foram retirados de (TURKDOGAN, 1996).

Coeficiente Reação ΔH (J/mol) ΔS (J/mol.K) $2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$ -1683200 325,6 1 x $Al = \underline{Al}$ -2 x -63178 -27,91 $\frac{1}{2}O_2 = \underline{O}$ -3 x -115750 -4,63 **Reação Final** $2Al + 30 = Al_2O_3$ -1209594 395,31

Tabela 1 - Cálculo da energia livre da reação de oxidação do alumínio. Adaptado de (COSTAE SILVA, 2023)

Fazendo uso da relação entre a energia livre e a constante de equilíbrio e considerando a atividade da alumina igual a 1, é possível obter o produto de solubilidade da alumina no aço a uma certa temperatura, aqui adotada como 1600 °C. O produto de solubilidade é uma maneira de visualizar as concentrações, neste caso de alumínio e oxigênio, em equilíbrio a uma determinada temperatura e é mostrado pela equação (14)

$$\frac{a_{Al_2O_3}}{\sqrt[6]{\underline{Al}^2}\sqrt[6]{\underline{O}^3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \therefore \sqrt[6]{\underline{Al}^2}\sqrt[6]{\underline{O}^3} = 8,22x10^{-14}$$
(14)

Para aços cujo teor de enxofre final é muito baixo, 20 ppm ou menos, uma vez que a desoxidação é feita apenas pelo alumínio e na presença de escórias de escórias a base de CaO e alumina, pode-se adotar uma única descrição termodinâmica para a reação global de dessulfuração. A reação e sua constante de equilíbrio são representadas pelas equações (15) e (16), respectivamente (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998).

$$3 \operatorname{CaO} + 3 \underline{S} + 2 \underline{Al} = Al_2 O_3 + 3 \operatorname{CaS}$$

$$\tag{15}$$

$$K = \frac{a_{Al_2O_3} a_{CaS}^3}{a_{CaO}^3 \% \underline{Al^2} \% \underline{S}^3}$$
(16)

Analogamente ao feito para a reação de desoxidação por alumínio, a variação da energia livre de Gibbs para a reação (15) pode ser calculada, como mostrado na tabela 2. Os dados utilizados são os citados por (TURKDOGAN, 1996).

Coeficiente	Reação	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
-3 x	$Ca_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CaO_{(s)}$	-900300	275,1
3 x	$Ca_{(l)} + \frac{1}{2}S_{2(g)} = CaS_{(s)}$	-548100	103,8
1 x	$2 A l_{(l)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = A l_2 O_{3(s)}$	-1683200	325,6
-2 x	$Al_{(l)} = \underline{Al}$	-63178	-27,91
-3 x	$\frac{1}{2}S_{2(g)} = \underline{S}$	-135060	23,43
Reação Final	$3 CaO + 3 \underline{S} + 2 \underline{Al} = Al_2O_3 + 3 CaS$	-95064	-202,77

Tabela 2 - Cálculo da variação de energia livre da reação da reação (15).

Utilizando a relação entre a energia livre e a constante de equilíbrio e considerando o equilíbrio com óxidos e sulfeto em seu estado puro, é possível calcular o produto de solubilidade para, por exemplo, 1600 °C. A equação (17) demonstra o cálculo feito.

$$\frac{a_{Al_2O_3} a_{CaS}^3}{a_{CaO}^3 \% \underline{Al}^2 \% \underline{S}^3} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \therefore \% \underline{Al}^2 \% \underline{S}^3 = 5,71x10^{-1}$$

Quando utilizada a energia livre de mistura dos elementos dissolvidos no aço, como o alumínio e enxofre, no cálculo da variação de energia livre de uma reação, as atividades Henryanas destes elementos podem ser aproximadas para suas concentrações em peso, considerando o formalismo de Wagner (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998), (WAGNER, 1952). A constante de equilíbrio mostrada na equação (16) pode ser obtida através da variação da energia livre de Gibbs da reação, como mostrado anteriormente.

Para favorecer a desoxidação do aço, deve-se minimizar a presença de FeO e MnO pela escória passante do convertedor. Em ambientes redutores, como no FP, estes óxidos são reduzidos, reoxidando o aço (GEVECI; KESKINKILIC; TOPKAYA, 2006).

A desoxidação por alumínio forma alumina no aço, uma inclusão não-metálica que prejudica a limpeza interna. Como a desoxidação representa a principal causa da formação de inclusões não-metálicas no forno panela (COSTA E SILVA, 2023), é comum avaliar a limpeza interna do aço através do oxigênio total, que representa a diferença entre o oxigênio em solução no aço e o oxigênio presente na forma de óxidos. Estas inclusões são removidas do aço para a escória através da agitação pela injeção de gás, como será discutido mais adiante.

A desoxidação é parte importante do processo de dessulfuração. No entanto, apenas o potencial de oxigênio em equilíbrio não é suficiente para avaliar o processo. É importante que a composição química da escória utilizada seja ideal para a dessulfuração. Faz-se então a avaliação da capacidade de sulfeto da escória.

3.2.1.4. CAPACIDADE DE SULFETO E RAZÃO DE PARTIÇÃO DE ENXOFRE

(17)

Como exposto no item 3.2, nas condições redutoras presentes no refino secundário dos aços, o enxofre se encontra na forma de sulfeto na escória. Sendo assim, a reação a ser estudada é a proposta pela equação (9), considerando a reação em fase gasosa. A constante de equilíbrio desta reação é adotada como K₉, onde o subscrito "9" denota ser a constante de equilíbrio da reação (9), e pode ser descrita conforme a equação (18).

Na equação (18) é possível observar que a reação de formação de sulfeto é favorecida com altas atividades do íon O^{2-} e para um aço bem desoxidado, representado pela raiz quadrada da pressão parcial de O_2 , evidenciando algumas das condições termodinâmicas ideais para escória e aço visando uma dessulfuração mais eficiente.

$$K_{9} = \frac{a_{S^{2-}} P_{O_{2}}^{1/2}}{a_{O^{2-}} P_{S_{2}}^{1/2}} = \frac{f_{S^{2-}}(\% S_{esc}) P_{O_{2}}^{1/2}}{a_{O^{2-}} P_{S_{2}}^{1/2}}$$
(18)

Rearranjando os temos da equação (18), chega-se à igualdade mostrada pela equação (19).

$$(\%S_{esc})\left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}\right)^{\frac{1}{2}} = K_9 * \frac{a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}}$$
(19)

Fincham e Richardson observaram que o lado esquerdo da igualdade mostrada na equação (18) é dependente apenas da composição química da escória e temperatura. A partir disto, Fincham e Richardson criaram a definição de capacidade de sulfeto (Cs), que é mostrada pela equação (20) (FINCHAM; RICHARDSON, 1954).

$$C_{S} = (\%S_{esc}) * \left(\frac{P_{O_{2}}}{P_{S_{2}}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(20)

Como visto, a equação (20) expressa a capacidade de sulfeto da escória em termos das pressões parciais de O_2 e S_2 . Por questões de comodidade, em aplicações metalúrgicas é

comum substituir as pressões parciais pelas atividades destes dois elementos obtendo C_S , como mostrado pela equação (21). Após o cálculo com as atividades faz-se a conversão de C_S ['] para C_S através da equação (22) (ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012).

$$C'_{S} = (\% S_{esc}) * \left(\frac{a_{0}}{a_{S}}\right)$$
(21)

$$C'_{S} = \exp\left(\frac{-2154}{T} + 3,166\right) * C_{S}$$
⁽²²⁾

Alguns autores desenvolveram ao longo dos anos modelos empíricos para obtenção da capacidade de sulfeto através indicadores como basicidade e composição química da escória e temperatura. Estes modelos serão detalhados na próxima seção deste trabalho. As figuras 4 e 5 apresentam alguns valores medidos para capacidade de sulfeto em escórias de siderurgia.



Figura 4- Efeito do teor de alumina na capacidade de sulfeto (Cs) e no enxofre em equilíbrio antes e depois do tratamento em panela. (MATSUMOTO; KIMURA; MIMURA, 2008)



Figura 5 - Curvas de isocapacidade de sulfeto para escórias do sistema CaO-Al₂O₃-MgO a 1600 °C. Valores numéricos representam -log C_S. (HINO; KITAGAWA; BAN-YA, 1993)

Para fins práticos, a capacidade de sulfeto pode ser convertida na razão de partição de enxofre (L_s), que é a razão entre o enxofre presente na escória e no aço. A conversão é feita através da equação (23) ou pela divisão da capacidade de sulfeto pelo potencial de oxigênio no aço, como mostrado pela equação (24) (ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012).

$$L_{S} = \frac{(\% S_{esc})}{[\% S_{aço}]} = \frac{C'_{S}}{(f_{S} * a_{O})}$$
(23)

$$L_S = \frac{C_S}{[a_0]} \tag{24}$$

Analogamente à capacidade de sulfeto, também foram desenvolvidos alguns modelos empíricos para obtenção de L_S, que serão discutidos na próxima seção. A figura 6 apresenta valores de L_S para escórias de siderurgia.


Figura 6 - Valores de Ls para escórias CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - 5MgO à 1625°C. Aços com 0,03% de alumínio. (LANGE, 1988)

3.2.2. TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

O começo do desenvolvimento dos processos siderúrgicos, em especial os processos de aciaria, se deu de forma empírica. Os esforços para o desenvolvimento de metodologias para tratar os problemas de equilíbrio em ligas metálicas começaram na década de 1940 e, no final da década de 1960, começou-se a aplicar modelos físicos e matemáticos, buscando compreender os fenômenos mais importantes dentro da aciaria. Sistemas multicomponentes, comuns em aciaria, eram muito difíceis de tratar mesmo por métodos simplificados desenvolvidos na época (COSTA E SILVA, 2006).

A dificuldade de realizar medições e observações do processo, por conta das altas temperaturas, e de tratar fases metaestáveis, onde não se podia obter dados experimentais diretamente, foram grandes desafios para o desenvolvimento de metodologias para tratar problemas de aciaria. A partir dos trabalhos pioneiros de Kaufman (KAUFMAN, 1959), calculando lattice stabilities para fases metaestáveis, deu-se início ao desenvolvimento do método "CALculation of PHAse Diagrams", conhecido como CALPHAD.

Um dos grandes benefícios do método está na possibilidade de calcular propriedades de sistemas multicomponentes conhecendo e extrapolando as propriedades de sistemas de menor ordem correspondentes. O método CALPHAD busca a obtenção de uma expressão matemática para a variação da energia livre de Gibbs em função de variáveis termodinâmicas como temperatura, composição química e pressão. A escolha de um modelo físico-químico para a fase que se deseja descrever é crucial para obter um bom ajuste. A energia livre de Gibbs para uma fase Φ a uma temperatura T é expressa pela equação (25)

$$G^{\Phi,T} = G^{\Phi,T}_{ref} + G^{\Phi}_{m,conf} + G^{\Phi}_{m,xs}$$
⁽²⁵⁾

O termo com subscrito "ref" representa a contribuição para a energia livre da fase Φ vinda dos elementos não misturados. O subscrito "conf" expressa a contribuição configuracional para a energia livre que é, normalmente, associada a entropia do processo de mistura, e é obtida diretamente do modelo físico-químico escolhido. O subscrito "xs" representa o desvio entre a realidade e o modelo físico-químico escolhido, chamada normalmente de energia livre de excesso. A escolha adequada do modelo físico-químico diminui o desvio entre o modelo e a realidade (COSTA E SILVA, 2007).

O método para descrever a energia livre de excesso é através de um polinômio. Um aspecto para a escolha de um polinômio é a facilidade de ser tratado computacionalmente e que permitam a extrapolação para sistemas de ordens maiores de forma consistente (COSTA E SILVA, 2023).

Um banco de dados utilizado em softwares de termodinâmica computacional possui expressões de G para as fases em função de T, P e composição química, obtidas pelo ajuste de um modelo físico-químico e dados experimentais.

O TCOX11 é um banco de dados que considera o modelo iônico das escórias, que será discutido no próximo item, utilizado no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc. Os líquidos iônicos são modelados conforme o modelo iônico de sub-redes (HILLERT et al., 1985; HILLERT; STAFFANSSON, 1970; SUNDMAN, 1991) e os óxidos sólidos são modelados segundo o formalismo da energia do composto (HILLERT, 2001).

Quando existe uma fresta de miscibilidade ("miscibility gap") entre duas fases, Thermo-Calc identifica as composições em equilíbrio com "#". Aço e escória, sendo líquidos iônicos, são representados por "IONIC LIQ" com índices diferentes. A tabela 3 apresenta a nomenclatura adotada pelo TCOX11 para os óxidos sólidos de interesse, formados a temperaturas praticadas em refino secundário, considerando o sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO. A fase HALITE, por exemplo, é modelada como uma solução sólida de CaO e MgO para o sistema de escórias considerado (TCSAB, 2021). Sendo assim, quando a fase HALITE é formada na escória por conta da saturação em CaO, por exemplo, a atividade deste óxido na escória calculada pelo TCOX11 não será exatamente igual a 1, mas sim um número próximo a este, uma vez que a HALITE formada não será CaO puro.

Tabela 3 - Nomenclatura adotada pelo TCOX11 para os óxidos sólidos do sistema de escóriasconsiderado. Adaptado de (TCSAB, 2021)

Nomenclatura TCOX11	Óxido
HALITE	CaO/MgO
CORUNDUM	Al_2O_3
HATRURITE	Ca ₃ SiO ₅

A partir das condições de equilíbrio escolhidas pelo usuário, o programa minimiza a energia livre total do sistema. A figura 7 mostra um fluxograma para o processo de cálculo de equilíbrio utilizando o Thermo-Calc.



Figura 7 - Fluxograma de um cálculo de equilíbrio usando termodinâmica computacional.

O "Process Metallurgy Module" presente no Thermo-Calc permite utilizar a composição química da região da escória ("slag") diretamente em óxido e soluções oxisulfeto-fluoreto. A conversão em elementos é feita internamente para o cálculo do equilíbrio. Para mostrar o resultado o programa faz a reconversão dos elementos em componentes para cada fase. Quando há presença de flúor no sistema, o programa, por vezes, não consegue fazer a reconversão para óxidos e fluoretos. Essa observação foi feita para a versão 2023b utilizando o banco de dados TCOX11.

A figura 8 mostra a configuração deste módulo para um cálculo de equilíbrio hipotético a 1600 °C.

Conditions Op	tions								
Kinetics									
Equilibrium Process simulation									
Conditions									
Database:	TCOX11 V								
Thermal control:	Isotherm	al 🗸							
Temperature:	Celsius	√ 1600.0							
Pressure:	Pascal	 ✓ 100000 	.0						
Material:	Slag	~	User-defined	· ~					
Amount:	Kilogr	am 🗸	3000.0		∧ Hide Composition				
Input type:	Mass	percent V	Component	~	Major component	~	Save Material		
Major component:	$\oplus \Theta$	CaO ~	54.5						
	$\oplus \Theta$	AI2O3 ~	25.0						
	$\oplus \Theta$	SiO2 ~	8.5						
	$\oplus \Theta$	Mg0 ~	8.0						
	$\oplus \Theta$	FeO 🗸	0.5						
	$\oplus \Theta$	Mn0 ~	0.5						
	$\oplus \Theta$	CaF2 ~	3.0						
	Total:		100.0]					

Figura 8 – Calculador de equilíbrio do Process Metallurgy Module no Thermo-Calc 2023b. Foi utilizada uma composição hipotética para a escória.

3.3. FUNDAMENTOS DAS ESCÓRIAS DE SIDERURGIA

A escória é parte essencial no processo de fabricação dos aços. Suas principais funções são reter óxidos ou outros componentes indesejáveis no aço presentes nos minérios sujeitos ao refino e formados durante o refino do aço, agir como isolante térmico no topo do reator e limitar o contato do aço com a atmosfera (COSTA E SILVA, 2023). A tabela 4 mostra a evolução da escória para dessulfuração ao longo dos anos.

Ano	Processo	%	%	%	%	%	ppm	R)	%	%S final	Pof
Allo	11000550	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	0	D2	CaF ₂	(ppm)	Kel.
			20								(POST;
1950	FEA	50-60	20-		10				10-20		SCHOFFSTAL
			50								L, 1950)
	FΕΛ										(ROCCA;
1951	(escória	3-30	1-40	1-10	5-30	0,1-		B>2	4-80		GRANT;
1751	(CSCOTIA FP)	5-50	1-40	1-10	5-50	15		D> 2	- -00		CHIPMAN,
	11)										1951)
1084	ED+VD						14.4			1.1	(YUASA et al.,
1904	ΓΓΤΥΖ						14,4			4,4	1984)
1005	ED		.1.5	21	-0		%Al=		<i>a</i> .	.10	(RIBOUD;
1985	FP	53	<15	31	<8		0,03	>3,5	Sım	<10	VASSE, 1985)
											(TAVAHASHI
2003	FP+RH	48	12	26	10			4		3,6-5,5	(TAKAHASHI at al. 2003)
											et al., 2003)
											(OHTA;
2003	Medidas	44-52	0-15	31-38	8,4-			4-20			KUBO;
	de Cs				10,4						MORITA,
											2003)
							0/ 41				
2008	FP	50-60	<10	30-40	<10		%AI=	>5		10-20	O; KIMURA;
							0,03				MIMURA,
											2008)
2010	FP+RH	57	2,3	21	10	<1	2-3	25		60	(BAN-YA et
											al., 2010)
2015	Medidas	43-60	3-15	30-40	3-12			4-16			(ALLERTZ;
2013	de Cs	TJ-00	5-15	50-10	5-12			10			SICHEN, 2015)
2021	FD	50-55	12-	15_25	6-8			3_4	Sim	120-130	(XIN et al.,
2021	11	50-55	15	15-25	0-0			5-4	SIII	120-130	2021)

Tabela 4 - Evolução das escórias utilizadas para dessulfuração.

Para garantir a eficiência do processo de dessulfuração é necessário que a escória seja projetada de modo que suas propriedades sejam mantidas próximas aos valores ideais durante

todo o processo de refino secundário. "Cuide da escória e o metal cuidará de si mesmo" (BAN-YA, 1993) é um ditado muito conhecido no meio siderúrgico e que ilustra a importância da escória em todo processo.

3.3.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS

Existem dois modelos que se propõem a explicar a estrutura das escórias líquidas de siderurgia: o modelo molecular e o modelo iônico. O modelo molecular assume que a escória é composta de moléculas simples, como CaO, MgO, SiO₂ etc., e moléculas complexas formadas a partir da combinação dessas moléculas simples, como CaO.SiO₂ (DEO; BOOM, 1993).

No entanto, estudos experimentais sobre a condutividade elétrica de escórias líquidas mostraram que o mecanismo predominante para condução de eletricidade nessas escórias é a condutividade iônica (ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012); a condutividade eletrônica, como proposta no modelo molecular, só é relevante em escórias de siderurgia com mais de 70% de FeO ou MnO, característica não observada comumente. Desse modo, o modelo mais aceito para descrever a estrutura da escória é o modelo iônico (ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012).

De acordo com o modelo iônico, as escórias são compostas de cátions, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe²⁺, ânions, como O^{2-} , F²⁻ e S²⁻, e ânions complexos, como SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻ e AlO₃³⁻ (HERASYMENKO, 1938 apud; ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012). A formação destes se dá pela dissociação de óxidos como CaO, MgO e FeO, característico do comportamento iônico ideal. Tal dissociação é responsável por fornecer íons O²⁻ na escória. A formação dos ânions complexos na escória se dá pela quebra da cadeia polimérica (despolimerização) dos óxidos que não tem caráter iônico tão forte ou até caráter covalente, como SiO₂, P₂O₅ e Al₂O₃, através da reação com o íon O²⁻, como mostrado pela equação (26) para o SiO₄⁴⁻ (DEO; BOOM, 1993).

 $SiO_2 + O^{2-} = SiO_4^{4-} \tag{26}$

Riboud e colaboradores (RIBOUD; VASSE, 1985) classificaram óxidos característicos em escórias de siderurgia em formadores de vidro, modificadores e anfóteros. A sílica é um exemplo de óxido formador de vidro que forma ligações fortes de polimerizações. Os óxidos modificadores possuem cátions como K⁺, Na⁺, Ca⁺², Fe⁺² e Mg⁺². Adição destes óxidos quebrando as ligações fortes da escória, formando cadeias menores com menor viscosidade. A figura 9 apresenta uma estrutura polimerizada da sílica, no estado sólido e líquido. A figura 10 mostra o efeito da adição de um óxido modificador nesta cadeia.



Figura 9 - Representação esquemática da sílica polimerizada. Adaptado de (RICHARDSON, 1974).



Figura 10 - Representação esquemática da despolimerização da rede de sílica. As esferas pretas entre as redes despolimerizadas representam os cátions. (TURKDOGAN, 1996)

As reações entre metal e escória, como a dessulfuração são dependentes da atividade do oxigênio livre, ou seja, o íon O^{2-} presente na escória (ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012). No entanto, a medição experimental da atividade do íon O^{2-} não é possível, gerando a necessidade de utilizar outros indicadores no lugar desta atividade (WAGNER, 1975).

3.3.2. BASICIDADE

Uma boa forma de distinguir a natureza dos óxidos é a classificação de acordo com o potencial deste de doar ou receber íons O^{2-} . Dentro deste contexto, diz-se que os óxidos que possuem tendência de doar íons O^{2-} são básicos e os que possuem tendência de recebê-los são ácidos (COSTA E SILVA, 2023).

Esta tendência pode ser medida através da eletronegatividade do cátion, que expressa a dificuldade de remover um elétron do referido elemento. A tabela 5 apresenta a

eletronegatividade de cátions tipicamente presentes nas escórias de aciaria e a classificação quanto a basicidade de seus óxidos (SANO, 1997).

Classificação do Óxido	Óxido	Eletronegatividade do
		cátion
	Na ₂ O	0,9
Básicos	BaO	0,9
	CaO	1,0
	MnO	1,4
	FeO	1,7
	ZnO	1,5
Intermediários	MgO	1,2
	Cr_2O_3	1,6
	Al ₂ O ₃	1,5
	Fe ₂ O ₃	1,8
	TiO ₂	1,6
	B_2O_3	2,0
Ácidos	SiO ₂	1,8
	P_2O_5	2,1

Tabela 5 - Eletronegatividade de cátions presentes nas escórias de aciaria e a classificação deseus óxidos. Adaptado de (SANO, 1997)

Observa-se que, os cátions de menor eletronegatividade são classificados como básicos, pois a remoção de um elétron do elemento nestes é fácil. Já os óxidos dos cátions com maior eletronegatividade são considerados como ácidos, pois apresentam elevada dificuldade de remoção de elétrons dos elementos.

Existem alguns cátions cujo óxido é classificado como intermediário ou anfótero. Nestes, o comportamento é dependente da atividade do íon O^{2-} . Por exemplo, o comportamento da alumina (Al₂O₃) envolve as reações descritas pelas equações (27), (28) e (29). (COSTA E SILVA, 2023)

$$Al_2O_3 = 2Al^{3+} + 3O^{2-}$$
⁽²⁷⁾

$$Al_2O_3 + 5 O^{2-} = 2 AlO_4^{5-}$$
⁽²⁸⁾

$$Al^{3+} + 4 \ 0^{2-} = Al_2 0_4^{5-} \tag{29}$$

Da tabela 5, observa-se que, dentro do sistema de escórias utilizadas para dessulfuração, o CaO é o principal doador de íons O²⁻ na escória, sendo um óxido de extrema importância nestas escórias. Ao mesmo tempo que a saturação de CaO na escória é importante, deve-se evitar a supersaturação, formando fase sólida que não tem participação efetiva na cinética de dessulfuração, que será discutida mais adiante (TAKAHASHI et al., 2012).

Como mencionado no item anterior, a medição experimental da atividade do íon O²⁻ na escória é impossível (WAGNER, 1975). Desse modo, a fim de expressar a basicidade de uma escória algumas relações foram criadas. Uma das relações amplamente utilizada na metalurgia é a basicidade binária, expressa pela equação (30) (ALLIBERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012).

$$B_2 = \frac{\% CaO}{\% SiO_2} \tag{30}$$

Apesar de muito utilizada, a basicidade binária não considera óxidos como MgO ou Al₂O₃. Para o processo de dessulfuração em panela, comumente usam-se escórias a base de aluminato de cálcio. Assim, é importante considerar a concentração de alumina no cálculo da basicidade, como é feito na basicidade ternária, mostrada na equação (31) (TURKDOGAN, 1996).

$$B_3 = \frac{\% CaO}{\% SiO_2 + \% Al_2O_3}$$
(31)

Outro modo empírico de expressar o comportamento básico/ácido de uma escória é empregando o conceito de basicidade ótica. Este conceito relaciona a capacidade de doação de elétrons de íons com o deslocamento de espectros da região UV de uma amostra de vidro (DUFFY; INGRAM, 1971). A tabela 6 apresenta valores de basicidade ótica de alguns constituintes típicos de escórias de aciaria.

Classificação do		Λ_i
Óxido	Oxido/	
	Composto	
	Na ₂ O	1,11
Básicos	BaO	1,08
	CaO	1,0
	MnO	0,95
	FeO	0,94
	ZnO	0,91
Intermediários	MgO	0,92
	Cr_2O_3	0,77
	Al_2O_3	0,66
	Fe ₂ O ₃	0,72
	TiO_2	0,65
	B_2O_3	0,42
Ácidos	SiO_2	0,47
	P_2O_5	0,38
Fluoretos	CaF_2	0,67
	MgF_2	0,51
	NaCl	0,68
	BaF_2	0,78

Tabela 6 - Basicidade ótica de alguns constituintes típicos de escórias de aciaria. Adaptado de(NAKAMURA; UEDA; TOGURI, 1986)

Como a escória é constituída por vários óxidos, Duffy e Ingram (DUFFY; INGRAM, 1971) e Young (YOUNG, 1991) propuseram que a basicidade ótica de uma escória pode ser calculada em função da fração molar de cada óxido presente nela, com sua respectiva basicidade ótica. A equação (32) apresenta o cálculo de basicidade ótica de escórias (Λ) com n componentes onde X_i representa a fração molar do óxido i. (YOUNG, 1991)

$$\Lambda = X_1 \Lambda_1 + X_2 \Lambda_2 + \dots + X_n \Lambda_n \tag{32}$$

Uma vez que para dessulfuração profunda é feita a desoxidação por alumínio, o cálculo da atividade da alumina é importante. Ohta e Suito formularam um modelo para cálculo da atividade da alumina com base na composição química da escória, descrito pela equação (33). O modelo é válido para a faixa de composição química CaO: 10 - 60%; SiO₂: 10 - 50%; Al₂O₃: 0 - 50% e MgO: 0 - 30%. (OHTA; SUITO, 1998)

$$\log a_{Al_2O_3} = \frac{\{-0,275\,(\%CaO) + 0,167\,(\%MgO)\}}{(\%SiO_2)} + 0,033\,(\%Al_2O_3) - 1,560$$
(33)

3.3.3. MODELOS EMPÍRICOS DE CAPACIDADE DE SULFETO E RAZÃO DE PARTIÇÃO DE ENXOFRE

A fim de reduzir a necessidade de determinações experimentais da capacidade de sulfeto, correlações empíricas vêm sendo desenvolvidas há anos, entre capacidade de sulfeto e indicadores como basicidade ótica e a composição química da escória. Nesta seção, as principais correlações estabelecidas serão apresentadas, assim como seus limites de validade.

Kang recentemente reviu vários modelos para descrever a capacidade de sulfeto em escórias de siderurgia. Neste item serão discutidos apenas os modelos mais relevantes e empregados praticamente (KANG, 2021).

Faral e Gaye, em 1984, estudaram o equilíbrio entre metal e escória do sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-MnO-FeO e derivaram uma relação entre a composição química da escória e temperatura para a capacidade de sulfeto conforme mostram a equação (34) (FARAL; GAYE, 1984).

$$\log C_S = \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2,82 \tag{34}$$

Onde,

$$B = 5,623 (\%CaO) + 4,15 (\%MgO) - 1,152 (\%SiO_2) + 1,457 (\%Al_2O_3)$$
$$A = (\%CaO) + 1,392 (\%MgO) + 1.867(\%SiO_2) + 1,65 (\%Al_2O_3)$$

O modelo foi desenvolvido utilizando a temperatura e a composição química da escória como variáveis. Foram utilizados dados experimentais de Venkatradi e Bell (VENKATRADI; BELL, 1969), Abraham e Richardson (ABRAHAM; RICHARDSON, 1960) e Ozturk e Turkdogan (OZTURK; TURKDOGAN, 1984).

Em 1986, Tsao e Katayama estudaram em escala laboratorial o equilíbrio entre metal e escória do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ em um cadinho à base de magnésia. Tsao e Katayama desenvolveram uma fórmula correlacionando a composição química da escória e a temperatura com a capacidade de sulfeto e a razão de partição de enxofre. Para expressar o nível de oxidação do metal, os autores incluíram a concentração de FeO da escória na fórmula para a razão de partição do enxofre. A correlação foi desenvolvida para escórias com SiO₂ < 30% e Al₂O₃ entre 25 e 45%. A faixa de temperatura utilizada foi de 1575 °C à 1650 °C

As relações para a capacidade de sulfeto e razão de partição de enxofre obtidas são apresentadas nas equações (35) e (36) (TSAO; KATAYAMA, 1986).

$$\log C_S = 3,44 \left(X_{Ca0} + 0,1 X_{Mg0} - 0,8 X_{Al_2O_3} - X_{SiO_2} \right) - \frac{9894}{T} + 2,05$$
⁽³⁵⁾

$$\log L_{S} = 3,59 \left(X_{Ca0} + 0,1 X_{Mg0} - 0,8 X_{Al_{2}O_{3}} - X_{SiO_{2}} \right) - 0,905 \log X_{FeO} - \frac{4640}{T} + 0,385$$
(36)

Tsao e Katayama também compararam resultados previstos pelo modelo desenvolvido com observados por outros autores. A figura 11 mostra a comparação entre valores de Ls obtidos pelo modelo e obtidos por Venkatradi e Bell (VENKATRADI; BELL, 1969). Tsao e Katayama notaram uma diferença entre os valores obtidos pelo modelo e obtidos por Venkatradi e Bell que é atribuída pelos autores ao fato de a amostra utilizada para o desenvolvimento do modelo não ter atingido o equilíbrio nas condições em que o experimento foi realizado (75 minutos em um forno a resistência sem agitação) (TSAO; KATAYAMA, 1986).



Figura 11 - Comparação entre valores experimentais e calculados pelo modelo de Tsao e Katayama comparados com resultados de (VENKATRADI; BELL, 1969). Adaptado de (TSAO; KATAYAMA, 1986)

A capacidade de sulfeto foi comparada com valores obtidos por diversos autores (ABRAHAM; RICHARDSON, 1960; CAMERON; GIBBONS; TAYLOR, 1966; CARTER; MACFARLANE, 1957; FINCHAM; RICHARDSON, 1954; KALYANRAM; BELL, 1961; KALYANRAM; MACFARLANE; BELL, 1960; OZTURK; TURKDOGAN, 1984; SCHÜRMANN et al., 1979) em sistemas com os componentes CaO, MgO, Al₂O₃ e SiO₂, como indicado na figura 12.



Figura 12 - Comparação entre valores experimentais e calculados pelo modelo de Tsao e Katayama. Valores em log C_S. C = CaO; M = MgO; A = Al₂O₃; S = SiO₂. Adaptado de (TSAO; KATAYAMA, 1986)

Para os sistemas ternários CaO-MgO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-SiO₂ e CaO-MgO-SiO₂ e para o quaternário CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ o modelo pode ser bem aplicado para os resultados obtidos por Fincham e Richardson (FINCHAM; RICHARDSON, 1954) e Abraham e Richardson (ABRAHAM; RICHARDSON, 1960). No entanto, observou-se que os valores obtidos por Kalyanram e colaboradores (KALYANRAM; BELL, 1961), e Cameron e colaboradores (CAMERON; GIBBONS; TAYLOR, 1966) foram significativamente diferentes dos previstos pelas equações do modelo. No entanto, Tsao e Katayama afirmam que há diferenças consideráveis entre os valores de Cs obtidos por diversos autores em um mesmo sistema de escória, o que dificulta a avaliação da validade e aplicabilidade do modelo (TSAO; KATAYAMA, 1986).

Assim como Faral e Gaye, Tsao e Katayama também desenvolveram um modelo no qual as variáveis são a composição química da escória. O modelo foi desenvolvido para escórias que possuem $SiO_2 < 30\%$ e Al_2O_3 entre 25 e 45%. A faixa de temperatura utilizada é de 1575 °C à 1650 °C (TSAO; KATAYAMA, 1986).

Sommerville e Sosinsky (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a) ajustaram um modelo que relaciona a capacidade de sulfeto e a temperatura utilizando 236 medições, para temperaturas entre 1500 e 1650 °C. O modelo é apresentado pela equação (37). O coeficiente de determinação obtido pelo modelo varia entre 0,848 para a 1650 °C e 0,965 para 1500 °C, ficando evidente que a correlação entre a capacidade de sulfeto previsto pelo modelo e a medida decresce com o aumento da temperatura. As figuras 13 e 14 mostram a correlação obtida para as temperaturas de 1500 °C e 1650 °C, respectivamente. Na equação (38) é introduzida, como esperado, a contribuição do nível de oxidação do metal, através da atividade henriana do oxigênio (ho) (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a).

$$\log C_S = \left(\frac{22690 - 54640 \,\Lambda}{T}\right) + 43,6 \,\Lambda - 25,2 \tag{37}$$

$$\log L_S = \left(\frac{21920 - 54640 \Lambda}{T}\right) + 43.6 \Lambda - 23.9 - \log[h_0]$$
(38)



Figura 13 - Correlação entre a capacidade de sulfeto medida e a basicidade ótica calculada a 1500 °C. Adaptado de (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a)



Figura 14 - Correlação entre a capacidade de sulfeto medida com a basicidade ótica calculada a 1650 °C. Adaptado de (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a)

O modelo foi derivado para experimentos que apresentam temperatura entre 1400 e 1700 °C.

O modelo de Sommerville e Sosinsky teoricamente não possui restrições quanto a composição química da escória por utilizar a basicidade ótica. No entanto, é evidente que o modelo apresenta maiores desvios com o aumento da temperatura (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986a).

No entanto, em 1992, Young e colaboradores observaram divergências entre os valores previstos pelo modelo de Sommerville e Sosinsky e valores medidos experimentalmente para basicidades óticas maiores do que 0,8. A partir disso, foi proposto por Young um modelo com a utilização de um termo quadrático da basicidade ótica. O modelo propões duas equações para o cálculo de Cs, considerando a basicidade ótica, como é mostrado nas equações (39) e (40) (YOUNG, 1991). Para basicidades menores que 0,8, os dois modelos possuem boa correlação.

$$\log C_{\rm S} = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - (11710/T) - 0,02223\% SiO_2 - 0,02275\% Al_2O_3; \Lambda < 0,8$$
(39)

$$C_{s} = -0.6261 + 0.4808 \Lambda - 0.7917 \Lambda^{2} - (1697/T) - (2587\Lambda/T) + 0.0005144 \% FeO; \Lambda \ge 0.8$$
(40)

Para o ajuste do modelo, foi utilizado um banco de dados com uma compilação de 20 trabalhos publicados, contendo informações de composição química da escória, temperatura, pressões de gases utilizados e capacidade de sulfeto medida em cada experimento. Young utilizou um programa computacional para o ajuste. Apesar de o autor não recomendar uma faixa de composição química para o uso do modelo, é razoável assumir que o mesmo possui maior precisão para dados próximos aos utilizados no banco de dados.

O lado esquerdo da igualdade mostrada na equação (18) na seção 3.2.4 representa a definição da capacidade de sulfeto proposta por Fincham e Richardson. Desse modo, é válido afirmar que o lado direito da igualdade também representa a capacidade de sulfeto. No entanto, o cálculo esbarra na limitação da determinação da atividade do íon O²⁻, fazendo com que este lado da igualdade não fosse muito explorado na literatura. No entanto, em 1999, Nzotta e colaboradores do KTH propuseram um modelo para o cálculo da capacidade de sulfeto utilizando o lado direito da igualdade mostrada na equação (18).

Neste modelo, a equação (9) mostrada na seção 3.2 é representada pela equação (41), uma forma molecular alternativa para representar a equação (8), considerando o Fe²⁺ como o cátion da escória envolvido na reação de dessulfuração.

$$\frac{1}{2}S_2 + FeO = \frac{1}{2}O_2 + FeS$$
(41)
$$\Delta G_{41} = 118535 - 58,82T \left(\frac{J}{mol}\right)$$

Conhecendo-se a variação da energia livre de Gibbs padrão de formação do FeO e do FeS é possível obter o valor da constante de equilíbrio da equação (41) (representada por K₄₁) em função da temperatura. Desse modo, a capacidade de sulfeto pode ser escrita segundo a equação (42) (NZOTTA; SICHEN; SEETHARAMAN, 1999).

$$C_{S} = K_{40} \left(\frac{a_{0}^{2-}}{f_{s}^{2-}}\right)$$

$$C_{S} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{40}}{RT}\right) \left(\frac{a_{0}^{2-}}{f_{s}^{2-}}\right)$$
(42)

A razão entre a atividade e coeficiente de atividade dos íons oxigênio e enxofre, respectivamente, é assumida como sendo função da composição química e temperatura através do parâmetro ξ , como mostrado pela equação (43) (NZOTTA; SICHEN; SEETHARAMAN, 1999). Para sistemas de escórias com mais de um componente, o parâmetro ξ é calculado em função da fração molar de cada componente e de um termo que considera a interação entre os componentes da escória, denominado ξ_{mix} , como mostrado na equação (44) (NZOTTA; SICHEN; SEETHARAMAN, 1999).

$$C_{S} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{40}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\xi}{RT}\right)$$
(43)

$$\xi = \sum X_i \,\xi_i + \,\xi_{mix} \tag{44}$$

Os parâmetros descritos na equação (44) são tabelados e obtidos através de resultados experimentais da capacidade de sulfeto dos sistemas de escória em questão. Os experimentos realizados contemplam o sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO e foram conduzidos em uma faixa de temperatura entre 1400 e 1650 °C (NZOTTA; SICHEN; SEETHARAMAN, 1999).

As tabelas 7 e 8 sumarizam os modelos empíricos de capacidade de sulfeto e razão de partição de enxofre citados nesta seção, respectivamente.

	Experimentos conduzidos em um intervalo de 1400°C à 1650°C	$C_{\rm S} = \frac{K_1 a_0^{2-}}{f_{\rm S}^{2-}} \qquad K_{\rm I} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\rm I}^0}{RT}\right) \qquad \frac{a_0^{2-}}{f_{\rm S}^{2-}} = \exp\left[-\frac{\sum \left(X_i \xi_i\right) + \xi_{mix}}{RT}\right]$	(NZOTTA; SICHEN; SEETHARAMAN, 1999)	Modelo KTH
	Experimentos conduzidos em um intervalo de 1590°C à 1650°C	$\begin{split} \log C_{i} &= -13913 + 42.84\Lambda - 23.82\Lambda^2 - (11710/T) - 0.02223\% S10_2 - 0.02275\% H_2 O_4 ; \Lambda < 0.8 \\ C_{i} &= -0.6261 + 0.4608\Lambda - 0.7917\Lambda^2 - (1697/T) - (2587\Lambda/T) + 0.0005144\% FeO ; \Lambda \ge 0.8 \end{split}$	(YOUNG, 1991)	Young
	CaO MgO SIO2 Al2O3 MnO Feo 30% - 60% 3% - 12% 3% - 30% 5% - 30% 0.01% - 7% 0.5% - 5%	$\begin{split} \log Cs &= \frac{B}{A} - \frac{13300}{T} + 2.82\\ B &= 5.623 \ \% CaO + 4.15 \ \% M gO - 1.152 \ \% SiO_2 + 1.457 \ \% Al_2O_3\\ A &= \% CaO + 1.392 \ \% M gO + 1.867 \ \% SiO_2 + 1.65 \ \% Al_2O_3 \end{split}$	(FARAL; GAYE, 1984)	Faral e Gaye
	CaO MgO SIO2 Al2O3 MnO Feo < 30%	$\log Cs = 3,44 \left(N_{CnO} + 0,1 N_{MgO} - 0,8 N_{Al_{2}O_{3}} - N_{SlO_{2}} \right) - \frac{9894}{T} + 2,05$	(TSAO; KATAYAMA, 1986)	Tsao e Katayama
	Válido para qualquer composição química e sistema de escórias para o qual de possa calcular a basicidade ótica. No entanto, os valores previstos pelo modelo se desviam dos experimentais para basicidades óticas maiores do que 0.8. Válido entre 1400 °C e 1700 °C.	$\log C_{5} = \left(\frac{22690 - 54640 \Lambda}{T}\right) + 43.6 \Lambda - 25.2$	(SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986)	Sommerville e Sosinsky
Substituição dos valores valores da lei de Sieve		$C_{s}' = (\%S) \frac{[a_{0}]}{[a_{s}]}$ $C_{s}' = \exp\left(\frac{-2154}{T} + 3.166\right)C_{s}$	(ALLI BERT; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, 2012)	H. Gaye
Definição de ca		$C_{S} = \frac{K a_{O}^{z-}}{\gamma_{S}^{z-}} = 96S_{escoria} \left(\frac{P_{O_{z}}}{P_{S_{z}}}\right)^{1/2}$	(FINCHAM; RICHARDSON, 1954)	Definição
Observações	Limites de validade da estimativa	Equação de Cs	Referência	Autor(es)

Tabela 7 - Modelos empíricos para cálculo da capacidade de sulfeto.

 Faral e Gaye Slags and Fluxes. Em: [s.l.		Tsao e Katayama Liquid Iron and CaO-MgO Refining. Transactions of Japan, v. 26, n. :	TSAO, T.; KATAYAMA, H. G	metallurgical slags. Metall 2, p. 331	Sommerville e Sosinsky and temperature depend	ALLIBERT, M.; VEREIN DE H. Gaye (EDS.). Slag atlas. 2. ed., n Stahle	Definição	Autor(es) Ref
econd Intern Symposium Metall .] TMS-AIME, 1984. p. 159–79.		Al2O3-SiO2 Slags Used for Ladle the Iron and Steel Institute of 8, p. 717–723, 1986.	. Sulphur Distribution between	urgical Transactions B, v. 17, n. 337, jun. 1986.	ERVILLE, I. D. The composition ence of the sulfide capacity of	UTSCHER EISENHÜTTENLEUTE epr. 2012 ed. Düsseldorf: Verl. isen, 2012.		erência
$\log Cs = \frac{1}{A} - \frac{1}{T} + 2.82$ B = 5.623 %CaO + 4,15 %MgO - 1,152 %StO ₂ + 1,457 %AI ₂ O ₃ Ls = $\frac{Cs}{[a_o]}$	B 13300	$\log Ls = 3.59 \left(N_{Ca0} + 0.1 N_{Mg0} - 0.8 N_{Al_2O_3} - N_{SlO_2} \right) - 0.905 \log N_{FeO} \frac{4040}{T} + 0.385$			$\log \frac{(pct S)}{[a_S]} = \left(\frac{21920 - 54640 \Lambda}{T}\right) + 43,6 \Lambda - 23,9 - \log[a_0]$	$L_{S} = \frac{C'_{S}}{(f_{[S]} \cdot a_{[O]})} \qquad C'_{S} = \exp\left(\frac{-2154}{T} + 3.166\right)C_{S}$	$L_S = \frac{(96S)}{[96S]}$	Equação de Ls
30% - 60% 3% - 12% 3% - 30% 5% - 30%).01% - 7% 0.5% - 5%	CaO MgO SiO2 Al2O3 MnO FeO	< 30% 25% - 45%	CaO MgO SiO2 Al2O3 MnO FeO	para basicidades óticas maiores do que 0.8. Válido entre 1400 °C e 1700 °C.	/álido para qualquer composição química e sistema de escórias para o qual de possa calcular a basicidade ótica. No entanto, os valores previstos pelo modelo se desviam dos experimentais			Limites de validade da estimativa

Tabela 8 - Modelos empíricos para cálculo da razão de partição de enxofre.

3.4. CINÉTICA DA DESSULFURAÇÃO

A termodinâmica da dessulfuração é importante para que se conheça, no equilíbrio, variáveis úteis para o processo de dessulfuração, como a capacidade de enxofre de uma escória ou a razão de partição de enxofre. No entanto, nem sempre o equilíbrio é atingido em tempos exequíveis industrialmente (SILVA et al., 2019), evidenciando a importância do estudo da cinética.

A dessulfuração é um processo heterogêneo, que acontece na interface de duas fases. Desse modo, as etapas do processo são: o transporte dos reagentes até a interface onde ocorre a reação, e reação química de dessulfuração, eventuais fenômenos interfaciais como adsorção ou dessorção, e o transporte dos produtos da reação da interface para as fases envolvidas (COSTA E SILVA, 2023). A figura 15 ilustra as etapas da reação de dessulfuração descrita pela equação (9).



Figura 15 - Etapas da reação de dessulfuração da interface metal-escória. (1) - Transporte dos reagentes, (2) - Reação química, (3) - Fenômenos interfaciais, (4) - Transporte dos produtos. Imagem feita pelo autor.

Como nas temperaturas praticadas no refino secundário as reações químicas propriamente ditas ocorrem rapidamente, é frequentemente assumido que o processo de

dessulfuração é controlado pelo transporte de massa (OETERS; XIE, 1995). Frequentemente, o transporte na fase metálica é observado como sendo a etapa controladora do processo (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000), (DENG; OETERS, 1990). É possível descrever o transporte por convecção do enxofre até a interface metal-escória através de uma equação de fluxo, mostrada na equação (45). (DENG; OETERS, 1990).

$$j_S = k \left(\% S_{aço}(t) - \% S_i(t) \right) \tag{45}$$

Onde,

 j_S : fluxo de enxofre

k: coeficiente de transporte de massa

 $S_{aco}(t)$: concentração de enxofre no aço no instante t

 $S_i(t)$: concentração de enxofre na interface no instante t

O fluxo é descrito como massa ou mols por unidade de área e tempo (por exemplo mol/cm².s ou kg/m².s) e, normalmente, o coeficiente de transporte de massa é descrito como distância por tempo (por exemplo m/s ou cm/s) (SZEKELY; THEMELIS, 1971). Para quando a diferença entre concentração de enxofre do metal ou escória e a interface é dada por percentual em peso, o coeficiente de transporte de massa pode englobar outras variáveis para que a descrição do fluxo seja em massa.

Neste caso, assume-se que o transporte de enxofre no metal controla o processo. Assim, considera-se que o equilíbrio na interface é atingido, resultando na equação (46) (SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018).

$$j_S = k \left(\% S_{aço}(t) - \% S_{eq}(t) \right) \tag{46}$$

Onde,

 $S_{ea}(t)$: o percentual de enxofre em equilíbrio com a escória no instante de tempo t.

Como é possível observar, a força motriz do fluxo de enxofre é caracterizada pela diferença entre as concentrações desse elemento dissolvido no aço e a concentração de equilíbrio, ou seja, é função do quão longe o sistema está de alcançar o equilíbrio, o que justifica a diminuição da velocidade do processo à medida em que o sistema se aproxima do equilíbrio.

A proporcionalidade entre a força motriz do processo e o fluxo é dada pelo coeficiente de transporte de massa (k). Desse modo, a fim de compreender melhor a cinética do processo, alguns modelos para o cálculo do k foram desenvolvidos. Dentre as teorias desenvolvidas, destacam-se a teoria do filme, por Lewis e Whitman (LEWIS; WHITMAN, 1924), a teoria da penetração, desenvolvida por Higbie (HIGBIE, 1935), e a teoria de renovação da superfície, formulada por Danckwerts (DANCKWERTS, 1951).

3.4.1. TEORIA DO FILME ESTACIONÁRIO

A figura 16 mostra de maneira esquemática a teoria do filme estacionário. A teoria propõe que existe uma camada (ou filme) estacionária em uma das fases (fase 2, na figura) que está em contato com o interior (bulk) desta fase e com outra fase (fase 1). Supõe-se que, como o filme está estagnado, toda a transferência de massa é realizada por difusão atômica através do filme e o regime de escoamento é laminar. (LEWIS; WHITMAN, 1924)



Figura 16 - Interface de dois fluidos segundo a teoria do filme. Adaptado de (POIRIER; GEIGER, 2016)

A difusão ocorre com gradiente linear na camada estacionária, como mostrado pela equação (47). Comparando com a forma da equação de fluxo apresentada na equação (46), o coeficiente de transporte de massa neste modelo é descrito pela equação (48).

$$j_{S} = -D \frac{dC_{S}}{dx} = +D \frac{(C_{S}^{0} - C_{S\infty})}{\delta_{eff}}$$
(47)

$$k = \frac{D}{\delta_{eff}} \tag{48}$$

Onde D é o coeficiente de difusão, C_8^0 é a concentração do elemento, no caso enxofre, na interface, $C_8 \,_{\infty}$ é a concentração do elemento no bulk da fase homogeneizada, que é equivalente ao banho metálico, e δ_{eff} é a espessura efetiva do filme estacionário. Em um estudo da formação de CO por meio da adição de minério de ferro no forno Siemens Martin, Darken (DARKEN; GURRY, 1953) estimou um valor da espessura do filme estacionário como 0,03 mm, baseando-se em estimativas anteriores de Samarin e Shvartzaman (SAMARIS, 1948). Este valor já foi usado por outros autores em diversos problemas (COSTA E SILVA, 2023)

No entanto, é reconhecido que os elementos das duas fases não permanecem na interface por muito tempo e que o escoamento laminar normalmente não se aplica aos processos siderúrgicos reais (COSTA E SILVA, 2023; POIRIER; GEIGER, 2016), o que levou ao desenvolvimento de modelos com premissas mais próximas de condições reais.

3.4.2. TEORIA DA RENOVAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Este modelo assume que pequenas quantidades de líquido, ou pacotes, são levadas até a interface deste com outra fase. No contexto metalúrgico, seria o equivalente a afirmar que pequenas quantidades de metal são levadas até a interface metal-escória. O tempo que cada elemento de volume permanece na interface é considerado muito curto, considerando o regime de escoamento turbulento (HIGBIE, 1935). Após terminado o tempo de residência, os elementos de volume que atingiram o equilíbrio com a interface voltam para o meio do banho metálico, onde são homogeneizados. A figura 17 ilustra o modelo.



Figura 17 - Interface de dois fluidos segundo a teoria da penetração. Adaptado de (POIRIER; GEIGER, 2016)

Danckwerts (DANCKWERTS, 1951) propôs um tratamento matemático onde o tempo de residência (θ) é substituído por um tempo médio de residência calculado através de uma distribuição estatística. O fluxo é formulado de acordo com o apresentado na equação (49). De maneira análoga a análise feita para a teoria do filme, o coeficiente de transporte de massa é descrito pela equação (50).

$$j_{S} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi \theta}} \left(\%S_{aço}(t) - \%S_{i}(t) \right)$$

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi \theta}}$$
(49)
(50)

Onde D é o coeficiente de difusão e θ é o tempo de residência de cada volume com a interface.

3.4.3. USO DO TERMO "AK" PARA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE DESSULFURAÇÃO

A partir da equação (46) citada no item 3.4, é possível fazer um balanço de massa de enxofre para o processo (equação (51)), considerando o enxofre no instante "t" e o enxofre que sai do aço e vai para a escória no intervalo infinitesimal "dt". A massa de enxofre que sai do aço obtida através do fluxo de enxofre (js) e a área da interface metal escória, mostrado pela equação (52), onde W_{aço} representa a massa de aço.

$$[S no aço em t] - [S que sai em dt] = [S no aço em t + dt]$$
(51)

$$\frac{W_{aço} * \% S_{aço}(t)}{100} - A * j_S * dt = \frac{W_{aço} * \% S_{aço}(t+dt)}{100}$$
(52)

Multiplicando ambos os lados por $(100/W_{aço})$, substituindo o fluxo de enxofre (js) pela equação (46) e considerando a partição de enxofre constante, obtém-se uma equação para o enxofre no tempo "t+dt", mostrada pela equação (53). Como a massa de enxofre que sai do aço é muito pequena se comparada com a massa total, $W_{aço}$ pode ser aproximado para uma constante.

$$\% S_{aço}(t+dt) = \% S_{aço}(t) - \frac{100 * Ak}{W_{aço}} \left(\% S_{aço}(t) - \frac{\% S_{escória}}{L_S}\right) dt$$
(53)

Observa-se que o termo "Ak" na equação (53) surge através do produto da área interfacial "A" com a equação de fluxo, que contém o coeficiente de transporte de massa "k". Uma vez que há uma dificuldade da determinação destas duas variáveis separadamente com a interação de duas fases agitadas, o uso do termo "Ak" permite a junção dessas duas variáveis em um mesmo parâmetro (KIM; FRUEHAN, 1987; MAZUMDAR; GUTHRIE, 1995; YOSHIDA; AKITA, 1965).

A partição de enxofre só será constante se a composição química da escória e o potencial de oxigênio permanecerem razoavelmente constantes durante o tratamento. Tais premissas nem sempre são verdadeiras, pois devido às adições feitas durante o tratamento no forno panela e a reoxidação do aço associada a reação de dessulfuração.

3.4.4. EFEITO DA AGITAÇÃO NO TRANSPORTE DE MASSA

Uma vez que, durante o processo de dessulfuração, as reações ocorrem de maneira rápida nas temperaturas típicas do processo, o transporte de massa até a interface metalescória influencia a eficiência da dessulfuração. Dessa forma, a agitação do banho favorece o transporte de produtos e reagentes até a interface metal-escória, onde a dessulfuração e as demais reações acontecem. O mecanismo mais utilizado para agitação é a injeção de um gás inerte, normalmente argônio, através de um ou mais plugues porosos. Também é possível a agitação por meio de indução eletromagnética que apresenta vantagens como melhor homogeneização e a não exposição do metal à atmosfera através do "olho" aberto na escória, mas possui um custo mais elevado (FRUEHAN; AISE STEEL FOUNDATION, 1998).

A contribuição da agitação é obtida através da energia de agitação, denotada por $\dot{\varepsilon}$, que é fornecida pela expansão e deslocamento das bolhas de gás injetadas na panela. Em 1975, Nakanishi e colaboradores propuseram a equação para descrever a energia de agitação, como mostrado pela equação (54) (NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, 1975). A equação foi desenvolvida a partir do cálculo do trabalho realizado pelas bolhas de gás na flutuação e expansão, supondo que gás é instantemente aquecido a temperatura do líquido quando injetado no sistema. No denominador, 148 representa a coluna de ferro, em centímetros, a 1 atm.

$$\dot{\varepsilon} = 0,0285 \,\left(\frac{QT}{M}\right) \log\left(1 + \frac{L}{148}\right) \tag{54}$$

Onde,

 $\dot{\varepsilon}$: Energia de agitação (W/t)

Q: Vazão de gás (NL/min)

T: Temperatura do banho (K)

M: Massa de aço (t)

L: Profundidade do banho (cm)

Turkdogan (TURKDOGAN, 1996) apresenta a equação obtida por Nakanishi e colaboradores para outras unidades, além de adicionar o efeito da pressão sobre o banho, como mostrado pela equação (55).

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{\dot{n}RT}{M}\right) \ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right)$$

$$\dot{\varepsilon} = 14,23 \left(\frac{QT}{M}\right) \log\left(1 + \frac{L}{148 P_0}\right) \tag{55}$$

Onde,

- $\dot{\varepsilon}$: Energia de agitação (W/t)
- \dot{n} : Vazão molar de gás
- *R* : Constante universal dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K)

Q: Vazão de gás (Nm³/min)

- T: Temperatura do banho (K)
- M: Massa de aço (t)
- L: Profundidade do banho (m)
- P_0 : Pressão na superfície do banho (atm)
- P_t : Pressão total na profundidade do banho (L) = $P_0 + \rho gL$
- ρ : Densidade do aço a 1600°C (6400 kg/m³)
- g : Gravidade (9,81 m/s²)

Através de experimentos, alguns autores foram capazes de obter expressões da energia de agitação (diferentes da derivada por Nakanishi) e, posteriormente, correlações entre a energia de agitação e o coeficiente de transporte de massa. Por ser um processo empírico, as relações derivadas desses experimentos são coerentes apenas para condições em que o experimento foi realizado, sendo que o seu uso em condições diferentes seria uma extrapolação não confiável. A tabela 9 apresenta algumas destas relações.

Tabela 9 - Modelos empíricos de energia de agitação e coeficiente de transporte de massa.

Energia de Agitação (W/t)	Coeficiente de Transporte de Massa (s ⁻¹)	Referência

$\dot{\varepsilon} = 14,23 \left(\frac{VT}{M}\right) \log\left(1 + \frac{H}{1.48 P}\right)$	$k = \frac{0.08}{M} \left[14.23 \left(\frac{VTA}{N0.25} \right) \log \left(1 + \frac{H}{1.48 R} \right) \right]$	(PETER et al.,
(<i>M</i>) (1,40 F ₀)	$\int M \sqrt{(N^{0,20})} (1,48P_0)$	2005)
$\dot{\sigma} = (\dot{n}RT)_{1m} (P_{fundo})$	$k = 0.006 c^{14}$	(GRAHAM;
$\varepsilon = \left(\frac{1}{M}\right) \prod \left(\frac{1}{P_0}\right)$	$\kappa_m = 0,000\varepsilon^{-1}$	IRONS, 2009)
$\dot{\varepsilon} = 371,161 \left(\frac{VT_2}{M}\right) \left\{1 - \frac{T_1}{T_2}\right\}$	$k_m = 0,013 \varepsilon^{0,25}$ para $\varepsilon < 60$ W/t	(CONEJO et al.,
$+\ln\left(1+\frac{H}{1,48}\right)$	$k_m = 8 \ x \ 10^{-6} \varepsilon^{2,1}$ para $\varepsilon > 60 \ \text{W/t}$	2007)

Peter e colaboradores (PETER et al., 2005) desenvolveram um modelo para calcular a evolução da composição química do aço e escória durante o refino secundário em forno panela. Para o desenvolvimento do modelo foram acompanhadas 20 corridas, sendo 12 para aços desoxidados com alumínio e 8 desoxidadas com silício usina da Nucor Steel, onde foram utilizados fornos com 1 e 2 plugues porosos. A energia de agitação utilizada pelos autores é a apresentada por Turkdogan (TURKDOGAN, 1996) (ver equação 55). A relação entre o coeficiente de transporte de massa e a energia de agitação foi obtida pelos autores a partir de uma análise dimensional da panela utilizado na panela. Uma vez que a equação que relaciona o coeficiente de transporte de massa e a energia de agitação foi feita assumindo uma panela cônica, a utilização desta relação para quando essa premissa não é atendida pode não ser adequada.

Graham e Irons (GRAHAM; IRONS, 2009) modelaram o refino secundário em forno panela utilizando o modelo de fluxos acoplados (ROBERTSON; DEO; OHGUCHI, 1984) que será discutido em detalhe no próximo item. Para descrever a energia de agitação, os autores utilizaram a equação derivada por Nakanishi em função vazão molar de gás. A correlação entre o coeficiente de transporte de massa no metal (km) e a energia de agitação foi obtida através do ajuste do modelo, visando a correspondência de concentrações calculadas pelo com medições realizadas na ArcelorMittal Dofasco. O peso de aço das corridas foi de 165 t e a panela possui dois plugues porosos.

Conejo e colaboradores (CONEJO et al., 2007) desenvolveram um modelo para calcular a composição de aço e escória durante o processo de refino secundário, com base no modelo de fluxos acoplados (ROBERTSON; DEO; OHGUCHI, 1984). Os autores utilizaram uma expressão para energia de agitação que também considera a temperatura do gás injetado (T_1) e da temperatura do aço (T_2) , diferente da premissa adotada por Nakanishi. O relação

entre o coeficiente de transporte de massa e a energia de agitação adotada foi a proposta por Asai e colaboradores (ASAI; KAWACHI; MUCHI, 1983).

Observa-se que, mesmo que os modelos para calcular a energia de agitação tenham sido desenvolvidos considerando algumas premissas específicas (como a geometria da panela no modelo desenvolvido por Peter e colaboradores), todas as equações consideram que a energia de agitação é dada através trabalho realizado pelas bolhas de gás na flutuação e expansão, desenvolvido de maneira pioneira por Nakanishi e colaboradores (NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, 1975).

Uma energia de agitação muito elevada pode levar ao afastamento da camada de escória em cima do aço, que é exposto à atmosfera, ocasionando o chamado "olho". A figura 18 mostra esquematicamente a formação do olho na escória (KRISHNAPISHARODY; IRONS, 2006).



Figura 18 - Formação do olho através da injeção de gás no metal. Adaptado de (KRISHNAPISHARODY; IRONS, 2006)

A abertura do olho leva à emulsificação da escória no aço, que é a dispersão de uma fase líquida em outra, como mostrado pela figura 19.



Figura 19 - Formação do olho e emulsificação da escória. Adaptado de (MAZUMDAR; GUTHRIE, 1995)

A abertura do olho na escória pode ser benéfica para quando se deseja desgaseificar o aço, expondo-o ao vácuo, por exemplo. Em contrapartida, quando exposto ao ar atmosférico, a taxa de reoxidação do metal será acelerada. A emulsificação da escória favorece o coeficiente volumétrico de transporte de massa, como mostrado na figura 20 (ASAI; KAWACHI; MUCHI, 1983). No entanto, a limpeza interna do aço também é prejudicada nesses casos (COSTA E SILVA, 2023).



Figura 20 - Coeficiente volumétrico de transporte de massa na dessulfuração com escórias no sistema CaO-Al₂O₃-FeO. Os dados seguem a equação K_s (min⁻¹) = 0,013 $\epsilon^{0,25}$ e depois K_s (min⁻¹) = 8x10⁻⁶ $\epsilon^{2,1}$. A mudança do coeficiente angular da linha está ligada à emulsificação da segunda fase pela primeira. Adaptado de (ASAI; KAWACHI; MUCHI, 1983)

Da figura 20, pode-se observar que Asai e colaboradores obtiveram uma correlação não linear entre a energia de agitação e o coeficiente de transporte de massa (k). Antes da emulsificação, a correlação se dá em função de $\dot{\varepsilon}^{0,25}$ e, após a emulsificação em função de $\dot{\varepsilon}^{2,1}$, evidenciando o aumento expressivo do transporte de massa com a emulsificação.

Kim e Fruehan (KIM; FRUEHAN, 1987) observaram o comportamento do transporte de massa entre duas fases em função da agitação utilizando um modelo em escala laboratorial para representar uma panela. Aço e escória foram representados por água e óleo, respectivamente. A injeção de gás foi feita pelo fundo da panela. A figura 21 mostra os resultados obtidos. Os autores observaram uma correlação não linear entre o logaritmo natural vazão de gás (Q) e o logaritmo natural do coeficiente volumétrico de transporte de massa (Ak). O efeito da emulsificação novamente é observado quando Ak passa a ser proporcional a $Q^{2,51}$. Foi observado uma diminuição no expoente para vazões maiores do que 9,5 L/min ($Q^{1,73}$), que ocorre devido as partículas de óleo emulsificadas na água entram em regime estacionário.



Figura 21 - Relação entre o Ak e a agitação. Adaptado de (KIM; FRUEHAN, 1987)

Goulart e colaboradores (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023) modelaram a desoxidação no vazamento até o fim do refino secundário em forno panela e conseguiram descrever Ak em função da vazão de gás através de uma correlação linear com um bom coeficiente de correlação mostrado na figura 22.



Figura 22 - Coeficiente volumétrico de transporte de massa ajustado para as espécies no metal em função da vazão de gás injetado. Uma reta observando a correlação linear foi incluída. Adaptado de (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023)
A energia de agitação também possui papel importante na remoção das inclusões presentes no aço formadas, principalmente, a partir da desoxidação por alumínio, como discutido no item 3.2.1.3. A agitação ajuda no processo de aglomeração de inclusões sólidas, como a alumina, facilitando o processo de remoção para a escória (STEINMETZ; LINDENBERG, 1976). Naturalmente, a agitação terá um papel importante na aglomeração de inclusões, podendo provocar mais ou menos choques entre inclusões menores, dependendo da vazão empregada (COSTA E SILVA, 2023).

Além do efeito de aglomeração, a agitação pode promover a remoção das inclusões do aço para a escória, um efeito já conhecido industrialmente. Um dos primeiros trabalhos a esse respeito foi feito por Engh e Lindskog (ENGH; LINDSKOG, 1975), que observaram que a remoção de inclusões é maior quanto maior for a agitação. O modelo proposto por eles considerava o transporte de inclusões do metal para a parede e não admitia a entrada de inclusões ou oxigênio no sistema.

Anos depois, Zhang e Thomas (ZHANG; THOMAS, 2003) investigaram o efeito da energia de agitação na remoção de inclusões e propuseram que a agitação excessiva pode gerar novas inclusões no aço devido a emulsificação da escória. A remoção dos óxidos presentes no aço é descrita em função da constante de remoção de oxigênio (K₀), como mostrado na figura 23. É possível perceber que a eficiência da remoção de inclusões passa por um máximo e, continuando a aumentar a energia de agitação, a eficiência é diminuída pela presença de novas inclusões devido a emulsificação da escória.



Figura 23 - Relação entre a constante de remoção de oxigênio e a densidade da energia de agitação para diferentes processos. Adaptado de (ZHANG; THOMAS, 2003).

3.5. MODELOS CLÁSSICOS APLICÁVEIS À CINÉTICA DO FORNO PANELA

3.5.1. MODELO DE FLUXOS ACOPLADOS

O modelo de fluxos acoplados considera que é necessário que os fluxos na interface sejam balanceados. Esta é uma premissa usual, pois não pode haver acúmulo nem consumo de massa na interface, mas permite que as concentrações ou potenciais químicos na interface sejam eliminados da formulação matemática dos fluxos.

Formulando-se as equações de fluxo na interface metal-escória considerando que o fluxo de saída do metal tem de ser igual ao fluxo de entrada na escória para os componentes metálicos, Robertson supôs, portanto, que, quando há n metais sendo transferidos entre o banho e a escória, o fluxo é descrito de maneira geral pela equação (56) (ROBERTSON; DEO; OHGUCHI, 1984).

 $\sum J_{fora\ do\ metal} = J_{dentro\ da\ escória}$

Robertson e colaboradores, em seu modelo, consideraram as transferências de Ca, Fe e Si entre metal e escória. Desse modo, o fluxo pode ser descrito pela equação (57). Observa-se que o lado esquerdo da equação é um somatório, representando o fluxo de todos os metais. Nesta equação, M representa a fração molar do elemento metálico no metal, C a concentração molar total, k é o coeficiente de transporte de massa, Ox e Su são, respectivamente as concentrações molares de óxidos e sulfeto. Os subscritos "b" e "i" representam a propriedade no bulk e na interface, respectivamente, de cada uma das fases (metal e escória).

$$\sum k_m C_m (M_b - M_i) = k_{Ox} C_s (Ox_i - Ox_b) + k_{Su} C_s (Su_i - Su_b)$$
(57)

A estratégia adotada por Robertson e colaboradores tem o intuito de eliminar as concentrações na interface como variáveis nas equações de fluxo, mostrada na equação (57). As reações de formação de óxido e sulfeto com suas constantes de equilíbrio são mostradas pelas equações (58) e (59), respectivamente.

$$M + \sigma O = M^{2\sigma +} + \sigma O^{2-} = MO_{\sigma}$$

$$K_{58} = \frac{a_{MO_{\sigma}}}{a_M a_0^{\sigma}}$$
(58)

$$M + \sigma S = M^{2\sigma +} + \sigma S^{2-} = MS_{\sigma}$$

$$K_{59} = \frac{a_{MS_{\sigma}}}{a_{M}a_{S}^{\sigma}}$$
(59)

Onde σ é o coeficiente estequiométrico. Dessa forma, as frações molares de óxido e sulfeto na interface (Ox_i e Su_i, respectivamente) podem ser escritas em função das constantes de equilíbrio K₅₈ e K₅₉. Estas frações molares são expostas nas equações (60) e (61), onde O_i e S_i são a fração molar de oxigênio e enxofre na interface, respectivamente.

(56)

$$Ox_{i} = K_{Ox}M_{i}O_{i}^{\sigma}$$

$$K_{Ox} = \left(\frac{\gamma_{M}\gamma_{O}^{\sigma}}{\gamma_{Ox}}\right)K_{58}$$
(60)

$$Su_{i} = K_{Su}M_{i}S_{i}^{\sigma}$$

$$K_{Su} = \left(\frac{\gamma_{M}\gamma_{S}^{\sigma}}{\gamma_{Su}}\right)K_{59}$$
(61)

As constantes de equilíbrio K_{58} e K_{59} são valores obtidos experimentalmente para a reação de formação de óxido ou sulfeto de cada metal considerado no modelo (RICHARDSON, 1974). Os autores utilizaram valores para essas constantes considerando a temperatura de 1465 °C (ROBERTSON; DEO; OHGUCHI, 1984). Manipulando a equação (57), é possível escrever a fração molar do elemento metálico na interface em função de O_i e S_i, como mostrado na equação (62), onde TM representa a concentração total de todos os componentes (metais, óxidos e sulfetos).

$$TM = (M_b + k_{Ox}^* O x_b + k_{Su}^* S u_b)$$

$$M_{i} = \frac{TM}{(k_{0x}^{*}K_{0x}O_{i}^{\sigma} + k_{Su}^{*}K_{Su}S_{i}^{\sigma} + 1)}$$
(62)

Os coeficientes de transporte de massa utilizados na equação (62) são uma razão entre os valores dos mesmos no metal e a escória, mostrados nas equações (63) e (64).

$$k_{Ox}^* = \frac{k_{Ox}C_s}{k_m C_m} \tag{63}$$

$$k_{Su}^* = \frac{k_{Su}C_s}{k_m C_m} \tag{64}$$

Os fluxos de oxigênio e enxofre podem, então, ser escritos pelas equações (65) e (66), respectivamente.

$$C_m k_{m0} (O_b - O_i) = \sum \sigma C_s k_{0x} (Ox_i - Ox_b)$$
(65)

$$C_m k_{mS}(S_b - S_i) = \sum \sigma C_s k_{Su}(Su_i - Su_b)$$
(66)

Observa-se que Ox_i pode ser escrito em função de M_i e O_i , e Su_i escrito em função de M_i e S_i (ver equações (60) e (61), respectivamente). A equação (62) mostra que M_i pode ser descrito em função de O_i e S_i . Dessa forma, obtém-se duas equações com duas incógnitas que podem ser solucionadas para qualquer valor de concentração no "bulk", retornando os valores de O_i e S_i para o cálculo de M_i . Então, o fluxo do elemento metálico, de oxigênio e de enxofre podem ser escritos pelas equações (67), (68) e (69), respectivamente.

$$j_M = k_{mM} (M_b - M_i) C_m \tag{67}$$

$$j_0 = k_{m0}(O_b - O_i)C_m (68)$$

$$j_S = k_{mS}(S_b - S_i)C_m \tag{69}$$

3.5.2. MODELO DA ZONA DE REAÇÃO DE EQUILÍBRIO EFETIVO (EERZ)

O modelo EERZ (*Effective Equilibrium Reaction Zone*) é modelo cinético utilizado no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc[®]. Este modelo separa cada uma das fases do sistema em dois volumes: um que participa efetivamente das reações químicas e um que se homogeneíza periodicamente com om volume que participa das reações (reservatório) (HSIEH et al., 1983; OETERS, 1985).

Desse modo, um volume com composição química inicial C_i é transportado do reservatório até a zona de reação. Após o equilíbrio local, a composição química é modificada para C_i^* , que é a composição de equilíbrio. O volume já reagido é transportado para o reservatório, onde é homogeneizado. Este processo ocorre com uma taxa de circulação "q". A figura 24 apresenta esquematicamente o modelo. O balanço de massa para o elemento "i" no banho, considerando o modelo de circulação, é apresentado pelas equações (70) e (71).



Figura 24 – Representação esquemática do modelo de circulação. Adaptado de (HSIEH et al., 1983)

$$[Massa de j que entra em dt] - [Massa de j que sai em dt]$$

$$= [Variação de j que sai em dt]$$
(70)

$$qC_i^*(t)dt - qC_i(t)dt = VdC_i$$

$$-q(C_i(t) - C_i^*(t))dt = VdC_i$$

$$\frac{-q}{V}(C_i(t) - C_i^*(t)) = \frac{dC_i}{dt}$$
(71)

Considerando o transporte de massa do soluto "i" como a etapa controladora do processo, pode-se fazer um balanço de massa para este soluto no aço segundo a equação (72), onde "J" representa o fluxo de massa, descrito na equação (46) para o caso do enxofre que, nesta dedução, é substituído pelo soluto "i", e "A" representa a área da interface.

[Massa de j no aço em t] - [Massa de j que sai do aço em dt]= [Massa de j no aço em t + dt]

$$VC_{i}(t) - JAdt = VC_{i}(t + dt)$$

-k(C_{i}(t) - C_{i}^{*}(t))Adt = V(C_{i}(t + dt) - C_{i}(t))
$$\frac{-Ak}{V}(C_{i}(t) - C_{i}^{*}(t))dt = (C_{i}(t + dt) - C_{i}(t))$$

$$\frac{-Ak}{V}(C_i(t) - C_i^*(t)) = \frac{dC_i}{dt}$$
(72)

Observa-se que as equações (71) e (72) são iguais desde que:

$$\frac{q}{V} = \frac{Ak}{V} \tag{73}$$

Deste modo, a taxa de circulação "q" pode ser representada pelo coeficiente volumétrico de transporte de massa "Ak". As massas de aço e escória que participam da reação em um instante de tempo Δt podem ser expressas pelas equações (74) e (75), respectivamente.

$$m_{aco} = (Ak\rho)_{aco}\Delta t \tag{74}$$

$$m_{esc\acute{o}ria} = (Ak\rho)_{esc\acute{o}ria}\Delta t \tag{75}$$

No modelo EERZ aplicado à metalurgia, são calculados primeiro as massas de aço e escória que estarão envolvidas na reação que ocorre na interface, segundo as equações (74) e (75), respectivamente. Desse modo, o aço é divido em uma região homogeneizada onde não há nenhuma reação química e uma região em contato com a interface em que ocorrem reações químicas. O mesmo processo é feito para a escória. Então, o modelo calcula primeiro a composição química de equilíbrio das massas de aço e escória envolvidas na reação química na interface. Após atingido o equilíbrio naquela região, é calculado o equilíbrio para homogeneização entre o aço e seu volume estagnado, e para a escória e seu volume estagnado. A figura 25 ilustra o funcionamento do modelo (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023)



Figura 25 - Representação do modelo EERZ. Adaptado de (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023)

A grande vantagem do modelo EERZ é que ele consegue, de maneira iterativa, realizar apenas cálculos de equilíbrio repetindo-os ao longo do tempo. Desse modo, é possível calcular todas os gerações e perdas de calor advindas das reações químicas, uma vez que as quantidades de massa envolvidas são conhecidas. Uma limitação do modelo está na necessidade de utilizar o mesmo valor de k para todas as substâncias de uma fase, apesar de que os coeficientes de transferência de massa das duas fases poderem ser diferentes.

3.5.3. FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL E TERMODINÂMICA

Nesta classe de modelos, utiliza-se como domínio computacional a região do metal e escória onde a dinâmica do transporte de massa das espécies no sistema é obtida pela resolução de equações de conservação de massa, quantidade de movimento, variáveis que caracterizam a turbulência (dependendo do modelo adotado), conservação de entalpia e espécies químicas acopladas ao regime de escoamento. O resultado da solução numérica dessas equações é então utilizado para analisar a dinâmica das condições de refino no reator.

A figura 26 apresenta um esquema de resolução de um modelo CFD acoplado à um modelo termodinâmico para dessulfuração. Observa-se que há uma constante troca de variáveis previstas entre os resultados obtidos através das soluções das equações de conservação do modelo CFD e pelas equações do modelo termodinâmico, de modo que cada um desses serve como dado de entrada para a realização de novos cálculos (LOU; ZHU, 2014). A abertura do "olho" na escória é resultado da dinâmica da interação gás-líquido variando fortemente durante o tratamento e condições de agitação pela injeção do gás inerte. O modelo cinético e os cálculos de equilíbrio são localmente considerados de forma acoplados no volume de controle elementar discretizado do domínio considerado pelo metal e escória no interior do reator.



Figura 26 - Esquema de resolução de um modelo de fluidodinâmica computacional acoplado a um modelo termodinâmico. Adaptado de (LOU; ZHU, 2014)

O uso deste tipo de modelo apresenta como vantagem o rigor no tratamento do transporte das espécies. As equações de conservação de massa, quantidade de movimento e as equações referentes ao regime de escoamento (como o modelo k-ε de turbulência, por exemplo) são aplicados em cada volume elementar. O resultado em um desses volumes possui influência no volume vizinho. O processo é iterativo em todo o período de tempo considerado no processo. A figura 27 apresenta o resultado de um modelo de CFD e termodinâmica, onde é possível observar a distribuição de enxofre na escória (ANDERSSON; JONSSON, 2000).



Figura 27 – Concentração de enxofre na escória após 9,5 minutos de tratamento em forno panela. (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)

Como existem muitas equações a serem resolvidas em diversos elementos de volume, este tipo de modelamento exige o uso de um software especializado para cálculo destas equações, além de um grande número de processadores e um alto tempo computacional, dependendo da discretização espacial e temporal que possuem estreita correlação com a acurácia das previsões do modelo (CAO et al., 2018).

A tabela 10 mostra as principais equações resolvidas para um escoamento utilizando CFD.

Variável Calculada	Equação
Continuidade	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho U_j)}{\partial x_j} = 0$
Quantidade de	$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho U_j \right) + \frac{\partial \left(\rho U_i U_j \right)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right] - \rho_{ref} g \beta \left(T - T_{ref} \right) + F_d$
movimento	$F_{d} = \left(F_{D}(\vec{U} - \vec{u}_{p}) + \frac{\vec{g}(\rho_{p} - \rho)}{\rho_{p}}\right)\dot{m}_{p}\Delta t$
k (modelo k-ε	$\partial(\rho k) = \partial \left(a_{\mu} \mu_{eff} \partial k \right) = D$
para turbulência)	$\frac{\partial t}{\partial t} + \frac{\partial x_j}{\partial x_j} \left(\rho U_j \kappa - \frac{\partial x_j}{\partial x_j} \right) = P_k - \rho \varepsilon$
ε (modelo k-ε	$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial \rho} + \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\partial \mu s - \frac{\mu_{eff}}{\partial \rho} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right) - \frac{\varepsilon}{\varepsilon} \left(C - P - C - \rho s \right)$
para turbulência)	$\frac{\partial t}{\partial t} + \frac{\partial x_j}{\partial x_j} \left(\frac{\rho \sigma_j \varepsilon}{\sigma_{\varepsilon}} - \frac{\sigma_{\varepsilon}}{\sigma_{\varepsilon}} - \frac{\partial x_j}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial t}{k} \left(\frac{\sigma_{\varepsilon 1} r_k}{\sigma_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon} - \frac{\sigma_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon}{\sigma_{\varepsilon}} \right)$
Entalpia (h)	$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial (\rho U_j h)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)$

Tabela 10 - Principais equações resolvidas utilizando fluidodinâmica computacional.

Onde:

- ρ : densidade
- U : velocidade do fluido
- p : pressão
- μ_{eff} : viscosidade efetiva
- g : gravidade
- β : coeficiente de expansão térmica
- T: temperatura
- F_d : força de arraste das bolhas de argônio
- *u* : velocidade das bolhas de argônio
- k : energia cinética turbulenta
- ε : dissipação da energia turbulenta
- P_k : geração de turbulência através de forças viscosas
- $C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}, \sigma_{\varepsilon}, \sigma_{k}$: constantes retiradas de Launder e Spalding (ZHENG et al., 2016)
- ω : fração em massa
- D : coeficiente de difusão
- S: Termo fonte
- E os subscritos:
- *i*, *j* : componentes de grandezas vetoriais
- ref : referência para temperatura e densidade

eff: efetivo para viscosidade e condutividade térmica

 Φ : fase considerada

m : espécie (ou elemento) considerada(o)

 ω : fração em massa

3.6. MODELOS DE DESSULFURAÇÃO PUBLICADOS

Ao longo dos anos, esforços para modelar o processo de dessulfuração vêm sendo feitos. Alguns desses modelos publicados foram desenvolvidos em parceria com siderúrgicas, buscando uma abordagem mais prática no modelamento. A seguir serão apresentados alguns modelos de dessulfuração presentes na literatura, de acordo com a forma de modelamento utilizado.

3.6.1. MODELAMENTO POR TRANSPORTE DE MASSA

3.6.1.1. MODELO DE REIFFERSCHEID E PLUSCHKELL

Reifferscheid e Pluschkell (REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL, 1994) desenvolveram um modelo para prever o comportamento do enxofre durante o processo de dessulfuração. O modelo leva em consideração a influência da agitação do banho no transporte de massa das espécies e trata as atividades de reagentes e produtos como variáveis ao longo do tratamento. Os cálculos foram desenvolvidos considerando 200 t de aço e 1100 kg de escória inicial, onde o aço possui uma concentração inicial de enxofre e alumínio de 200 ppm e 0,05%, respectivamente e a composição química da escória é apresentada na tabela 11. No começo da simulação é feita uma adição de 1000 kg de cal e 100 kg de fluorita. O sistema de escórias considerado é o CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂.

Componente	Faixa de composição
CaO	30 - 40%
AI2O3	50 - 60%
SiO2	3 - 7%
FeO	1 - 3%

Tabela 11 - Composição química inicial da escória.

O modelo trata as espécies participantes da dessulfuração através de equações de fluxo. O fluxo de alumínio é calculado em função do fluxo de enxofre, FeO e oxigênio. As atividades dos óxidos da escória são calculadas utilizando dados termodinâmicos presentes em publicações. As atividades de enxofre e alumínio foram consideradas como sendo suas próprias concentrações, considerando a solução diluída.

Os autores deduzem um coeficiente global de transporte de massa para o enxofre, que pondera efeitos do metal (como a concentração de oxigênio) e da escória (como o coeficiente de transporte de massa e o coeficiente de atividade do CaS na escória, e atividade do CaO). O coeficiente de transporte de massa do enxofre no metal é proporcional ao k global através de uma constante α , que engloba os efeitos no metal e escória citados. Os coeficientes de transporte de massa do aço e da escória são iguais para todos os componentes presentes em cada um destes. A equação de Nakanishi (NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, 1975) é utilizada para calcular a taxa de dissipação de energia, em W/t.

As principais equações utilizadas para o modelo estão descritas na tabela 12 onde α , ρ e M são fator que influencia o coeficiente de transferência de massa, densidade e massa molar, respectivamente. Elementos em parênteses estão na escória e em colchetes estão no aço. Os subscritos "b" e "i" representam uma variável no bulk e na interface da fase, respectivamente.

Tabela 12 - Principais equações utilizadas no modelo.	(REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL,
1994)	

Variável Calculada	Equação
Fluxo de enxofre	$j_{[S]} = k_{[S]} \alpha \frac{\rho_m}{100 M_{[S]}} \left([S]_b - a_{(CaS)} \frac{[O]_i}{K_S * a_{(CaO)}} \right)$
Fluxo de oxigênio	$j_{[O]} = k_{[O]} \frac{\rho_m}{100 M_{[O]}} ([O]_b - [O]_i)$

Fluxo de alumínio	$j_{[Al]} = k_{[Al]} \frac{\rho_m}{100 M_{[Al]}} ([Al]_b - [Al]_i)$
Fluxo de FeO	$j_{(FeO)} = k_{(FeO)} \frac{\rho_s}{100 M_{(FeO)}} \left((FeO)_b - \frac{1}{f_{(FeO)}} K_{Fe} [O]_i \right)$
Balanço do fluxo de	2
alumínio	$J_{[Al]} = \frac{1}{3} (J_{[O]} + J_{(FeO)} + J_{[S]})$
Balanço do fluxo de	$i_{[S]} = i_{(CaS)}$
enxofre	
Taxa de dissipação de	$\dot{V}_g R$ $p_{g\acute{a}s-entrada}$
energia	$\varepsilon = \frac{1}{22,4 + 60 + m_m} * I_{aço} * \Pi \frac{1}{p_{gas-saida}}$

As concentrações de Al e O na interface são inacessíveis experimentalmente. Para o oxigênio na interface ([O]_i) é feita a relação descrita na equação (76).

$$[O]_{i} = \frac{K_{77}}{K_{78}} \frac{a_{(Al_{2}O_{3})b}^{\frac{1}{2}}}{[Al]_{i}^{\frac{2}{3}}}$$
(76)

Onde K_{77} e K_{78} utilizados na equação (76), são as constantes de equilíbrio das equações (77) e (78), respectivamente, que podem ser obtidas em função da temperatura.

$$(Ca0) + [S] = (CaS) + [0]$$
(77)

$$[S] + (CaO) + \frac{2}{3} [Al] = (CaS) + \frac{1}{3} (Al_2O_3)$$
⁽⁷⁸⁾

As equações de fluxo do oxigênio, FeO e enxofre, juntamente com a equação (76), são introduzidas na equação de fluxo do alumínio, que é resolvida para [Al]_i de maneira iterativa. Desse modo, calculam as concentrações de alumínio e oxigênio na interface.

O modelo é capaz de prever a concentração de enxofre durante o processo de dessulfuração para duas condições de agitação diferentes: forte e fraca. A vazão de argônio ou

a energia de dissipação que caracteriza cada um destes estados não é informada pelos autores. Como esperado, é possível observar na figura 28 que a dessulfuração é mais eficiente em condições de agitação forte, por favorecer o transporte de massa.



Figura 28 - Concentração de enxofre ao longo do tempo para agitação forte e fraca. Adaptado de (REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL, 1994)

O modelo constata a importância da dissolução da cal na escória, uma vez que a cal em estado sólido não contribui efetivamente para a dessulfuração, mostrado na figura 29. Foram simulados casos em que a dissolução do CaO na escória é instantânea (curva a) e com atrasos de 180s e 360s (curvas b e c, respectivamente). Em todos os casos foi utilizada a condição de agitação forte.

Por conta da baixa atividade do CaO na composição inicial da escória (<0,1), a reação de dessulfuração não começa efetivamente até que a cal adicionada seja diluída na escória, elevando a atividade do CaO para 1. Este resultado ressalta, novamente, a importância de uma escória básica para a dessulfuração.

Este efeito causa um atraso na reação de dessulfuração da ordem de 30 a 90s. O efeito deste atraso na reação de dessulfuração tende a ser menor quanto maior for o tempo do processo.



Figura 29 - Efeito do tempo de dissolução do CaO na dessulfuração. Adaptado de (REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL, 1994)

3.6.1.2. MODELO DE ROY E COLABORADORES

Roy e colaboradores (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013a) desenvolveram um modelo cinético para previsão do comportamento da concentração de enxofre durante o processo de dessulfuração em panela. O modelo estuda também o efeito da concentração de silício no aço no processo de dessulfuração, que diminui a redução da sílica e, consequentemente, o consumo de alumínio na interface metal/escória. O modelo considera uma escória do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO. O modelo foi validado industrialmente em uma usina semi-integrada com corridas de 165 t. O peso de escória varia entre 2250 e 3150 kg e possuem %(FeO+MnO) entre 1 e 2%

O modelo considera a reação de dessulfuração na presença de alumínio e CaO, conforme descrito na equação (15). Além disso, o modelo considera a redução de óxidos menos estáveis da escória por meio do alumínio. São consideradas as reduções dos óxidos de silício, ferro e manganês conforme mostrado nas equações (78), (79) e (80), respectivamente.

$$3(SiO_2) + 4[Al] = 3[Si] + 2(Al_2O_3)$$
(79)

$$3 (FeO) + 4 [Al] = 3 [Fe] + 2 (Al_2O_3)$$
(80)

$$3 (Mn0) + 4 [Al] = 3 [Mn] + 2 (Al_2O_3)$$
(81)

Foi assumido que a temperatura de 1600 °C as reações descritas nas equações de (79) à (81) ocorrem rapidamente, atingindo o equilíbrio termodinâmico na interface. Para as constantes de equilíbrio dessas reações foram utilizados fontes de dados termodinâmicos (BALE et al., 2002; SIGWORTH; ELLIOTT, 1974). As atividades dos óxidos e capacidades de sulfeto das escórias foram calculadas pelo software de termodinâmica computacional FactSage.

O modelo assume como premissa que o transporte de massa no metal é a etapa controladora. Como o alumínio participa de várias reações, é feito um balanço de massa para seu fluxo. A taxa de remoção de uma espécie do aço ou escória é descrita segundo a equação de fluxo. É considerado o balanço de massa no sistema aço/escória, de modo que a taxa de remoção de um elemento do aço é igualada a taxa de incorporação do mesmo pela escória. A razão entre a concentração de uma espécie na escória e no aço no equilíbrio é dada pelo coeficiente de distribuição (L) que é assumido como constante no tempo. Esta premissa é utilizada para calcular a concentração de equilíbrio de um elemento em função da sua concentração inicial e o peso de aço e escória. É utilizado também o coeficiente de transporte de massa do aço e da escória.

A tabela 13 mostra as principais equações utilizadas no modelo de Roy e colaboradores, onde M, A, ρ e W são elemento considerado, área da interface metal/escória, densidade e peso, respectivamente. O subscrito 1 indica que a variável é referente ao aço e o subscrito 2 referente à escória.

Variável Calculada	Equação
Balanço de massa para	$\frac{d[\%M]}{d[\%M]} = -\frac{Ak_1\rho_1}{([\%M] - [\%M])}$
um elemento no metal	$dt = W_1$ ([/ord] [/ord]interface)
Fluxo de alumínio	$J_{Al} = -\frac{4}{3}J_{Si} + \frac{2}{3}J_S + \frac{2}{3}J_{Fe0} + \frac{2}{3}J_{Mn0}$
Coeficiente de transporte	$k_{eff} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$
de massa efetivo	$1 + \frac{\kappa_1}{k_2} \frac{\rho_1}{\rho_2 L}$
Concentração de uma	$[\% M]_{eq} = \frac{[\% M]_0}{W}$
espécie no equilíbrio	$1 + L \frac{W_1}{W_2}$
Constante de tempo	$\tau = \frac{W_1}{k_{eff}A\rho_1} \left(\frac{1}{1 + \frac{W_1}{W_2L}}\right)$

Tabela 13 - Principais equações utilizadas no modelo de Roy e colaboradores. (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)

Antes de realizar os testes industriais, Roy e colaboradores testaram o modelo com parâmetros de entrada predefinidos, mostrados na tabela 14. Observa-se que os teores finais de enxofre são menores para concentrações maiores de silício. Tal fato é justificado pela diminuição do consumo de alumínio pelas reações de redução dos óxidos menos estáveis (SiO₂, FeO e MnO), fazendo com que a concentração de alumínio na interface metal seja mantida em valores favoráveis para a dessulfuração. Os resultados são avaliados para diferentes basicidades, onde é visto que basicidades maiores favorecem a dessulfuração. A figura 29 mostra os resultados obtidos.

Os autores mostram o tempo de maneira implícita, na forma de número de circulações do aço até a interface metal/escória, expresso pela equação (82), onde $t_{reação}$ é o tempo total decorrido da reação.

$$N^{\underline{o}} de circulações = t_{reação} \left(\frac{Ak\rho_{aço}}{W_{aço}}\right)$$
(82)

Tabela 14 - Condições iniciais usadas para a simulação. Adaptado (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013a)

T [K (°C)]	W _{escória} /W _{aço}	k _{escória} /k _{aço}	Composição inicial da escória	Composição inicial do aço
1873 (1600)	0,08	0,1	50% CaO; 33% Al ₂ O ₃ ; 8% SiO ₂ ; 8% MgO; diluído por 0 ou 8% de (FeO+MnO)	0,05% Al; 0,01% S; 0,25 %Mn; Si variável



Figura 30 - Efeito da concentração do silício na dessulfuração e consumo de alumínio. (a) -Basicidade (CaO/Al₂O₃) igual a 1.25; (b) - Basicidade (CaO/Al₂O₃) igual a 1.50. Adaptado de (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)

Após a realização das simulações com parâmetros predefinidos, Roy e colaboradores testaram o modelo em corridas experimentais. A quantidade de corridas utilizadas não é informada. Os resultados de dessulfuração e de consumo de alumínio são mostrados nas figuras 31 e 32, respectivamente.



Figura 31 - Concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)



Figura 32 - Concentração de alumínio ao longo do tempo de tratamento. Adaptado (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)

Observa-se pela figura 31 que as medidas experimentais estão bem ajustadas ao modelo ao longo do tempo de tratamento. O consumo de alumínio mostrado na figura 32 se distancia um pouco do previsto pelo modelo. Além disso, como há apenas duas medidas após o início do tratamento, é difícil analisar o ajuste do modelo para essa quantidade ao longo do

tempo. Os autores também não informam a quantidade de corridas utilizadas para ajuste e validação do modelo, gerando incertezas sobre a eficácia deste processo de validação.

A influência da concentração de silício no aço na dessulfuração também foi avaliada pelos autores. Os resultados são divididos em corridas para dois operadores diferentes, como mostrado nas figuras 33 e 34.



Figura 33 - Influência do silício na dessulfuração para corridas realizadas pelo operador 1. Adaptado de (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)



Figura 34 - Influência do silício na dessulfuração para corridas realizadas pelo operador 2. Adaptado de (ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013b)

O efeito do silício na dessulfuração previsto pelo modelo é comprovado nas corridas experimentais. Concentrações maiores de silício favorecem a dessulfuração por meio da redução de consumo do alumínio. Observa-se pelos resultados industriais que o efeito é mais expressivo para a adição de, pelo menos, 0.20% de silício. As adições menores do que 0.20% resultaram em uma cinética de dessulfuração parecida com a corrida em que não houve a adição de silício (ver figura 34).

Observa-se que o modelo possui uma boa capacidade de descrever a dessulfuração ao longo do tempo, relacionando parâmetros cinéticos e termodinâmicos no modelo. O modelo também é capaz de evidenciar o impacto do silício adicionado na dessulfuração por meio da redução de consumo do alumínio pelas reações de reoxidação. Poucas medições foram feitas para averiguar a eficácia do modelo na previsão de consumo de alumínio e o número de corridas para validação do modelo como um todo também não foi informado.

Além disso, o modelo não considera mudanças de temperatura durante o processo, o que é um acontecimento típico. Não há uma equação que relacione o coeficiente de transporte de massa com a agitação do banho metálico por meio da injeção de argônio.

3.6.1.3. MODELO DE CHEN E COLABORADORES

Chen e colaboradores (CHEN et al., 2014) desenvolveram um modelo cinético para previsão da concentração de enxofre ao longo do tratamento de dessulfuração em forno panela. O modelo foi validado experimentalmente para aços desoxidados ao alumínio com ultrabaixo teor de enxofre. Mais detalhes sobre a validação não foram informados. O sistema de escórias considerado é o CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO-CaF₂.

Os autores consideram que as reações químicas na interface ocorrem rápido, fazendo com que o equilíbrio seja atingindo. Dessa forma, o modelo tem como premissa que o transporte de enxofre no metal até a interface é a etapa controladora. O coeficiente de partição de enxofre (Ls) é calculado por um modelo empírico, em função da temperatura, coeficiente de atividade do enxofre, capacidade de sulfeto e atividade do oxigênio. O coeficiente de atividade do enxofre é calculado pelo formalismo de Wagner (WAGNER, 1952), a capacidade de sulfeto segundo o modelo KTH e a atividade do oxigênio através da reação de formação da alumina.

Os dados termodinâmicos para calcular a constante de equilíbrio da reação de formação da alumina foram retirados de (HAYES, 1993). A atividade da alumina é calculada pelo modelo e Ohta e Suito.

O coeficiente de transporte de massa do enxofre é calculado segundo proposto na teoria do filme (ver item 3.4.1). O autor considera que o filme estacionário no aço líquido tem espessura (δ) de 0,1 mm retirado de (ZHANG, 2009), diferente do que foi estimado por Darken (DARKEN; GURRY, 1953) e utilizado por alguns autores (ver item 3.4.1). O coeficiente de difusão do enxofre no aço também é retirado de (ZHANG, 2009).

O modelo considera variações de temperatura no sistema. São consideradas como entrada de energia térmica a energia produzida pelos eletrodos do forno panela e a oxidação de ligas adicionadas. Como saídas são consideradas a perda para as paredes refratárias, pela transferência de calor do aço para a escória, pelo argônio injetado para agitação e para fumaça gerada durante o processo. Parte da perda para o refratário é considerada como sendo nãoestacionária, sendo calculada através de equações diferenciais. A equação (83) mostra o processo de cálculo para a temperatura, onde T_p , T_c , Q_{total} , G e C são a temperatura no momento inicial, a temperatura Δt segundos após, o balanço de energia térmica, a massa de aço ou escória e o calor específico de aço ou escória, respectivamente.

$$T_c = T_p + \frac{Q_{total}}{G_{aço}C_{aço} + G_{escória}C_{escória}}$$

As principais equações utilizadas no modelo são descritas na tabela 15.

(83)

Variável Calculada	Equação
Balanço de massa para o	$\frac{d\mathcal{C}_{[S]}}{d\mathcal{L}_{[S]}} = k \left(\begin{array}{cc} A \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} & \mathcal{C}_{(S^{2-})} \end{array} \right)$
enxofre no metal	$-\frac{dt}{dt} = \kappa_{[S]} \left(\frac{V_m}{V_m} \right) \left(\frac{C_{[S]} - \frac{1}{L_S}}{L_S} \right)$
Coeficiente de partição	935
de enxofre	$\log L_S = -\frac{1}{T} + 1.357 + \log f_S + \log C_S - \log a_{[0]}$
Coeficiente de difusão	-4282
do enxofre	$D_{[S]} = 4.33 * 10^{-6} \exp\left(\frac{-T}{T}\right)$

Tabela 15 - Principais equações utilizadas no modelo de Chen e colaboradores. (CHEN et al.,
2014)

Os parâmetros do modelo em como vazão de argônio e potência dos eletrodos em função do tempo e foram baseados em dados industriais referentes à produção de aços ultrabaixo enxofre desoxidados ao alumínio. A figura 35 mostra os valores previstos pelo modelo em comparação com os medidos experimentalmente para três corridas.



Figura 35 - Enxofre previsto pelo modelo e medido nas corridas experimentais. Adaptado de (CHEN et al., 2014).

Observa-se que os valores previstos pelo modelo são próximos aos experimentais. Todos os valores previstos estão abaixo dos medidos e os autores reportam um erro máximo de 8% entre o valor previsto e a medição. Uma vez que não há consideração do modelo sobre a reoxidação do aço através da redução de óxidos menos estáveis, uma possível explicação de valores previstos pelo modelo mais baixos do que os medidos podem se dar a esse fato. O modelo também avalia efeito de alguns parâmetros na dessulfuração, como a basicidade e a quantidade de escória, mostrados nas figuras 37 e 38 respectivamente.



Figura 36 - Efeito na basicidade binária na dessulfuração. Adaptado de (CHEN et al., 2014)



Figura 37 - Efeito da quantidade de escória na dessulfuração. Adaptado de (CHEN et al., 2014)

É possível observar que tanto o aumento da basicidade e da quantidade de escória resultam em teores menores de enxofre no final do tratamento, sendo que o aumento da basicidade apresenta um impacto maior. Os efeitos da quantidade de escória são observados a partir dos 30 minutos de tratamento.

O modelo desenvolvido por Chen e colaboradores obteve bons resultados com as corridas industriais, apresentando um erro máximo de 8%. O modelo também é capaz de analisar o efeito de alguns parâmetros na dessulfuração ao longo do tempo. No entanto, o modelo foi desenvolvido exclusivamente para o enxofre, não considerando o impacto da concentração dos outros elementos na dessulfuração, apenas o transporte de enxofre. Também não há relação explícita da influência da injeção de argônio no coeficiente de transporte de massa, apenas na perda de temperatura. As reações de oxidação também não são consideradas, uma possível razão pela qual o modelo sempre prevê valores de enxofre menores do que os medidos. Adições durante o tratamento também não são consideradas.

Além disso, existem poucas informações sobre como as corridas foram realizadas, quais as características do processo industrial e do equipamento utilizado. Esta falta de informações e boa correlação do modelo com resultados medidos experimentalmente mesmo desconsiderando fatores que impactam efetivamente a dessulfuração deixam algumas dúvidas sobre o desenvolvimento do modelo.

3.6.1.4. MODELO DE SILVA E COLABORADORES

Silva e colaboradores (SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018) desenvolveram um modelo para dessulfuração em forno panela. O transporte do enxofre no metal é considerado a etapa mais lenta do processo, e o transporte por convecção deste elemento é descrito por uma equação de fluxo descrita pela equação (45) no ítem 3.4. O modelo assume a premissa de que o transporte no metal controla o processo. Assim, a concentração de enxofre na interface é considerada a de equilíbrio.

O balanço de massa para aço e escória são mostrados pelas equações (84) e (85), respectivamente, utilizando a equação de fluxo descrita para o enxofre.

[Massa de S na fase em t] - [Massa de S que sai da fase em dt]= [Massa de S na fase em t + dt]

$$\frac{W_{aço} \,\%S_{aço}(t)}{100} - Ak \,\left(\%S_{aço}(t) - \,\%S_{eq}(t)\right)dt = \frac{W_{aço} \,\%S_{aço}(t+dt)}{100} \tag{84}$$

$$\frac{W_{esc} \,\% S_{esc}(t)}{100} + Ak \,\left(\% S_{aço}(t) - \,\% S_{eq}(t)\right) dt = \frac{W_{esc} \,\% S_{esc}(t+dt)}{100} \tag{85}$$

Os autores partem da premissa de que a composição da escória é razoavelmente constante ao longo do tempo e que a desoxidação do aço é mantida constante através do alumínio dissolvido, a razão de partição de enxofre é considerada constante, possibilitando o cálculo do enxofre em equilíbrio em função do tempo através do enxofre na escória e Ls. Rearranjando as equações (84) e (85) e resolvendo o sistema de equações diferenciais pelo método de Euler, o enxofre no aço e na escória no instante pode ser calculado segundo as equações (86) e (87), respectivamente.

$$\% S_{aço}(t + \Delta t) = \% S_{aço}(t) - \frac{100 Ak}{W_{aço}} \left(\% S_{aço}(t) - \frac{\% S_{esc}}{L_s}\right) \Delta t$$
(86)

$$\% S_{esc}(t + \Delta t) = \% S_{esc}(t) - \frac{100 \, Ak}{W_{esc}} \left(\% S_{aço}(t) - \frac{\% S_{esc}}{L_S}\right) \Delta t \tag{87}$$

A solução numérica das equações (86) e (87) foi feita em Excel[®]. Amostras de aço e escória foram retiradas no início do tratamento, aos 15 e 25 min, e ao final. O ajuste de Ak foi feito através de minimização do desvio entre os teores de enxofre calculados pelo modelo e medido através da rotina SOLVER. O intervalo de tempo Δt foi considerado 1s.

Para cálculo do Ls em equilíbrio os autores utilizaram os modelos de Sommerville e Sosinsky (SS), Faral e Gaye (FG), Tsao e Katayama (TK) e o software Thermo-Calc (TC) com o banco de dados SLAG3 (TCSAB, 2000). Foi observada uma boa correlação entre os modelos de Faral e Gaye e Tsao e Katayama.

Em algumas corridas foi feita a adição de 1200 kg de escória sintética com a composição química segundo a tabela 16.

Tabela 16 - Composição química da escória sintética (SILVA; SILVA; COSTA E SILVA,
2018)

Componente	Composição
CaO	61,55%
CaF2	20,44%
Al2O3	5,86%
SiO2	5,36%

A tabela 17 apresenta a média e desvio padrão dos Ls para cada um dos modelos. As grandes variações nos desvios padrão podem ser explicadas pela variação nas composições finais da escória. A figura 38 apresenta um exemplo de solução numérica do modelo.

Ls		SS	FG	ТК	TC
Sem escória	Média	539	68	153	272
sintética	σ	451	50	119	378
Com escória	Média	667	93	224	274
sintética	σ	356	28	72	147

 Tabela 17 - Coeficientes de partição de enxofre médios para cada modelo utilizado (SILVA;

 SILVA; COSTA E SILVA, 2018)



Figura 38 - Exemplo da solução numérica do modelo para W_{aço} 220000kg, W_{esc} 3000kg, Ls=228, Ak=0,7. Escória com 0,4% e aço com 0,01% no instante t=0 *(SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018)*

Os autores observaram uma taxa de dessulfuração relativamente mais baixa para corridas com %S no aço menores, o que é razoável do ponto de vista de uma menor força motriz termodinâmica. Também foi observado que o equilíbrio não foi atingido para a maioria das corridas no tempo de tratamento em FP.

A tabela 18 mostra os coeficientes volumétricos de transporte de massa ajustados para cada corrida, considerando os modelos de Ls utilizados pelos autores. O sobrescrito "*" representa que houve adição de escória sintética na corrida. Foi observado que, comparandose as médias de Ak, não é possível dizer se a adição de escória sintética é favorável para a cinética por conta dos elevados desvios padrão.

Corrida	Ak (kg/s)					
Contua	Ls via SS	Ls via FG	Ls via TK	Ls via TC		
3695	0,335	0,557	0,381	0,378		
3697*	0,298	0,364	0,318	0,307		
3699*	0,996	167,256	1,203	1,202		
3700*	0,554	1,567	0,670	0,666		
3707	0,615	13,800	27,600	1,387		
3708	0,806	1,397	0,992	0,968		
3571	0,125	0,156	0,135	0,133		
3728	0,398	0,514	0,432	0,427		
4070	0,101	0,197	0,137	0,202		
4072	0,296	0,411	0,327	0,281		
4443	0,436	0,706	0,500	0,496		
4697*	0,335	0,440	0,365	0,365		
5043	0,273	0,393	0,304	-		
Média	0,428	0,609	0,480	0,568		
Desvio padrão	0,257	0,459	0,325	0,407		
Corridas excluídas						
do cálculo da média	-	3699 e 3707	3707	-		
e desvio - "outliers"						

Tabela 18 - Resultados do termo Ak obtido através do ajuste ao modelo cinético, utilizandoos resultados para partição de enxofre (Ls) calculados por diferentes métodos. Adaptado de(SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018)

Os autores observaram uma boa relação entre os valores de Ak calculados a partir dos diversos modelos de Ls, apresentando proximidade entre si, como mostrado na figura 39. Com isso, é observado que, para as condições atuais, o Ls tem baixa influência no modelo cinético, por conta de o sistema estar longe do equilíbrio.



Figura 39 - Comparação entre os Ak calculados empregando diferentes modelos de Ls (SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018)

3.6.2. MODELAMENTO POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)3.6.2.1. MODELO DE JONSSON E COLABORADORES

Jönsson e colaboradores (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998) desenvolveram um modelo fluido dinâmico bidimensional envolvendo as interações entre aço, escória e argônio acoplado a um modelo termodinâmico para dessulfuração em panela. Os resultados do modelo são comparados superficialmente com alguns resultados de dessulfuração obtidos em uma usina da Ovako Steel. A escória utilizada é do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Os autores consideram a capacidade de sulfeto para uma determinada temperatura como constante ao longo do tratamento. Foi utilizado o modelo KTH para o cálculo de Cs das escórias, onde os autores fizeram o cálculo para uma composição fixa de escórias e variaram a temperatura de 1500 °C à 1650 °C. A atividade do oxigênio no aço é calculada através da reação de formação da alumina. A atividade da alumina foi calculada através de uma regressão realizada em um banco de dados do programa TD-Calc. Apenas as mudanças de concentração de alumínio, oxigênio e enxofre são consideradas relevantes para o processo de

dessulfuração. Os coeficientes de atividade desses elementos são calculados através do formalismo de Wagner.

Para o cálculo por CFD os autores assumiram as seguintes premissas:

- Panela axialmente simétrica;
- Argônio injetado por um plugue poroso localizado no centro do fundo da panela a uma vazão constante de 80 l/min;
- Cálculos realizados em regime transiente;
- Superfície escória/atmosfera é livre de atrito e plana. Considera-se uma perda térmica de 4.38 x 10⁴ W/m²;
- A profundidade da escória é de 9 cm em toda a área da panela no início do cálculo;
- A escória é homogênea no momento inicial do cálculo;
- Não há gradientes de concentração no início do cálculo.

As equações resolvidas pelo modelo são as de conservação de massa, quantidade de movimento axial, quantidade de movimento radial e energia térmica para o aço, escória e argônio. Uma versão modificada do modelo k- ε foi utilizada para descrever a turbulência. O modelo resolve ainda uma equação para determinação local do tamanho da bolha de argônio e da força de arraste, e as equações de transferência na interface. Para que seja possível o cálculo das equações termodinâmicas, o modelo resolve uma equação diferencial para cada um dos elementos considerados (Al, O e S) cuja forma geral é mostrada na equação (88).

$$\frac{\partial (r_i \rho_i \varphi_i)}{\partial t} + div \left(r_i \rho_i v_i \varphi_i - r_i \Gamma_{\varphi i} grad \varphi_i \right) = r_i S_{\varphi i}$$
⁽⁸⁸⁾

Onde t, r, ρ , ϕ , v, Γ_{ϕ} e S_{ϕ} são o tempo, a fração volumétrica, densidade, concentração dissolvida de Al, O ou S, vetor velocidade, coeficiente de troca da entidade ϕ e o termo fonte de ϕ . O subscrito i se refere a fase tratada, podendo ser metal ou escória. O termo fonte é derivado das equações termodinâmicas para os elementos considerados.

A tabela 19 mostra as principais equações usadas no modelo, onde K₀, K_s, W e M são a constante de equilíbrio da equação de dissolução do oxigênio gasoso no aço, a constante de equilíbrio da equação de dissolução do enxofre gasoso no aço, peso e massa molar.

Tabela 19 - Principais equações utilizadas pelo modelo. (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)

Variável Calculada	Equação
Razão de partição de enxofre	$L_{S} = \frac{(\%S)}{[\%S]} = C_{S} \frac{f_{S} * K_{O}}{a_{O} * K_{S}}$
Termo fonte de enxofre no aço	Fonte $[\%S] = [\%S]^{i,1} - [\%S]^{i,0}$
Termo fonte de enxofre na escória	Fonte (%S) = $\frac{W_{metal}}{W_{escória}} \{ [\%S]^{i,1} - [\%S]^{i,0} \}$
Balanço de massa de oxigênio incorporado pela dessulfuração	$(\% O)^{i,1} - (\% O)^{i,0} = \frac{M_O}{M_S} \{ [\% S]^{i,0} - [\% S]^{i,1} \}$
Termo fonte de alumínio no aço	Fonte $[\%Al] = \frac{2M_{Al}}{3M_S} \{ [\%S]^{i,1} - [\%S]^{i,0} \}$
Termo fonte de oxigênio no aço	Fonte $[\%0] = [\%0]^{i,1} - [\%0]^{i,0}$
Atividade da alumina	$a_{Al_2O_3}(T) = 0.13468e^{-0.0013773T}$

O resultado do cálculo pelo modelo CFD após 1 minuto de tratamento pode ser observado na figura 40. Em relação ao enxofre no aço, observa-se que na interface metal/escória existe uma menor concentração, uma vez que é neste local que a reação de dessulfuração ocorre. Esta massa de aço que estava na interface então é solubilizada para o interior da panela. É observado também que a concentração de oxigênio na interface possui valores mais baixos do que a concentração de alumínio. Isto condiz com as condições da reação, onde a concentração de alumínio na interface é responsável por manter o potencial de oxigênio baixo naquele local, favorecendo a dessulfuração.



Figura 40- Concentração de enxofre, alumínio e oxigênio após um minuto de tratamento. Adaptado de (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)

O modelo prevê a taxa de remoção de enxofre em função do tempo de tratamento, como mostrado na figura 41. Também há a análise dos teores de enxofre ao longo do tratamento para duas condições de reação metal escória dentro de uma célula, uma onde 1% da célula é composta por escória e outra onde esse percentual é 5%, mostrado na figura 37. A respeito da figura 36, é observado que a taxa de dessulfuração vai caindo com o passar do tempo de tratamento, quando a concentração de enxofre no aço se aproxima da concentração de equilíbrio. Em relação a figura 42, é observada uma diferença pequena entre as duas condições, onde a condição com 5% escória apresenta resultados de enxofre um pouco mais baixos no fim do tratamento.



Figura 41 - Taxa de dessulfuração em função do tempo de tratamento. Adaptado de (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)



Figura 42 - Concentração de enxofre no aço ao longo do tratamento para duas condições da zona de mistura. Adaptado de (JONSSON; SICHEN; JÖNSSON, 1998)

Os autores fazem uma comparação superficial dos resultados do modelo com resultados observados na planta da Ovako Steel, onde no modelo foram utilizados os mesmos parâmetros industriais. Para as condições adotadas, a previsão do modelo para o enxofre final após 15 minutos de tratamento foi entre 0,007 e 0,008% enquanto resultados industriais apontam teores finais entre 0,005 e 0,010%.

O modelo propõe uma tratativa bem detalhada do transporte de massa das espécies consideradas no sistema, fenômeno que muitas vezes é adotado na literatura como a etapa controladora do processo. É possível a previsão da concentração das espécies ao longo do tratamento em locais diferentes da panela, o que possibilita uma análise mais detalhada do processo. Para o tratamento termodinâmico, o modelo calcula o Cs para uma composição fixa de escória. No entanto, é observado durante o processo que a escória apresenta variações na sua composição pela formação e redução de óxidos, o que possui impacto no Cs. O modelo foi desenvolvido para um caso isotérmico, com a temperatura mantida a 1600 °C, quando o processo industrial apresenta variações na mesma. O modelo também não considera o uso de adições durante o processo. Apesar da tratativa apresentada pelo modelo, há a necessidade de aplicação do mesmo em corridas experimentais para ajustes de parâmetros e para a verificação da eficácia do mesmo.
3.6.2.2. MODELO DE ANDERSSON E COLABORADORES

Andersson e colaboradores (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000) desenvolveram um modelo de fluidodinâmica computacional com escoamento 2D, acoplado a um modelo termodinâmico para dessulfuração em panela com aplicação de vácuo. Os resultados do modelo foram comparados com medidas experimentais da usina da Ovako Steel para aços desoxidados ao alumínio. O sistema de escórias considerado foi o CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO. Para as simulações considerou-se 90,9 t de aço e 1120 kg de escória, além de uma vazão constante de argônio de 130 l/min. As simulações foram feitas para o caso isotérmico, com a temperatura de 1590 °C.

Para o modelo termodinâmico, foi considerado que para cada intervalo de tempo na simulação o equilíbrio local entre metal e escória é atingido. A atividade do oxigênio no banho é calculada a partir da reação de formação da alumina. As atividades da alumina e da sílica e os coeficientes de atividade do FeO e MnO são calculados pelo modelo de Ohta e Suito. A capacidade de sulfeto da escória é calculada pelo modelo KTH.

As premissas assumidas para o cálculo CFD para o sistema aço/escória/argônio são as seguintes:

- Cálculos realizados em regime transiente;
- Sem gradientes de temperatura ou concentração dos elementos no começo do cálculo;
- A espessura da camada da escória é uniforme no começo do cálculo;
- As bolhas de gás são injetadas por um plugue poroso localizado no centro do fundo da panela;
- Um coeficiente interfacial de fricção é utilizado para descrever a força entre aço e gás;
- A interface escória/atmosfera não possui atrito e as bolhas de gás saem por essa interface;
- Não são consideradas reações gás/líquido.

As equações resolvidas pelo modelo são as de conservação de massa, quantidade de movimento axial e radial, energia térmica e de concentração dos elementos em cada fase. As equações do modelo CFD não foram descritas pelos autores no artigo, apresentando apenas as equações de modelos empíricos utilizados para calcular as variáveis termodinâmicas.

O modelo é capaz de calcular a concentração das espécies do aço e da escória ao longo do tempo de maneira local. A figura 43 mostra a concentração de FeO e MnO na escória ao longo do tratamento. É possível observar que esses óxidos são reduzidos durante o processo de dessulfuração. Também se observa um acúmulo desses óxidos próximos à parede da panela, onde há uma zona de estagnação.



Figura 43 - Concentração de FeO e MnO na escória ao longo do tempo. (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)

A redução destes óxidos é feita pelo alumínio, gerando alumina. A figura 44 mostra o perfil de concentração de alumínio no aço ao longo do tempo. É possível observar que a concentração de alumínio diminui ao longo do tratamento devido à reoxidação do aço. A dessulfuração também possui contribuição no consumo de alumínio, uma vez que provoca a incorporação de oxigênio no aço.



Figura 44 - Concentração do alumínio no aço durante o tratamento. (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)

Este efeito é simulado pelo modelo na figura 45, onde é calculado a concentração de alumínio e enxofre em relação ao tempo para com o ou sem o oxigênio incorporado no aço através da reoxidação. Observa-se que o alumínio possui concentrações maiores se a reoxidação for desconsiderada, uma vez que o consumo do mesmo é dado por esse fenômeno. Já o enxofre possui concentrações menores para esse caso, devido ao menor potencial de oxigênio. A diferença de concentração para os dois casos é maior para o alumínio do que para o enxofre, pois o consumo de alumínio ajuda a manter o potencial de oxigênio baixo, minimizando o efeito na dessulfuração.



Figura 45 - Concentrações de enxofre e alumínio em função do tempo com e sem o efeito da reoxidação. Adaptado de (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)

Os resultados do modelo foram comparados com resultados industriais na planta da Ovako Steel., mostrados na tabela 20. Observa-se que os resultados de alumínio, manganês e silício ao longo do tempo possuem boa correlação com as medidas industriais. No entanto, o enxofre previsto é sempre maior do que o medido. Os autores justificam tal fato pela tratativa isotérmica da temperatura ou pela escória industrial possuir maior concentração de FeO do que considerada no modelo.

	Início	Dados industriais	Dados industriais	Simulação	Simulação
		3 min	final	3 min	Final
%Al	0,052	0,037	0,024	0,037	0,023
%S	0,023	0,015	0,012	0,019	0,015
%Si	0,22	0,24	0,22	0,24	0,23
%Mn	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28

Tabela 20 - Comparação entre os resultados do modelo e as medidas experimentais.Adaptado de (ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000)

O modelo desenvolvido possui uma tratativa detalhada no transporte de massa das espécies envolvidas no processo, fenômeno importante na dessulfuração. Também é possível observar a concentração destas ao longo do tratamento de maneira local. O fenômeno da reoxidação pela redução dos óxidos menos estáveis é considerada, fato importante que influencia o processo por meio do aumento do potencial de oxigênio no sistema. O tratamento isotérmico difere das situações reais, onde variações de temperatura são observadas. Tal fato pode ter levado a discrepância entre os valores de enxofre previstos pelo modelo e medidos experimentalmente. A vazão de argônio constante não é prática comum em processos de dessulfuração. A mudança da vazão influenciaria na cinética do processo. Adições durante o tratamento não foram consideradas e, pelo que se entende do artigo, o modelo foi comparado com apenas uma corrida industrial, necessitando de mais experimentos para uma melhor validação.

3.6.3. MODELAMENTO POR EERZ (EFFECTIVE EQUILIBRIUM REACTION ZONE)

3.6.3.1. MODELO DE VAN ENDE E JUNG

Van Ende e Jung (VAN ENDE; JUNG, 2017) desenvolveram um modelo termodinâmico e cinético para o processo de dessulfuração em forno panela utilizando o modelo EERZ (*Effective Equilibrium Reaction Zone*). A implementação do modelo foi feita pelo software de termodinâmica computacional FactSage 7.0, utilizando os bancos de dados FTOxid e FTmisc-FeLq. O modelo foi aplicado a uma corrida experimental conduzida na ArcelorMittal Dofasco utilizando 165 t de aço e 45,9 t de escória. O sistema de escórias considerado é o CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MnO.

Os autores separam o forno panela em 11 zonas diferentes, onde em cada uma delas um fenômeno cinético e/ou termodinâmico é tratado. A divisão pode ser observada na figura 46 e tabela 21.



Figura 46 - Zonas do forno panela consideradas pelo modelo. Adaptado de (VAN ENDE; JUNG, 2017)

Zona	Descrição
R1	Dissolução de ligas no aço
R2	Dissolução de formadores de escória
R2'	Desoxidação parcial da escória por elemento desoxidante de baixa densidade
R3	Aquecimento elétrico do aço e escória
R4	Reações metal/escória
R5	Homogeneização da escória
R6	Homogeneização do aço
R7	Reação inclusão/aço
R8	Remoção da inclusão para escória
R9	Transferência de calor entre aço/escória
R10	Perda de calor do aço e escória pelo refratário e atmosfera
R11	Dissolução do refratário na escória e interação com o aço

Tabela 21 - Descrição das zonas presentes no modelo. Adaptado de (VAN ENDE; JUNG,
2017)

As zonas de reação 1, 2 e 2' tratam as adições feitas no sistema, seja de ligas ou de formadores de escória. O modelo assume a dissolução de ligas e formadores de escória como homogênea no aço e escória, respectivamente. A possibilidade de formação de partículas sólidas é considerada pelo modelo posteriormente. Na zona 2' é tratada a possibilidade de uso de material para desoxidar diretamente a escória.

A zona de reação 3 trata o aquecimento do aço e escória por meio do arco elétrico dos eletrodos do forno panela. A energia considerada já desconta as perdas por resistência elétrica. Após análise de dados industriais os autores assumiram simplificadamente que 50% da escória recebe 30% da energia elétrica dos eletrodos e 10% do aço recebe 70% da energia.

A zona de reação 4 trata das reações entre metal e escória. As reações consideradas foram a de dessulfuração na presença de CaO e as equações de redução da sílica, FeO e MnO pelo alumínio. A quantidade de metal e escória que participa da reação na interface é calculada pelas equações (74) e (75), respectivamente, como discutido no item 3.5.2

O coeficiente de transferência de massa em função da energia de agitação é o proposto por Peter e colaboradores (PETER et al., 2005) (ver tabela 9 do item 3.4.4). A escolha desta relação é razoável, uma vez que a panela utilizada neste modelo possui dois plugues porosos e a relação proposta por Peter e colaboradores leva em consideração o número de plugues. Os autores ressaltam que, mesmo este modelo sendo o que apresentou resultados em comparação com dados industriais, foi observada a necessidade de adicionar um fator de correção na equação. Uma vez que a relação desenvolvida por Peter e colaboradores foi a partir de uma análise dimensional da panela, os resultados são mais precisos para a mesmas premissas dimensionais adotadas para o desenvolvimento, como discutido no item seção 3.4.4.

O coeficiente de transporte de massa da escória é considerado de 5 a 10 vezes menor do que o no aço.

Para as zonas de reação 5 e 6, que representam a homogeneização da escória e do aço respectivamente, foi considerada a homogeneização completa de temperatura e composição química, não havendo gradientes de nenhuma destas duas grandezas. Para as zonas 7 e 8, considerou-se o equilíbrio do metal com as inclusões supondo uma distribuição homogênea das mesmas. Para a remoção das inclusões do metal para a escória foi adotada uma taxa constante de remoção.

As zonas de reação 9 e 10 tratam da transferência e perda de calor do sistema. Para a troca de calor entre metal e escória (zona 9) considerou-se a equação de fluxo de calor descrita pela equação (89), onde h, W e T são o coeficiente de transferência de calor entre escória e metal, considerado 15 W.kg⁻¹.K⁻¹, a massa e a temperatura. A perda de calor tratada na zona 10 foi considerada como constante no tempo, com base em medidas industriais, entre 1 e 2 K/min.

$$Q_{slag-metal} = h_{slag-metal} W_{slag} (T_{slag} - T_{metal}) dt$$
(89)

Para a zona 11, que trata da dissolução do refratário, os autores citam que a dissolução é um fenômeno comum em processo industrial e que esta pode alterar a composição química de uma escória que não está saturada em MgO, por exemplo, a partir de uma parede refratária do tipo MgO-C. É citado ainda que a tratativa mais simples seria adotar uma taxa constante de dissolução, mas que a mesma foi desconsiderada no modelo por questões de simplificação.

Os parâmetros usados no modelo foram inseridos através de uma planilha do Microsoft Excel. A composição química das adições utilizadas e o momento em que cada uma foi utilizada também foi inserida por esse método. Os resultados de composição química ao longo do tempo de tratamento para o aço e a escória são mostrados nas figuras 47 e 48, respectivamente.



Figura 47 - Composição química do aço ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de (VAN ENDE; JUNG, 2017)



Figura 48 - Composição química da escória ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de (VAN ENDE; JUNG, 2017)

Observa-se que os valores previstos pelo modelo se aproximam dos experimentais, tanto para a composição química do aço quanto da escória. Observa-se na figura 47 que há uma diminuição do alumínio durante o tratamento, justificada pela redução do FeO, MnO e SiO₂ na figura 48. Para manter o potencial de oxigênio baixo no aço, foi feita uma adição de

alumínio durante o tratamento. Após essa adição, é possível observar um pequeno intervalo de tempo em que a taxa de dessulfuração sofre um pequeno aumento.

Van Ende e Jung utilizaram o software de termodinâmica computacional FactSage para desenvolver um modelo que considera diversos fenômenos industriais que acontecem durante a dessulfuração. O modelo permite a inserção de parâmetros através do Excel. No entanto, o modelo foi aplicado somente a uma corrida industrial, tendo seus parâmetros ajustados nela. Desta forma não é possível concluir a validade do modelo em prever a dessulfuração, uma vez que para isso mais corridas deveriam participar do processo de validação.

3.6.3.2. MODELO DE ZHANG E COLABORADORES

Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2021) desenvolveram um modelo termodinâmico e cinético para o processo de dessulfuração em forno panela e desgaseificador a vácuo para aços destinados a tubulações, onde é necessário um baixo teor de enxofre e boa limpidez, utilizando o modelo EERZ. A implementação foi feita pelo software de termodinâmica computacional FactSage 7.2.

Para a formulação do modelo os autores dividiram o sistema em 6 zonas de reação, como mostrado pela figura 49. São consideradas as zonas de dissolução de ligas no aço (R1), dissolução de fluxantes na escória (R2), reação metal/escória (R3), homogeneização do metal e escória (R4 e R5, respectivamente) e dissolução do refratário (R6).



Figura 49 - Zonas de reação consideradas pelo modelo. Adaptado de (ZHANG et al., 2021)

O modelo considera a reação de dessulfuração na presença de CaO. O modelo também considera a reoxidação por meio de óxidos menos estáveis na escória. A quantidade de metal e escória que irão reagir na interface é dada pela equação (74) e (75), respectivamente, descrita no ítem 3.5.2. O cálculo da energia de agitação foi feita através do proposto por Conejo e colaboradores (CONEJO et al., 2007) e a relação entre o coeficiente de transporte de massa e a energia de agitação utilizada foi a proposta por Graham e Irons (GRAHAM; IRONS, 2009) (ver tabela 9 do item 3.4.4).

O coeficiente de transporte no aço é obtido através da equação (93), obtida experimentalmente por Graham e Irons (GRAHAM; IRONS, 2009). O coeficiente de transporte de massa na escória é tratado como 10 vezes menor do que o do aço (k_m).

A figura 50 apresenta os resultados do modelo em relação as medições realizadas em duas corridas experimentais. Observa-se que o modelo se ajusta bem aos valores de enxofre medidos. Os autores também relatam que foi observado o consumo de alumínio durante o processo justificado pela redução do MnO, Fe₂O₃ e SiO₂.



Figura 50 - Concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento. Adaptado de (ZHANG et al., 2021)

O modelo desenvolvido possui boa previsão da concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento. Além disso, parâmetros operacionais importantes, como vazão de argônio e adições, têm seus efeitos considerados no processo. No entanto, não há previsão do modelo para a concentração dos outros elementos no aço ao longo do tempo. Além disto, foram utilizadas duas corridas para validação do modelo com parâmetros e escórias muito semelhantes. A avaliação do modelo com uma corrida que possui parâmetros diferentes das consideradas pode ajudar a testar sua eficácia.

Como visto, cada modelo possui premissas que são importantes quando seus resultados são analisados e comparados com outros. Analogamente, o método de modelamento utilizado também influencia na precisão e aplicabilidade do modelo. A tabela 22 apresenta, resumidamente, algumas premissas e pontos notáveis dos modelos discutidos nesta seção, classificados pelo método usado no modelamento.

	Autor	Premissas	Pontos Notáveis
		Temperatura considerada constante igual a 1600 °C	
		O sistema de escórias considerado é o CaO-Al-O-SiO-	Constata a importância do tempo de dissolução da cal na
			escória na cinética da dessulfuração
	(REIFFERSCHEID; PLUSCHKELL, 1994)		
		Utiliza o coeficiente global de transporte de massa	Calcula o transporte de massa em função da agitação
		Utiliza a equação de Nakanishi para calcular a taxa de	Utiliza base de dados termodinâmicos para cálculo de
		dissipação de energia	atividade
		O equilíbrio é atingido na interface metal/escória	Obteve resultados próximos aos experimentais
		Atividades calculadas pelo FactSage (modelo SlagA)	Modelo aplicado em escala laboratorial e industrial
		Capacidade de sulfeto calculado pelo FactSage e modelo	
		ктн	
, m		Coeficiente de distribuição dos elementos (L)	•
ass	(ROY; PISTORIUS; FRUEHAN, 2013)	considerado constante	É capaz de correlacionar o efeito de parâmetros,
2		Eluve des elementes salculades pele software	principalmente a concentração inicial de silício, com a
p		Character and	dessulfuração ao longo do processo
Ť			
b Sp		Considera as reações acopladas de redução da SiO2,	
an		Mno e FeO e de-S pelo Al	
F		Área interfacial considerada constante	Resultados simulados próximos aos experimentais, com
			erro máximo de 8%
	(CHEN et al., 2014)	Transporte de massa tratado pela teoria do filme	Avalia o efeito de basicidade na dessulfuração
		Transporte de massa no metal é a etapa controladora	Avalia a quantidade de escória durante o tratamento
		Equilíbrio é atingido na interface	Não leva em conta a reoxidação do aço
		Utiliza o coeficiente volumétrico de transporte de massa	Boa descrição da cinética de dessulfuração com uma
		(Ak)	abordagem relativamente simples
			Quando o sistema está longe do equilíbrio. Es constante é
	(SILVA; SILVA; SILVA, 2018)	Transporte de massa no metal é a etapa controladora	
		Cancidara La constante durante o processo de	Colução do modelo ó foito por Eveol, pão procisando do um
		Considera Ls constante durante o processo de	Solução do modelo e feita por Excel, não precisando de um
		dessulfuração	software especializado
		Considera regime transiente	E capaz de avaliar localmente a concentração do Al, S e O
		Panela simétrica e com injeção de argônio constante	O modelo prevê a concentração de enxofre com o tempo
		Coeficiente de fricção é utilizado para descrever a	É capaz de calcular a variação da taxa de dessulfuração
		interação gas/líquido	com o tempo
		Interface escória/atmosfera livre de tensões e com	Não considora altoração na vazão do argônio na nanola
		perda constante de energia térmica	Não considera alteração na vazão de argonio na pariela
		Sem gradientes de concentração no início do cálculo	Não considera mudanças de temperatura
	(JONSSON; SICHEN; JONSSON, 1998)	Capacidade de sulfeto constante para uma temperatura	
e		determinada	Não considera a reoxidação do banho metálico
so		Atividade do oxigênio calculada pela reação de	
elo		formação da alumina	Não considera adições durante o tratamento
Ö		Variações nas concentrações de elementos além de S. Al	Anesar de utilizar parâmetros no modelo retirados de
Σ		e O não possuem impacto no processo de	corridas realizadas, o modelo ainda não foi validado com
		desculfuração	uma carrida experimental
		Regime transiente para o calculo CFD	Resultados simulados proximos aos experimentais
		Sem gradientes de concentração e temperatura	É capaz de observar a variação de concentração de outros
	(ANDERSSON: IONSSON:2000)		elementos além do enxofre
	(Cálculo isotérmico	Avalia localmente as propriedades de aço e escória
		Cs calculado pelo modelo KTH e atividades pelo modelo	Considera a reoxidação por redução de óxidos menos
		de Ohta e Suito	estáveis
		Dissolução homogênea de ligas e formadores de escória	Permite variar parâmetros, como vazão de gás, ao longo
		no sistema	do tempo
		50% da massa de escória recebe 30% da energia	
		fornecida pelo arco e 10% do aco recebe 70% da	Considera variações de temperatura durante o processo
		energia elétrica	
			Considera o uso de adições com suas composições
		ks considerado 0.1 km	
	(VAN ENDE; JUNG, 2017)		
	N	Homogeneização completa de temperatura e	Considera a reoxidação por redução de oxidos menos
ERZ		composição química para aço e escoria	
SE		distribuição homogênea e taxa de remoção constante	E capaz de observar a variação de concentração de outros
elo		das inclusões para escória	elementos além do enxofre
8		Aplicou-se uma equação de transferência de calor entre	O modelo foi aiustado com apenas uma corrida
Σ		aço escória e admitiu-se perda constante para a	experimental
		atmosfera	
		Coeficiente de transporte de massa igual para todas as	Valores simulados de enxofre se aproximam do resultado
		espécies presentes em uma fase	experimental ao longo do tempo
1			Modelo permite utilizar vários parâmetros operacionais,
	(ZHANG et al., 2021)	kazao entre o bulk do metal e da escoria igual a 0.8	como vazão de gás e adição ao longo do processo
		ks considerado 0.1 km	Foram utilizadas apenas duas corridas para validação
		Coeficiente de transporte de massa calculado a partir da	A concentração dos outros elementos presentes no aco e
1		energia de agitação	dos óxidos da escória não foi avaliada
L		de aBradao	

Tabela 22 - Comparação entre os modelos de dessulfuração discutidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CÁLCULOS POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

O banco de dados utilizado nos cálculos foi o TCOX11 (TCSAB, 2021), que considera o modelo iônico das escórias. Foram calculadas propriedades da escória, como fases em equilíbrio, capacidade de sulfeto e atividade dos óxidos e feito um modelamento termodinâmico e cinético da dessulfuração de corridas realizadas industrialmente utilizando o modelo EERZ (ver item 3.5.2)

Para os cálculos, foram selecionadas 49 análises de escória de aços com enxofre objetivado menor ou igual a 60 ppm fabricados na Gerdau Ouro Branco. As análises são referentes à escória do final do tratamento em forno panela. Todas foram normalizadas para o sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-FeO-MnO.

4.2. CÁLCULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA

Utilizou-se o "Property Model" do Thermo-Calc para calcular as fases em equilíbrio e suas composições. A temperatura utilizada foi a medida no final de processo para cada uma das escórias. A figura 51 apresenta um fluxograma com a metodologia do cálculo.



Figura 51 - Fluxograma para cálculo de fases em equilíbrio na escória

4.3. ATIVIDADE DOS ÓXIDOS E CAPACIDADE DE SULFETO

Para calcular as atividades dos óxidos e a capacidade de sulfeto na escória utilizou-se o módulo de processo metalúrgico ("Process Metallurgy Module"). Considerou-se 3% de CaF₂ na escória (média histórica de processo da Gerdau Ouro Branco). A figura 52 mostra um fluxograma para o cálculo das atividades.



Figura 52 - Fluxograma para cálculo da atividade dos óxidos da escória.

O cálculo da capacidade de sulfeto das escórias foi realizado por diferentes métodos (ver item 3.2.1.4) e comparados. O Thermo-Calc calcula a capacidade de sulfeto de uma escória através da equação (90) (TCSAB, 2023), seguindo a definição de Fincham e Richardson (FINCHAM; RICHARDSON, 1954) (ver equação 20 do item 3.2.1.4), onde X é a fração em massa de escória.

$$Log_{10}(Cs) = Log_{10}(X_{escória} * (\% S) * 100 * \left(\frac{a_{O_2,g\acute{a}s}}{a_{S_2,g\acute{a}s}}\right)^{(0,5)})$$
(90)

Deste modo, além da escória, apenas a fase gasosa precisa existir para calcular Cs. Utilizou-se 1 tonelada da escória e 1 kg de gás SO₂ para o cálculo, observando que a composição da escória inicial não era significativamente alterada após o cálculo de equilíbrio.

Para avaliar o efeito da atividade da alumina na capacidade de sulfeto de escórias saturadas em CaO, foram geradas 25 escórias do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ pelo Thermo-Calc com diferentes atividades da alumina e aplicada a mesma metodologia de cálculo.

4.4. MODELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

Para o ajuste inicial do modelo, foram acompanhadas 4 corridas de fabricação de aços API na aciaria da Gerdau Ouro Branco. Análises de metal e escória foram retiradas em diferentes momentos do processo. Parâmetros do processo como adição de ligas, power on, potência do arco, agitação também foram registrados.

O modelamento do processo de dessulfuração foi feito através do módulo de processo metalúrgico, desta vez utilizando a opção "Process Simulation", utilizando o modelo EERZ juntamente com todos os materiais utilizados, como aço, escória, matérias-primas e gases. As matérias-primas utilizadas e suas composições são mostradas na tabela 23 para as ligas adicionadas no aço e na tabela 24 para os escorificantes.

Tabela 23 - Composição química das ligas utilizadas na Gerdau Ouro Branco. Fonte: VillaresMetals S.A.

Matarial	Elementos							
wateria	Fe	Al	Si	Mn	0	S	С	Cr
Al gotão	-	99,88	0,12	-	-	-	-	-
FeCr alto C	34,00	-	-	-	-	-	1,00	65,00
FeSiMn	16,79	0,04	16,80	65,00	1,30	0,07	-	-
FeSi 75	24,76	0,73	74,5	-	-	0,009	-	-

Tabela 24 - Composição química dos escorificantes Gerdau Ouro Branco. Fonte: VillaresMetals S.A.

Matarial	Componentes							
wateria	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	CaF2	CaS	S	
Escória dessulfurante	14,40	1,60	58,00	6,90	19,00	-	0,10	
Cal	98,43	0,57	-	0,83	-	0,17	-	
MgO	0,75	1,15	-	98,05	-	0,05	-	

Os parâmetros utilizados no modelo são mostrados na tabela 25. As massas iniciais de aço e escória foram medidas e fornecidas pela Gerdau Ouro Branco, juntamente com o diâmetro das panelas utilizadas na aciaria para cálculo da área interfacial. As densidades de aço e escória foram aproximadas a partir de (TURKDOGAN, 1996) considerando a composição e temperatura típicas para estas duas fases no processo da Gerdau Ouro Branco.

A potência fornecida pelo arco elétrico para o aço foi definida em função do "tap" do transformador e da curva de corrente utilizada através de um documento interno da Gerdau Ouro Branco. Para a escória foi fornecida uma potência de 1MW em todos os momentos de forno ligado. O coeficiente de transferência de calor foi adaptado da tese de Ballantyne (BALLANTYNE, 1978). A perda de calor para o aço foi a estimada por Goulart (GOULART, 2023) através de um balanço térmico do processo de refino secundário em forno panela. A eficiência do arco e a flotação de inclusões foram estimativas iniciais. Especialmente para a eficiência do arco, foram utilizados valores próximos aos utilizados por (VAN ENDE; JUNG, 2017).

Parâmetro	Aço	Escória	Sistema	Unidade
Massa inicial	Variável	Variável	Variável	t ou kg
Área interfacial				m ²
Densidade	6900	3100	-	kg/m ³
Coef. Transporte de massa	Variável	Variável	-	m/s
Flotação de inclusões	45	-	-	%
Perda de calor	1	-	-	MW
Eficiência do arco	50	50	-	%
Coef. Transferência de calor	-	-	4000	$W/(m^2.K)$

Tabela 25 - Parâmetros do modelo.

5. **RESULTADOS**

5.1. CÁLCULO DAS FASES EM EQUILÍBRIO NA ESCÓRIA

A figura 53 mostra a fração em massa de sólidos formados nas escórias na temperatura final de tratamento de cada corrida. Observa-se pelo gráfico que em todas as escórias houve formação de fase sólida. Apenas a escória da corrida 1124418 formou mais do que 0,10 de fração em massa de sólido.



Figura 53 - Fração em massa de sólidos das escórias da Gerdau Ouro Branco.

A figura 54 mostra a presença de CaO e MgO sólidos no cálculo de equilíbrio com as escórias analisadas, evidenciando a saturação das escórias nestes óxidos. Observa-se que a maioria das escórias está saturada apenas em MgO, duas em apenas CaO e treze estão saturadas em MgO e CaO (dupla saturação).

A saturação em MgO desempenha um papel importante na preservação da parede refratária da panela, enquanto a saturação em CaO é benéfica para as propriedades dessulfurantes da escória, conforme visto no item 3.2.2. Evidentemente, objetiva-se a dupla saturação da escória para que haja tanto a preservação do refratário da panela quanto melhores propriedades das escórias para dessulfuração.



Figura 54 – Presença de CaO e MgO sólidos nas escórias da Gerdau Ouro Branco.

5.2. ATIVIDADE DE ÓXIDOS NAS ESCÓRIAS

As atividades de FeO, MnO e Al_2O_3 na escória foram calculadas e comparadas utilizando o banco de dados TCOX11 e o modelo de Ohta e Suito (ver item 3.3.2). As figuras 55 a 57 mostram os resultados obtidos, onde a linha vermelha representa x=y, e foi inserida para facilitar a visualização.



Figura 55 - Correlação entre a atividade do FeO calculada pelo modelo de Ohta e Suito e o TCOX11.



Figura 56 - Correlação entre a atividade do MnO calculada pelo modelo de Ohta e Suito e o TCOX11.



Figura 57 - Correlação entre a atividade da Alumina calculada pelo modelo de Ohta e Suito e o TCOX11.

Observa-se que as atividades do FeO e MnO calculadas por Ohta e Suito possuem melhor correlação com o TCOX11 do que a atividade da alumina, que apesar de apresentar dispersões, possuem previsões consistentes observadas em trabalhos já publicados (SILVA et al., 2019). No entanto, deve ser notado um desvio sistemático em relação a linha x=y para as atividades do FeO e MnO.

Uma vez que uma regressão linear é representada por y = ax + b, um alto coeficiente de correlação (R²) indica que existe uma proporcionalidade entre x e y. Para FeO e MnO, R² alto indica uma proporcionalidade entre o modelo de Ohta e Suito e o TCOX11, mas o coeficiente angular (a), para estes casos, é menor do que 1, observando que os pontos estão abaixo da linha x=y. Para a atividade da alumina, R² é menor e os pontos estão mais próximos a linha x=y. Isto significa dizer que o coeficiente angular para esta regressão é mais próximo a 1, mas há uma grande dispersão dos pontos.

Como visto no item 3.2.3, a atividade do FeO e MnO devem ser as menores possíveis para favorecer a desoxidação. A atividade da alumina e seu efeito na escória serão discutidos em especial no próximo item.

5.3. CAPACIDADE DE SULFETO DAS ESCÓRIAS

Foram realizados os cálculos da capacidade de sulfeto das escórias utilizando o banco de dados TCOX11 e os modelos de Sommerville e Sosinsky (SOSINSKY; SOMMERVILLE, 1986b), Young (YOUNG, 1991), Faral e Gaye (FARAL; GAYE, 1984) e Tsao e Katayama (TSAO; KATAYAMA, 1986) e feita uma correlação entre os valores. Observou-se que os pares de modelos que melhor se relacionam são os modelos de Sommerville e Sosinsky com o modelo de Young e o modelo de Faral e Gaye com o modelo de Tsao e Katayama, como mostram as figuras 58 e 59, respectivamente. Dentre os modelos empíricos utilizados, o que obteve a melhor correlação com o banco de dados TCOX11 foi o modelo de Tsao e Katayama, com $R^2 = 0,89$, como mostrado na figura 62. Uma linha x=y foi apresentada para as figuras 58 a 60 para facilitar a visualização.

Para o cálculo de Cs, observa-se uma boa correlação entre os modelos e pouca dispersão dos dados. Apesar da boa correlação observa-se, especialmente entre Tsao e Katayama e o modelo de Faral e Gaye, que o coeficiente angular da regressão (a) é bem diferente de 1. As correlações indicam que, apesar da proporcionalidade entre os modelos discutidos, caso se desejasse utilizar um modelo ao invés do outro, seria necessário o uso de uma constante em função do desvio sistemático dos dados.



Figura 58 - Correlação entre os modelos de Cs de Sommerville e Sosinsky e Young.



Figura 59 - Correlação entre os modelos de Cs de Faral e Gaye e Tsao e Katayama.



Figura 60 - Correlação entre o Cs calculado pelo TCOX11 e o modelo de Tsao e Katayama.

Uma vez que basicidade ótica média das escórias da Gerdau Ouro branco foi de 0,79, é razoável que os modelos de Sommerville e Sosinsky e de Young tenham boa correlação, como mostrado no ítem 3.3.3.

A correlação entre o par Faral e Gaye e Tsao e Katayama pode se dar pelo fato de os dois modelos utilizarem apenas a composição química da escória para o cálculo da capacidade de sulfeto, apresentando semelhanças nas maneiras em que foram desenvolvidos, como já foi observado na literatura (SILVA; SILVA; COSTA E SILVA, 2018).

A figura 61 mostra a correlação entre a capacidade de sulfeto da escória, calculadas com o TCOX11, e a atividade da alumina.



Figura 61 - Correlação entre a atividade da alumina e a capacidade de sulfeto.

É possível observar que a capacidade de sulfeto das escórias diminui com o aumento da atividade da alumina. Este efeito pode ser atribuído, possivelmente, pelo caráter ácido da alumina em escórias básicas. Desta forma, este óxido atua como receptor de íons O²⁻ e diminuindo a basicidade da escória, prejudicando a capacidade de sulfeto, como explicado no item 3.2.2. O efeito negativo da atividade da alumina na capacidade de sulfeto também é observado em alguns trabalhos publicados (YU et al., 2014), (YU et al., 2016), (ANDERSSON; JÖNSSON; HALLBERG, 2000).

Toledo e colaboradores (TOLEDO et al., 2023) observaram que, mesmo quando a saturação em CaO é mantida na escória, o aumento da atividade da alumina é prejudicial para o Cs, como mostrado na figura 62.



Figura 62 - Efeito da atividade da alumina na capacidade de sulfeto de escórias saturadas em CaO (TOLEDO et al., 2023).

5.4. MODELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

Para o ajuste inicial do modelo, foram utilizadas quatro corridas acompanhadas presencialmente na aciaria da Gerdau Ouro Branco. Dentre estas, duas tiveram sua vazão de gás de agitação controlada pelo sistema, uma utilizou o by-pass, que possibilita a vazão máxima da linha, mas não fornece a medição dessa vazão, e uma delas utilizou uma lança inserida no banho por cima da panela, chamada lança de emergência. A tabela 26 apresenta essas informações.

Para o ajuste de todas as corridas foi privilegiada a correspondência entre o enxofre calculado e medido.

Corrida	Agitação
2132926	Sistema
2132927	By-pass
2132928	Lança
1140193	Sistema

Tabela 26 - Corridas utilizadas para o modelo.

Para cada corrida, fez-se uma organização cronológica das ações de operação, como adições no aço e escória, aquecimento da panela por meio do arco elétrico no FP e mudanças na agitação do banho. Devido ao efeito da abertura do "olho" na escória, foi considerado um pick-up de oxigênio atmosférico arbitrário de 1,8 kg/min para todas as corridas.

5.4.1. CORRIDAS 2132926 E 1140193 – CONTROLE DE VAZÃO PELO SISTEMA

As tabelas 27 e 28 apresentam a cronologia das corridas 2132926 e 1140193, respectivamente.

Para a corrida 1140193, o coeficiente de transferência de massa para o aço e a escória foram definidos inicialmente como $2x10^{-3}$ e $3x10^{-4}$ respectivamente, e depois reduzidos para $1x10^{-3}$ e $1,5x10^{-4}$, respectivamente.

Tempo de tratamento	Evento
00:00	Início
00:00	Amostra 1 (aço) e amostra 1 (escória)
00:00	Vazão de argônio = 500 NI/min
00:03	Power On
00:05	Power Off
00:05	Adição 1
00:05	Power On
00:13	Power Off
00:14	Vazão de argônio = 400 NI/min
00:18	Amostra 2 (aço)
00:19	Power On
00:24	Vazão de argônio = 250 NI/min
00:28	Adição 2
00:28	Power Off
00:31	Amostra 3 (aço) e amostra 2 (escória)
00:32	Vazão de argônio = 150 NI/min
00:38	Final

Tabela 27 - Cronologia da corrida 2132926.

Tempo de tratamento	Evento
00:00	Início
00:00	Vazão de gás = 600 NI/min
00:03	Adição 1
00:05	Amostra 1 (aço) e amostra 1 (escória)
00:07	Power On
00:07	Adição 2
00:07	Vazão de gás = 450 NI/min
00:10	Vazão de gás = 250 NI/min
00:11	Vazão de gás = 350 NI/min
00:12	Vazão de gás = 500 NI/min
00:16	Power Off
00:17	Vazão de gás = 350 NI/min
00:18	Vazão de gás = 310 NI/min
00:19	Amostra 2 (aço)
00:22	Power On
00:23	Vazão de gás = 430 NI/min
00:24	Vazão de gás = 480 NI/min
00:24	Vazão de gás = 500 NI/min
00:31	Adição 3
00:32	Power Off
00:37	Vazão de gás = 480 NI/min
00:38	Medição (T = 1617 °C, O = 7 ppm)
00:39	Power On
00:40	Vazão de gás = 550 Nl/min
00:44	Power Off
00:48	Vazão de gás = 420 NI/min
00:50	Vazão de gás = 390 NI/min
00:50	Vazão de gás = 260 NI/min
00:53	Amostra 3 (aço) e amostra 2 (escória)
00:53	Power On
00:55	Power Off
00:57	Medição (T = 1626 °C, O = 7 ppm)
00:57	Fim

Tabela 28 - Cronologia da corrida 1140193.

As concentrações de alumínio solúvel, enxofre e oxigênio no aço previstos pelo modelo são mostradas nas figuras 63 e 64, para a corrida 1140193. As marcações em quadrado e triângulo nos gráficos representam os valores medidos de alumínio e enxofre, respectivamente. O oxigênio foi medido via CELOX[®].



Figura 63 - Concentração de alumínio no aço calculada e medida para a corrida 1140193.



Figura 64 - Concentração de enxofre e oxigênio no aço calculada e medida corrida 1140193.

O pico na concentração de alumínio mostrado na figura 63 aos 3 minutos de tratamento ocorre pela adição de alumínio gotão durante o tratamento para controle da desoxidação do aço. Como consequência, observa-se na figura 64 que, neste momento, há uma diminuição acentuada no teor de oxigênio no aço. A queda do teor de alumínio ao longo da corrida ocorre pela própria reação de dessulfuração e pela incorporação do oxigênio atmosférico no aço.

As figuras 65 e 66 mostram a comparação da concentração de enxofre no interior do aço e da escória (bulk) com a concentração da interface, respectivamente.



Figura 65 - Concentração de enxofre no bulk e interface do aço para a corrida 1140193.



Figura 66 - Concentração de enxofre no bulk e interface da escória para a corrida 1140193.

É possível observar que, no mesmo momento em que é feita a adição de alumínio, há uma forte diminuição da concentração de enxofre na interface do aço, onde a reação ocorre, como explicado no item 3.4. Alguns picos de enxofre que aparecem na figura 66 podem ser explicados pela adição de escorificantes que possuem enxofre residual, como mostrado na tabela 24 do item 4.4. Além disso, a queda na concentração de enxofre na escória ocorre pelo aumento no volume de escória.

Observa-se que o controle misto da cinética do processo, em que o transporte de massa nas duas fases é relevante, é uma característica do modelo EERZ influenciada pela razão km/ks. A razão utilizada foi próxima da observada em outras publicações que utilizam o modelo EERZ. No entanto, o controle da cinética do processo não foi discutido nestes casos (VAN ENDE; JUNG, 2017; ZHANG et al., 2021). A figura 67 apresenta as temperaturas do aço e da escória calculadas em comparação com as medições realizadas. É possível observar boa concordância com os dados medidos. A variação brusca de temperatura na escória é explicada pelas adições de matérias-primas que se encontram a temperatura ambiente (25 °C).



Figura 67 - Variação da temperatura do aço e escória para a corrida 1140193.

5.4.2. CORRIDA 2132927 - VAZÃO POR BY-PASS

Para corrida 2132927, na qual foi utilizado o by-pass, considerou-se a vazão de 500 Nl/min, sendo esta a vazão máxima nominal da linha. A tabela 29 mostra a cronologia da corrida 2132927.

Tempo de tratamento	Evento
00:00	Início
00:02	Vazão de argônio = 500 NI/min
00:06	Amostra 1 (aço e escória)
00:07	Adição 1
00:08	Power On (Tap/Cur. = 8/)
00:11	Adição 2
00:17	Power Off
00:22	Amostra 2 (aço)
00:25	Power On
00:30	Power Off
00:30	Adição 3
00:36	Amostra 3 (aço) e Amostra 2 (escória)
00:43	Final

Tabela 29 - Cronologia da corrida 2132927.

Inicialmente km e ks foram ajustados para $1x10^{-3}$ e $1,5x10^{-4}$, respectivamente. Observou-se uma pequena diminuição na cinética do processo próximo aos 20 minutos de tratamento. Assim, km e ks foram reduzidos para $7x10^{-4}$ e $8,75x10^{-5}$, respectivamente.

As figuras 68 e 69 mostram a concentração de enxofre, oxigênio e alumínio ao longo do tempo na corrida 2132927.



Figura 68- Concentrações de enxofre e oxigênio no aço calculadas e medidas para a corrida 2132927.


Figura 69 - Concentração de alumínio no aço calculada e medida para a corrida 2132927.

Além da diminuição natural na cinética do processo ao longo do tempo, obstruções no plugue poroso da panela, por onde o gás é injetado, podem comprometer a agitação e, consequentemente, a cinética do processo. Visto que a operação com by-pass impossibilita a medição da vazão, não é possível ter certeza se esta foi mantida constante durante todo o processo.

5.4.3. CORRIDA 2132928 – VAZÃO PELA LANÇA DE EMERGÊNCIA

Para a corrida 2132928, utilizou-se uma lança inserida por cima da panela que promove uma agitação adicional do banho, chamada lança de emergência. Adicionalmente, a corrida também estava sendo tratada em by-pass. A tabela 30 mostra a cronologia da corrida.

Inicialmente km e ks foram ajustados para $1,5x10^{-3}$ e $2,25x10^{-4}$, respectivamente. Observou-se um aumento na cinética do processo próximo aos 25 minutos de tratamento. Assim, km e ks foram reduzidos para $5x10^{-3}$ e $6,25x10^{-4}$, respectivamente. O aumento na cinética de dessulfuração pode ser ocasionado por uma possível desobstrução do plugue poroso, aumentando a vazão fornecido. Como a corrida foi tratada também em by-pass, não há como ter certeza a respeito.

Uma vez que a lança de emergência fica mais acima da panela em relação ao plugue poroso, o pick-up de oxigênio atmosférico foi ajustado de 1.8 kg/min para 3 kg/min, assumindo a premissa da abertura maior do "olho".

Tempo de tratamento	Evento					
00:00	Início					
00:00	Vazão de argônio = 500 NI/min + lança					
00:02	Power On (Tap = 5)					
00:04	Power Off					
00:06	Amostra 1 (aço) e amostra 1 (escória) e adição 1					
00:06	Power On (Tap = 5)					
00:10	Adição 2					
00:16	Power Off					
00:20	Power On (Tap = 8)					
00:20	Vazão de argônio = 350 NI/min					
00:25	Power Off					
00:26	Amostra 2 (aço)					
00:29	Vazão de argônio = 500 NI/min					
00:30	Power On (Tap = 8)					
00:31	Adição 3					
00:33	Power Off					
00:35	Amostra 4 (aço) e amostra 2 (escória)					
00:36	Vazão de argônio = 0					
00:36	Final					

Tabela 30 - Cronologia da corrida 2132928.

A figura 70 apresenta a concentração de enxofre e oxigênio no aço durante o processo de dessulfuração. Observa-se que o oxigênio inicial no aço é relativamente alto para um processo de dessulfuração profunda (21 ppm), que é justificado pela concentração de óxidos FeO e MnO, provenientes de escória passante do convertedor. Para esta corrida, o %(FeO+MnO) é de 4,5%, enquanto nas outras corridas o máximo registrado foi 1,5%.



Figura 70 - Concentrações de enxofre e oxigênio no aço calculadas e medidas para a corrida 2132928.

A tabela 31 sumariza os coeficientes de transporte de massa utilizados para todas as corridas selecionadas para ajuste do modelo, bem como os resultados de dessulfuração.

		k ini	icial	k f	inal	Enxofre final (ppm)		
Corrida	Agitação	Metal	Escória	Metal	Escória	Metal	Escória	
2132926	Sistema	8.00E-04	1.20E-04	4.80E-05	6.00E-06	13.2	13.2	
2132927	By-pass	1.00E-03	1.50E-04	7.00E-04	8.75E-05	22.6	22.2	
2132928	Lança	1.50E-03	2.25E-04	5.00E-03	6.25E-04	17.5	17.8	
1140193	Sistema	2.00E-03	3.00E-04	1.00E-03	1.50E-04	19.6	19.7	

 Tabela 31 - Coeficientes de transporte de massa e enxofre utilizados para as corridas usadas para desenvolvimento do modelo.

6. OBTENÇÃO DE UMA EQUAÇÃO PARA O COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASSA

Como dito na seção 3.4.4, para as temperaturas atingidas no tratamento do aço, as reações químicas ocorrem rapidamente, fazendo com o que o transporte de massa, normalmente na fase metálica, seja a etapa controladora do processo. Evidentemente, o transporte de massa é dependente da energia de agitação do banho, que é fornecida através da injeção de gás inerte na panela.

Durante o tratamento, diferentes vazões podem ser utilizadas. Ao serem feitas adições, vazões mais altas favorecem a homogeneização de forma mais rápida. De acordo com sequenciamento das corridas na aciaria, a vazão também pode ser ajustada para controlar o andamento do processo, de forma a aumentar ou diminuir o tempo de tratamento da corrida. Desta maneira, é importante relacionar a vazão de gás injetado no banho com o coeficiente de transporte de massa.

Assim, as corridas apresentadas na seção 5.4 e na tabela 26 foram utilizadas para obter uma equação que relacione a vazão de gás utilizada como o coeficiente de transporte de massa. Estas corridas de ajuste foram escolhidas visando um maior intervalo de vazões e diversificando o mecanismo de controle de vazão (sistema, by-pass e lança de emergência). A tabelas 32 e 33 mostram a comparação entre a concentração de alguns elementos no aço prevista pelo modelo e medida, e o coeficiente de transporte de massa no aço e escória, respectivamente. A relação entre km e ks foi mantida constante sendo a razão entre estes igual a 6.6.

Corrida	С		Mn		Al			S	0	
	Medido	Calculado								
2132926	0.038	0.032	1.530	1.534	0.023	0.022	0.0013	0.0013	-	0.0006
2132927	0.035	0.027	1.522	1.521	0.027	0.024	0.0022	0.0022	0.0004	0.0007
2132928	0.038	0.029	1.550	1.536	0.031	0.029	0.0017	0.0017	-	0.0005
1140193	0.048	0.035	1.615	1.614	0.021	0.013	0.0009	0.0009	0.0007	0.0012

Tabela 32 - Comparação entre a concentração de alguns elementos no aço prevista pelomodelo e medida.

Tabela 33 – Valores de vazão de gás e coeficiente de transporte de massa ajustados para aço e escória.

Corrida	Vazão (NI/min)	km	ks
2122026	400	8.00E-04	1.20E-04
2132920	250	4.00E-05	6.00E-06
2132927	500	1.00E-03	1.50E-04
2132928	550	1.50E-03	2.25E-04
1140193	600	2.00E-03	3.00E-04

Os valores foram plotados no gráfico presente na figura 71, onde pode ser observado que vazão e o coeficiente volumétrico de transporte de massa possuem uma boa correlação linear. A correlação entre vazão e Ak já foi obtida por Goulart e colaboradores, como mostrado no item 3.4.4 (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023). É importante ressaltar que a equação que descreve a regressão linear não pode ser comparada pois a área interfacial (A) depende das dimensões da panela utilizada. Ademais, Goulart (GOULART, 2023) observou que a boa descrição de Ak com a vazão através de uma regressão linear, diferente do obtido por Asai e colaboradores (ASAI; KAWACHI; MUCHI, 1983) e Kim e Fruehan (KIM; FRUEHAN, 1987), é razoável devido ao número limitado de dados medidos e incertezas durante a medição, o que também se aplica para o desenvolvimento deste modelo.

Uma vez que A é constante no modelo e apenas km e ks variam com a agitação, a equação obtida através da regressão linear expressa o valor do coeficiente de transporte de massa, como mostrado na equação (94), onde Q representa o valor da vazão



Figura 71 - Correlação entre a vazão de gás e o coeficiente volumétrico de transporte de massa no metal.

$$k_m = 5.2 \cdot 10^{-6} Q - 1.3 \cdot 10^{-3} \tag{94}$$

Como a razão km/ks é constante, apenas uma equação para km é suficiente. É importante ressaltar que o intervalo de vazão em que a regressão é válida é de 250 a 600 Nl/min.

Para teste do ajuste do modelo, foram selecionadas as corridas 1140195, 2140052, 2140053 e 2140100. A partir da vazão de gás medida fez-se o cálculo do km e ks. Os valores são mostrados na tabela 34.

Corrida	Vazão (NI/min)	km	ks
1140195	450	9.50E-04	1.42E-04
2140052	500	1.20E-03	1.80E-04
2140053	400	7.00E-04	1.05E-04
2140100	450	9.50E-04	1.42E-04
2140100	350	4.50E-04	6.75E-05

Tabela 34 - Corridas selecionadas para teste do ajuste do modelo.

Os valores de km e ks calculados pela regressão foram utilizados no modelo para as corridas selecionadas para teste do ajuste. A figura 72 mostra a comparação entre a concentração de alumínio, enxofre e oxigênio no aço calculada pelo modelo e medida. medidas.



Figura 72 – Evolução da concentração calculada de Al, S e O no aço para as corridas selecionadas para teste do ajuste do modelo. As linhas representam as concentrações calculadas e os marcadores representam as concentrações

Observa-se que é possível representar razoavelmente a evolução da dessulfuração utilizando os valores de coeficiente de transporte de massa obtidos pela regressão linear, uma vez que a diferença máxima encontrada entre o valor calculado e medido é em torno de 2 ppm. Pequenos picos nas curvas de concentração de enxofre ao longo do tempo são devido a adição de FeSiMn no aço, que possui enxofre residual em sua composição Esta liga também possui uma concentração residual de oxigênio, que faz com que haja uma pequena queda na concentração do alumínio no aço no momento da adição (ver tabela 23 do item 4.4). A concentração calculada de oxigênio foi razoavelmente próxima a concentração medida, indicando que o valor de pick-up de oxigênio atmosférico utilizado por conta da abertura do "olho" na escória foi uma boa estimativa.

A figura 73 mostra a concentração de carbono e manganês no aço para o mesmo conjunto de corridas.



Figura 73 - Evolução da concentração calculada de C e Mn no aço para as corridas selecionadas para teste do ajuste do modelo. As linhas representam as concentrações calculadas e os marcadores representam as concentrações

Observa-se que o cálculo da concentração de manganês no aço é razoável com os valores medidos. Em especial, para a corrida 2140100, a escória inicial possui 3,45% MnO. A redução deste óxido gerou um aumento gradual na concentração de Mn no aço, diferente do pico observado no momento das adições.

Para todas as corridas existe uma discrepância considerável entre as concentrações calculadas e medidas de carbono no aço. Um fator que pode explicar isto é a incorporação do carbono proveniente do desgaste dos eletrodos do forno panela em períodos de forno ligado (RUSSO et al., 2016; SHOWMAN; LOWE, 2010). Esta incorporação não foi considerada no

desenvolvimento do modelo. A tabela 35 compara as concentrações calculadas e medidas dos elementos discutidos.

Corrido	С		Mn		Al		S		0	
Contua	Medido	Calculado								
1140195	0.053	0.03	1.611	1.569	0.033	0.018	0.0019	0.0017	0.0005	0.0007
2140052	0.049	0.033	1.629	1.624	0.021	0.022	0.0022	0.0021	0.0006	0.0006
2140053	0.055	0.031	1.523	1.541	0.022	0.021	0.0024	0.0024	-	0.0006
2140100	0.05	0.04	1.593	1.636	0.034	0.041	0.0019	0.002	0.0006	0.0007

Tabela 35 - Comparação entre a concentração final calculada e medida para alguns elementosdissolvidos no aço.

7. SATURAÇÃO DA ESCÓRIA EM CaO

Para todas as corridas utilizadas no modelamento cinético, fez-se cálculo de equilíbrio da escória final do processo a fim de observar a atividade do CaO. As concentrações e temperatura utilizadas são as calculadas pelo modelo. A metodologia para o cálculo é a mesma citada no item 4.3. A tabela 36 mostra os resultados.

Tabela 36 - Composições químicas, temperaturas e atividade do CaO para corridas utilizadasno modelo. Atividade do CaO calculada pelo TCOX11.

Corrida	CaO	Al2O3	CaF2	FeO	MnO	MgO	SiO2	Temperatura (°C)	Atividade CaO
1140193	50.97	26.1	3.45	0.03	0.05	10.51	8.89	1635	0.74
1140195	54.1	27.54	4.26	0.03	0.04	6.07	7.96	1618	0.84
2132926	48.51	30.01	3.48	0.03	0.04	9.5	8.43	1600	0.59
2132927	48.68	29.9	3.48	0.03	0.04	9.49	8.38	1614	0.59
2132928	46.08	30.48	3.97	0.03	0.08	9.41	9.95	1614	0.44
2132929	52.71	29	4.78	0.01	0.02	7.37	6.11	1610	0.85
2140052	57.95	23.54	3.58	0.04	0.04	6.98	7.87	1606	0.97
2140053	53.36	26.62	4.09	0.1	0.05	7.43	8.35	1585	0.88
2140100	53.91	28.25	4.89	0.03	0.04	7.76	5.11	1620	0.97

As escórias saturadas são as que a atividade do CaO é igual a 0,97, por conta da dissolução de outros componentes na fase sólida do CaO modelada pelo Thermo-Calc (HALITE), como discutido no item 3.2.2 (TCSAB, 2021). Deste modo, dentre as nove corridas analisadas, apenas as corridas 2140052 e 2140100 apresentam escória saturada em

CaO, evidenciando uma possiblidade de melhoria na composição química da escória para dessulfuração. Assim, calculou-se a quantidade necessária de CaO para a saturação. Os resultados são mostrados pela tabela 37.

Corridas	Quantidade de CaO (kg)
1140193	336
1140195	160
2132926	459
2132927	464
2132928	868
2132929	200
2140052	-
2140053	140
2140100	-

Tabela 37 – Quantidade necessária de CaO para saturação da escória.

A adição de CaO e a saturação deste óxido na escória contribuem para o aumento da capacidade de sulfeto da mesma, como mostrado na figura 74.

Observa-se que há um aumento expressivo da capacidade de sulfeto da escória ao adicionar CaO. Com o aumento da atividade deste óxido na escória, aumenta-se a atividade do íon O^{2-} na escória. Como mostrado na seção 3.2.4, na equação (19), a definição de capacidade de sulfeto derivada por Fincham e Richardson é proporcional à atividade do íon O^{2-} na escória (FINCHAM; RICHARDSON, 1954). Dessa forma, é esperado que o aumento da atividade do CaO contribua para o aumento de Cs.



Figura 74 - Evolução da capacidade de sulfeto da escória líquida com a adição de CaO para a corrida 2132928.

Nota-se que, a partir do momento em que a escória está saturada em CaO, a capacidade de sulfeto para de aumentar em função do CaO adicionado. Neste momento, a fase líquida da escória está em equilíbrio com o CaO sólido. Assim, a fase líquida da escória não consegue mais dissolver CaO, de modo que o CaO adicionado começa a formar fase sólida na escória. Alguns autores comprovaram que o transporte de massa é muito mais lento em fase sólida do que em fase líquida (KAWAI; MORI; SAN-NOMIYA, 1975; UEDA et al., 1989) e que, em comparação com o líquido, a fase sólida não possui participação significante na cinética de dessulfuração (TAKAHASHI et al., 2012).

Uma vez que a capacidade de sulfeto não apresenta melhora com adições de CaO após a saturação da escória e que a fase sólida não apresenta vantagem cinética no processo, a adição de CaO após a saturação da escória não apresenta vantagens para a eficiência do processo de dessulfuração.

A saturação da escória líquida em CaO significa dizer que o equilíbrio com a fase sólida foi atingido. Desta forma, adicionar mais CaO não muda a composição da fase líquida, mas forma CaO sólido. Desta forma, observa-se que após a saturação a capacidade de sulfeto para de aumentar com a adição de CaO.

Além da capacidade de sulfeto, a adição de CaO também possui impacto na viscosidade da escória, como pode ser visto na figura 75 para a corrida 2132928. Este efeito é esperado, conforme mostrado no item 3.3.1. A quebra de cadeias longas em cadeias menores e com mais mobilidade na escória pode favorecer o transporte de massa nesta fase.



Figura 75 - Evolução da viscosidade cinemática da escória líquida com a adição de CaO para a corrida 2132928.

Observou-se, de maneira geral, que a saturação das escórias das corridas selecionadas acontece está relacionada com a basicidade ternária (ver equação 31 da seção 3.3.2), como mostrado pela tabela 38 e figura 76. Os valores foram calculados pelo utilizando o TCOX11.

Corrida	B3 original	B3 saturação		
1140193	1.46	1.65		
1140195	1.52	1.66		
2132926	1.50	1.61		
2132927	1.27	1.63		
2132928	1.11	1.64		
2132929	1.55	1.62		
2140052	1.84	-		
2140053	1.53	1.61		
2140100	1.62	-		

Tabela 38 - Comparação entre a basicidade ternária (B3) original e após a saturação.



Figura 76 - Formação de CaO sólido em função da basicidade ternária para as corridas 1140193, 2140052 e 2132928.

Observa-se que a saturação das escórias acontece com B3 entre 1.60 e 1.65. Dessa forma, é possível calcular a quantidade "x" de CaO a ser adicionado para a saturação. Para isso, foi pré-estabelecida uma basicidade ternária de 1.7, a fim de garantir que o valor de CaO calculado seja suficiente para saturar a escória. Assim, temos:

$$1.7 = \frac{(Ca0 + x)}{(Al_2O_3 + SiO_2)}$$

x = 1.7 (Al_2O_3 + SiO_2) - Ca0 (95)

Evidentemente, como se deseja calcular a massa de CaO a ser adicionada na escória para saturação, todas as demais variáveis também devem estar em unidades de massa. A tabela 39 mostra os resultados das massas de CaO a serem adicionadas em cada uma das corridas utilizando a equação (95).

Corrido	Massas [kg]									
Corrida	Escória	CaO	Al2O3	SiO2	CaO para saturar					
1140193	4395	2217.7	1230.6	366.5	497.4					
1140195 3365		1820.5	926.7	267.9	210.3					
2132926	3431	1664.4	1029.6	289.2	577.7					
2132927	3486	1697.0	1042.3	292.1	571.6					
2132928	4313	1970.6	1330.1	444.2	1045.8					
2132929	4883	2573.8	1416.1	298.4	340.7					
2140052	5180	3001.8	1219.4	407.7	-					
2140053	5180	2764.2	1379.0	432.6	315.4					
2140100	3955	2132.1	1117.3	202.1	-					

Tabela 39 - Massas de CaO necessárias para saturar a escória.

As corridas 2132928, 1140193, 1140195 e 2132927 foram escolhidas para avaliar o efeito da saturação da escória em CaO no modelo cinético de dessulfuração. As quantidades de cal adicionadas foram as mostradas na tabela 37, uma vez que a composição deste material é quase 100% CaO (ver tabela 24 do item 4.4). As adições extras de cal foram feitas em

momentos arbitrários das corridas, desde que a temperatura de aço e da escória fossem aproximadamente iguais, evitando uma queda muito acentuada da temperatura da escória. Na prática, a potência do forno pode ser aumentada na hora da adição para que o material extra seja fundido rapidamente. As figuras 77 e 78 mostram a evolução da viscosidade e da capacidade de sulfeto da escória, respectivamente.



Figura 77 - Evolução da viscosidade das escórias originais e com adição extra de cal para a saturação.



Figura 78 - Evolução da capacidade de sulfeto das escórias originais e com adição extra de cal para a saturação.

Como esperado, o aumento da concentração de CaO nas escórias resultou em uma diminuição da viscosidade das escórias e um aumento da capacidade de sulfeto no modelo cinético. Observa-se que a melhora nestas propriedades é mais expressiva para a corrida 2132928, cuja escória original apresenta a menor atividade do CaO.

O aumento da concentração de CaO nas escórias resultou em uma melhora do processo de dessulfuração observada no modelo, como mostrado pela figura 79. De maneira análoga as propriedades da escória, a diminuição do enxofre final no aço é mais expressiva para a corrida 2132928. É importante ressaltar que estas melhoras foram obtidas sem alterar o

161

perfil de agitação das corridas, sendo assim, os coeficientes de transporte de massa para aço e escória foram mantidos os mesmos das corridas sem as adições extras de cal.



Figura 79 - Evolução da concentração de enxofre no aço para as escórias originais e com adição extra de cal para a saturação.

Para todas as corridas é nítida uma melhora na dessulfuração com o aumento da concentração de CaO nas escórias, mantendo inalterados todos os outros parâmetros, especialmente para a corrida 2132928. A tabela 40 mostra as Cs e Ls das escórias saturadas e originais, bem como as concentrações finais e de equilíbrio de enxofre no aço.

Corrida	Cs >	(10 ³	l	S	S final	(ppm)	S equilíbrio (ppm)		
Comua	Original	Saturado	Original Saturado		Original	Saturado	Original	Saturado	
2132928	4.54	10.91	255	1538	17.53	11.20	12.60	2.00	
1140193	10.45	12.78	769	1127	9.00	8.20	4.10	2.10	
1140195	9.64	12.08	952	1521	17.30	16.90	4.10	2.60	
2132927	6.62	10.91	577	1636	22.87	22.45	2.30	1.00	

Tabela 40 - Comparação entre Cs, Ls, S final e de equilíbrio no aço para as escórias originaise saturadas em CaO.

É possível observar que, na corrida 2132928, a diferença entre o enxofre de equilíbrio no aço para a escória original e saturada é muito maior do que para as outras corridas. Como explicado na seção 3.4, a diferença entre o enxofre no tempo de interesse e o enxofre de equilíbrio configura a força motriz termodinâmica da dessulfuração (DENG; OETERS, 1990). Assim, mantida as condições de agitação originais, a corrida 2132928 foi a que teve a cinética mais favorecida, devido à grande redução do enxofre em equilíbrio, o que explica uma maior redução na concentração final de enxofre no aço para esta corrida em relação às demais.

Mesmo em menor escala, nota-se que o enxofre em equilíbrio para as corridas 1140193 e 1140195, que apresentavam maiores atividades do CaO na escória original em relação à corrida 2132928, diminuíram consideravelmente. Evidentemente, o enxofre final destas corridas está mais próximo do enxofre de equilíbrio se comparadas com a corrida 2132928. Desta forma não há melhora expressiva da cinética do processo pelo aumento da força motriz termodinâmica, o que resulta em uma melhora pequena na concentração final de enxofre nestas corridas.

A adição de escorificantes, como o CaO, resulta em um maior volume de escória, um gasto energético para que esta matéria-prima seja aquecida e fundida, além do custo envolvido na compra ou produção deste material. Deste modo, deve-se fazer um balanço entre os benefícios obtidos pela adição deste óxido na escória e os custos envolvidos nesta adição. Para isso, simulou-se o resultado do modelo cinético com adição de 80% da massa de CaO necessária para saturar (ver tabela 39) para as corridas 2132928 e 2132927, que possuem escórias com as menores basicidades ternárias dentre as corridas analisadas. A figura 80 mostra a comparação da concentração de enxofre no aço para a adição de 100% da massa de CaO para saturação (linha azul) e 80% da massa de CaO para saturar (linha vermelha).

Observa-se que não há uma diferença expressiva entre a concentração final de enxofre entre a adição de 100% e 80% da massa de CaO para saturação da escória para as duas corridas. As basicidades ternárias finais com adição de 80% de CaO para saturação para as corridas 2132928 e 2132927 são 1,55 e 1,51, respectivamente. Deste modo, os resultados do modelo indicam que é possível obter melhoras satisfatórias no processo reduzindo os custos envolvidos na adição de CaO. Evidentemente, para um melhor entendimento deste balanço entre a melhora do processo e os custos, recomenda-se uma análise de custo mais detalhada do processo.



Figura 80 - Evolução da concentração de enxofre no aço para as escórias com 100% e 80% de adição da massa de CaO para saturação.

Ainda assim, os resultados do modelo indicam que a adição de CaO nas escórias para dessulfuração profunda melhora propriedades importantes, como capacidade de sulfeto e Ls, sendo mais apropriadas para a dessulfuração do que as escórias originais. Favorecendo a cinética do processo através do aumento da energia de agitação, seria possível obter teores ainda menores de enxofre com estas escórias, tanto pela maior capacidade de sulfeto quanto pela maior força motriz de dessulfuração.

8. CONCLUSÕES

Observando os resultados gerados pelo cálculo das propriedades das escórias e pelo modelo termodinâmico e cinético do processo de dessulfuração, é possível tirar as seguintes conclusões:

• Com o cálculo das fases em equilíbrio nas escórias selecionadas, observou-se que todas formaram fase sólida. Trinta e quatro delas estavam saturadas apenas em MgO, duas apenas em CaO e treze duplamente saturadas, que representa a melhor condição da escória para dessulfuração, preservando a parede refratária da panela e garantindo boas propriedades dessulfurantes para a escória;

• A partir da correlação entre atividade da alumina das escórias selecionadas e a capacidade de sulfeto, averiguou-se o efeito da atividade da alumina na capacidade de sulfeto de escórias saturadas em CaO. Mesmo com essa condição mantida, concluiu-se que o aumento atividade da alumina é prejudicial para a capacidade de sulfeto das escórias;

• O ajuste do modelo foi feito priorizando descrever a evolução da concentração enxofre no aço durante o tratamento, comparando com as análises químicas. Foi possível obter uma boa descrição para o enxofre no aço com o ajuste do coeficiente volumétrico de transporte de massa "Ak" observando o comportamento da vazão de gás durante o tratamento;

• Observou-se uma boa correlação entre o coeficiente volumétrico de transporte de massa "Ak" em função da vazão de gás através de uma regressão linear ($R^2 = 0,94$). Uma equação foi proposta para calcular o coeficiente de transporte de massa "k" em função da vazão de gás, uma vez que a área interfacial "A" é mantida constante;

• Os coeficientes de transporte de massa calculados através da regressão linear foram aplicados para quatro corridas e resultaram em uma boa correspondência com as medições

realizadas. A correspondência para alumínio, oxigênio, carbono e manganês foi razoável. Algumas discrepâncias podem ser observadas devido a eventos que tornam a medição de vazão de gás injetado imprecisa, como utilização do by-pass e lança de emergência;

 Considerando as corridas acompanhadas, apenas duas apresentavam escória saturada em CaO. Avaliou-se a quantidade necessária deste óxido a ser adicionada para que a saturação fosse atingida. Foi observado que a saturação ocorre com basicidades ternárias entre 1,60 e 1,65 para estas escórias;

• Foram escolhidas quatro corridas para observar o resultado do modelo com as adições extras de CaO, mantendo todos os outros parâmetros inalterados. Foi observado uma melhora no Cs, Ls e viscosidade da escória. Além disto, todas estas corridas apresentaram redução na concentração de enxofre no aço ao final do tratamento;

• Dentre as quatro corridas escolhidas, especialmente para o enxofre final no aço, observou-se uma redução maior para a corrida 2132928, que possui a escória original com a menor atividade do CaO. Esta redução pode ser explicada pelo aumento da força motriz termodinâmica de dessulfuração, uma vez que houve uma grande redução no enxofre de equilíbrio;

• Para as corridas cuja escória original tem maior atividade do CaO, a redução na concentração final de enxofre no aço foi menor, pois o aumento da força motriz termodinâmica de dessulfuração não foi tão expressivo, se comparado com a corrida 2132928. Desta forma, é recomendado um aumento controlado da energia de agitação destas corridas para que a cinética do processo seja favorecida evitando a exposição exagerada do aço à atmosfera.

9. REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

ABRAHAM, K. P.; RICHARDSON, F. D. Sulphide capacities of silicate melts, Part II. Journal of Iron and Steel Institute, v. 196, p. 313–317, 1960.

ALLERTZ, C.; SICHEN, D. Sulfide Capacity in Ladle Slag at Steelmaking Temperatures. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 6, p. 2609–2615, dez. 2015.

ALLIBERT, M.; VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (EDS.). Slag atlas. 2. ed., repr. 2012 ed. Düsseldorf: Verl. Stahleisen, 2012.

ANDERSSON, M. A. T.; JONSSON, L. T. I.; JÖNSSON, P. G. A Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace. **ISIJ International**, v. 40, n. 11, p. 1080–1088, 2000.

ANDERSSON, M. A. T.; JÖNSSON, P. G.; HALLBERG, M. Optimisation of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 27, n. 4, p. 286–293, ago. 2000.

API. Line Pipe, API SPECIFICATION 5L FORTY-SIXTTH EDITION, APRIL 2018. Washington, DC: American Petroleum Institute, abr. 2018.

ASAI, S.; KAWACHI, M.; MUCHI, I. SCANINJECT III, 3rd Int. Conf. on Refining pn Iron and Steel by Powder Injection. Sweden: 1983.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189–228, jun. 2002.

BALLANTYNE, A. S. Heat flow in consumable electrode remelted ingots. Vancouver: University of British Columbia, 1978.

BAN-YA, S. Preface. ISIJ International, v. 33, n. 1, p. 1–1, 1993.

BAN-YA S. et al. Refining of High Quality Steels Using CaO–Al2O3–MgO Flux in the Combination Processes of EAF–LF–RH. **Tetsu-to-Hagane**, v. 96, n. 8, p. 524–529, 2010.

CAMERON, J.; GIBBONS, T. B.; TAYLOR, J. The estimation of sulfide capacities of slags. **Journal of Iron and Steel Institute**, v. 204, p. 1223, 1966.

CAO, Q. et al. Numerical Investigation of Desulfurization Kinetics in Gas-Stirred Ladles by a Quick Modeling Analysis Approach. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 49, n. 3, p. 988–1002, jun. 2018.

CARTER, P. T.; MACFARLANE, T. G. The Determination of Sulfide Capacity of Iron-Silicon Alloys. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 185, p. 54–62, 1957.

CHEN, Y. C. et al. A mathematical model for the dynamic desulfurization process of ultralow-sulfur steel in the LF refining process. **Metallurgical Research & Technology**, v. 111, n. 1, p. 37–43, 2014. CONEJO, A. N. et al. Kinetic Model of Steel Refining in a Ladle Furnace. Steel Research International, v. 78, n. 2, p. 141–150, fev. 2007.

COSTA E SILVA, A. L. V. **Refino dos Aços: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Editora Blucher, 2023.

COSTA E SILVA, A. L. V. D. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO EM ACIARIA ATRAVÉS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 3, n. 1, p. 45–52, 2006.

COSTA E SILVA, A. L. V. D. OBJETIVOS E ALGUMAS LIMITAÇÕES NA DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE FASES E SISTEMAS ATRAVÉS DO MÉTODO CALPHAD. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 3, p. 34–40, 2007.

DADFARNIA, M. et al. Micromechanics of Hydrogen Transport and Embrittlement in Pipeline Steels. Materials, Nondestructive Evaluation, and Pressure Vessels and Piping. Anais... Em: ASME 2006 INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS AND EXPOSITION. Chicago, Illinois, USA: ASMEDC, 1 jan. 2006. Disponível https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings/IMECE2006/4773X/741/322075

https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings/IMECE2006/47/3X7/41/322075
Acesso em: 2 ago. 2024

DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. Industrial & Engineering Chemistry, v. 43, n. 6, p. 1460–1467, jun. 1951.

DARKEN, L. S.; GURRY, R. W. Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill, 1953.

DENG, J.; OETERS, F. Mass transfer of sulfur from liquid iron into lime-saturated CaO-Al₂ O₃ -MgO-SiO₂ slags. **Steel Research**, v. 61, n. 10, p. 438–448, out. 1990.

DEO, B.; BOOM, R. Fundamentals of steelmaking metallurgy. New York London Toronto [etc.]: Prentice Hall, 1993.

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 24, p. 6448–6454, dez. 1971.

ENGH, T. A.; LINDSKOG, N. A Fluid Mechanical Model of Inclusion Removal. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 4, p. 49–58, 1975.

FARAL, M.; GAYE, H. Proc Second Intern Symposium Metall Slags and Fluxes. Em: Warrendale, Pa: TMS-AIME, 1984. p. 159–79.

FINCHAM, C. J. B.; RICHARDSON, F. D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 223, n. 1152, p. 40–62, 7 abr. 1954.

FRUEHAN, R. J.; AISE STEEL FOUNDATION (EDS.). The making, shaping, and treating of steel. 11th ed ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, 1998.

GEVECI, A.; KESKINKILIC, E.; TOPKAYA, Y. **Desulfurization in the ladle furnace using industrial slags**. Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 7: Industrial Practice. **Anais**...ago. 2006.

GHOSH, G. et al. Hydrogen induced cracking of pipeline and pressure vessel steels: A review. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 199, p. 609–618, ago. 2018.

GOULART, L. L. D. O. Aplicação do modelo "Effective Equilibrium Reaction Zone" (EERZ) ao refino secundário de aços para perfis leves. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2023.

GOULART, L. L. D. O.; CASTRO, J. A. D.; COSTA E SILVA, A. Development of a computational thermodynamics EERZ model for the improvement of hot rolled light steel profiles steel refining. **Calphad**, v. 81, p. 102550, jun. 2023.

GRAHAM, K. J.; IRONS, G. Toward integrated ladle metallurgy control. **Iron and Steel Technology**, v. 6, p. 164–173, jan. 2009.

HAYES, P. C. Process principles in minerals and materials production. Sherwood, Queensland: Hayes, 1993.

HENRY, W. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, n. 93, p. 29–274, 1803.

HERASYMENKO, P. Electrochemical theory of slag-metal equilibria. **Trans. Faraday Soc.**, v. 34, n. 0, p. 1245–1254, 1938.

HIGBIE, R. The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. 1935.

HILLERT, M. et al. A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 1, p. 261–266, jan. 1985.

HILLERT, M. The compound energy formalism. Journal of Alloys and Compounds, v. 320, n. 2, p. 161–176, maio 2001.

HILLERT, M.; STAFFANSSON, L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. Acta Chemica Scandinavica, p. 3618–3626, 1970.

HINO, M.; KITAGAWA, S.; BAN-YA, S. Sulphide Capacities of CaO-Al2O3-MgO and CaO-Al2O3-SiO2 Slags. **ISIJ International**, v. 33, n. 1, p. 36–42, 1993.

HSIEH, Y. et al. Effect of Recirculating Flow Rate of Molten Steel in Refining Processes. **Tetsu-to-Hagane**, v. 69, n. 6, p. 596–603, 1983.

JONSSON, L.; SICHEN, D.; JÖNSSON, P. A New Approach to Model Sulphur Refining in a Gas-stirred Ladle. A Coupled CFD and Thermodynamic Model. **ISIJ International**, v. 38, n. 3, p. 260–267, 1998.

KALYANRAM, M. R.; BELL, H. B. The measurement of sulfide capacities of slags. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 60, p. 135, 1961.

KALYANRAM, M. R.; MACFARLANE, T. B.; BELL, H. B. The activities of calcium oxide in slags in the systems CaO-MgO-SiO2, CaO-Al2O3-SiO2 a CaO-MgO-Al2O3-SiO2 a 1500 °C. Journal of Iron and Steel Institute, v. 195, p. 58, 1960.

KANG, Y.-B. Progress of Thermodynamic Modeling for Sulfide Dissolution in Molten Oxide Slags: Sulfide Capacity and Phase Diagram. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 52, n. 5, p. 2859–2882, out. 2021.

KAUFMAN, L. The lattice stability of metals—I. Titanium and zirconium. Acta Metallurgica, v. 7, n. 8, p. 575–587, ago. 1959.

KAWAI, Y.; MORI, K.; SAN-NOMIYA, Y. Fundamental study on the rate of desulphurization of pig iron by solid lime. **Tetsu-to-Hagané**, v. 61, n. 1, p. 29–35, 1975.

KESKINKILIC, E.; GEVECI, A.; TOPKAYA, Y. A. Desulphurization Characteristics of Ladle Furnace Slags of a Low Sulphur Steel. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 46, n. 4, p. 391–396, dez. 2007.

KIM, S.-H.; FRUEHAN, R. J. Physical modeling of liquid/liquid mass transfer in gas stirred ladles. **Metallurgical Transactions B**, v. 18, n. 2, p. 381–390, jun. 1987.

KRISHNAPISHARODY, K.; IRONS, G. A. Modeling of slag eye formation over a metal bath due to gas bubbling. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 5, p. 763–772, out. 2006.

LANGE, K. W. Thermodynamic and kinetic aspects of secondary steelmaking processes. International Materials Reviews, v. 33, n. 1, p. 53–89, jan. 1988.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. Industrial & Engineering Chemistry, v. 16, n. 12, p. 1215–1220, dez. 1924.

LOU, W.; ZHU, M. Numerical Simulation of Desulfurization Behavior in Gas-Stirred Systems Based on Computation Fluid Dynamics–Simultaneous Reaction Model (CFD–SRM) Coupled Model. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 5, p. 1706–1722, out. 2014.

MACIEJEWSKI, J. The Effects of Sulfide Inclusions on Mechanical Properties and Failures of Steel Components. Journal of Failure Analysis and Prevention, v. 15, n. 2, p. 169–178, abr. 2015.

MATSUMOTO, H.; KIMURA, S.; MIMURA, T. Influence of slag composition and stirring energy on desulphurization in gas-stirred ladles. Proceedings of 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking SCANMET III. Anais...Sweden: jan. 2008.

MAZUMDAR, D.; GUTHRIE, R. I. L. The Physical and Mathematical Modelling of Gas Stirred Ladle Systems. **ISIJ International**, v. 35, n. 1, p. 1–20, 1995.

NAKAI, Y. et al. Development of Steels Resistant to Hydrogen Induced Cracking in Wet Hydrogen Sulfide Environment. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 19, n. 7, p. 401–410, 15 jul. 1979.

NAKAMURA, T.; UEDA, Y.; TOGURI, J. M. A New Development of the Optical Basicity. Journal of the Japan Institute of Metals, v. 50, n. 5, p. 456–461, 1986.

NAKANISHI, K.; FUJII, T.; SZEKELY, J. Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel processing operations. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 3, p. 193–197, 1975.

NZOTTA, M. M.; SICHEN, D.; SEETHARAMAN, S. A study of the sulfide capacities of iron-oxide containing slags. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 30, n. 5, p. 909–920, out. 1999.

OETERS, F. Kinetic treatment of chemical reactions in emulsion metallurgy. **Steel Research**, v. 56, n. 2, p. 69–74, fev. 1985.

OETERS, F.; XIE, H. A contribution to the theoretical description of metal-slag reaction kinetics. **Steel Research**, v. 66, n. 10, p. 409–415, out. 1995.

OHTA, H.; SUITO, H. Activities of SiO2 and Al2O3 and activity coefficients of FetO and MnO in CaO-SiO2-Al2O3-MgO slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 29, n. 1, p. 119–129, fev. 1998.

OHTA, M.; KUBO, T.; MORITA, K. Effects of CaF₂, MgO and SiO₂ Addition on Sulfide Capacities of the CaO-Al₂O₃ Slag. **Tetsu-to-Hagane**, v. 89, n. 7, p. 742–749, 2003.

OZTURK, B.; TURKDOGAN, E. T. Equilibrium S distribution between molten calcium aluminate and steel. Metal Science, v. 18, n. 6, p. 299–305, jun. 1984.

PETER, J. et al. Experimental Study of Kinetic Processes during the Steel Treatment at two LMFs. AISTECH-CONFERENCE PROCEEDINGS-. Anais...ASSOCIATION FOR IRON & STEEL TECHNOLOGY, 2005.

POIRIER, D. R.; GEIGER, G. H. Transport Phenomena in Materials Processing. Cham: Springer International Publishing, 2016.

POST, C. B.; SCHOFFSTALL, D. G. Slag materials and action in basic arc furnaces. **JOM**, v. 2, n. 11, p. 1313–1315, nov. 1950.

POURAZIZI, R.; MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A. Investigation of different failure modes in oil and natural gas pipeline steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 109, p. 104400, jan. 2020.

REIFFERSCHEID, M.; PLUSCHKELL, W. Development of a numerical model simulating the desulphurisation of liquid steel. **Steel Research**, v. 65, n. 8, p. 309–314, ago. 1994.

RIBOUD, P.; VASSE, R. Désulfuration de l'acier en poche : synthèse des résultats théoriques et industriels. **Revue de Métallurgie**, v. 82, n. 11, p. 801–810, nov. 1985.

RICHARDSON, F. D. Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. London: Academic Press, 1974. v. 2

ROBERTSON, D. G. C.; DEO, B.; OHGUCHI, S. Multicomponent mixed-transport-control theory for kinetics of coupled slag/metal and slag/metal/gas reactions: application to desulphurization of molten iron. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 11, p. 41–55, 1984.

ROCCA, R.; GRANT, N. J.; CHIPMAN, J. Distribution of Sulphur Between Liquid Iron and Slags of Low Iron-Oxide Concentrations. **JOM**, v. 3, n. 4, p. 319–326, abr. 1951.

ROY, D.; PISTORIUS, P. C.; FRUEHAN, R. J. Effect of Silicon on the Desulfurization of Al-Killed Steels: Part I. Mathematical Model. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 5, p. 1086–1094, out. 2013a.

ROY, D.; PISTORIUS, P. C.; FRUEHAN, R. J. Effect of Silicon on the Desulfurization of Al-Killed Steels: Part II. Experimental Results and Plant Trials. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 5, p. 1095–1104, out. 2013b.

RUSSO, A. A. et al. Mechanism for Carbon Transfer from Magnesia-Graphite Ladle Refractories to Ultralow-Carbon Steel. **Iron Steel Technol**, 2016.

SAMARIS, S. Kinetics of Burn-up of Manganese, Silicon and Sulfur from Melted Iron. Journal of Physical Chemistry USSR, v. 22, p. 565, 1948.

SANO, N. (ED.). Advanced physical chemistry for process metallurgy. San Diego, Calif: Academic Press, 1997.

SCHRAMA, F.; HATTUM, G. V.; BERG, B. V. D. THE LEADING HOT METAL DESULFURIZATION METHODS: A COMPARISON BETWEEN KR, MMI AND CO-INJECTION. Anais do Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos. Anais... Em: 46° SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL. Rio de Janeiro: Editora Blucher, set. 2017. Disponível em: http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/the-leading-hot-metal-desulfurization-methods-a-comparison-between-kr-mmi-and-co-injection. Acesso em: 25 abr. 2023

SCHRAMA, F. N. H. et al. Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 44, n. 5, p. 333–343, 28 maio 2017.

SCHÜRMANN, E. et al. Untersuchungen zur Bestimmung der Sulfidkapazität von Eisen-Silizium-Schmelzen. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 50, p. 139–146, 1979.

SHOWMAN, R.; LOWE, K. Controlling Carbon Pickup in Steel Castings (10-005). Transactions of the American Foundrymen's Society, v. 118, p. 385, 2010.

SIEVERTS, A. The absorption of gases by metals. Zeitschrift für Metallkunde, n. 21, p. 37–46, 1929.

SIEVERTS, A. Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, n. 183A, p. 19–37, 1939.

SIGWORTH, G. K.; ELLIOTT, J. F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. **Metal Science**, v. 8, n. 1, p. 298–310, jan. 1974.

SILVA, V. L. F. DA et al. Evaluating slag-metal deoxidation equilibrium in secondary steelmaking. Journal of Materials Research and Technology, v. 8, n. 4, p. 3453–3458, jul. 2019.

SILVA, V. L. F. DA; SILVA, A. C. S. DA; COSTA E SILVA, A. L. V. **ESTUDO DA CINÉTICA DA DESSULFURAÇÃO DO AÇO EM FORNO PANELA**. ABM Proceedings. **Anais**... Em: 49° SEMINÁRIO DE ACIARIA, FUNDIÇÃO E METALURGIA DE NÃO-FERROSOS. São Paulo: Editora Blucher, out. 2018. Disponível em: <http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/estudo-da-cintica-da-dessulfurao-do-ao-em-fornopanela>. Acesso em: 27 ago. 2022

SMITH, W. F.; SMITH, W. F. Structure and properties of engineering alloys. 2. ed ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1993.

SOSINSKY, ND. J.; SOMMERVILLE, I. D. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17, n. 2, p. 331–337, jun. 1986a.

SOSINSKY, ND. J.; SOMMERVILLE, I. D. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17, n. 2, p. 331–337, jun. 1986b.

STEINMETZ, E.; LINDENBERG, H.-U. Morphologie der Einschlüsse bei der Desoxidation mit Aluminium. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 47, n. 4, p. 199–204, 1976.

SUNDMAN, B. Modification of the two-sublattice model for liquids. **Calphad**, v. 15, n. 2, p. 109–119, abr. 1991.

SZEKELY, J.; THEMELIS, N. J. Rate phenomena in process metallurgy. New York: Wiley-Interscience, 1971.

TAKAHASHI, D. et al. Deep steel desulphurisation technology in ladle furnace at KSC. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 30, n. 2, p. 116–119, abr. 2003.

TAKAHASHI, K. et al. Influence of Solid CaO and Liquid Slag on Hot Metal Desulfurization. **ISIJ International**, v. 52, n. 1, p. 10–17, 2012.

TCSAB. SLAG3 - IRSID database. Stockholm, Sweden

TCSAB. TCOX11 Oxide Database. Solna, Sweden

TCSAB. Thermo-Calc Documentation Set: Thermo-Calc version 2023b. Solna, Sweden.

TOLEDO, P. V. V. et al. **ESCÓRIAS COM ALTA ALUMINA PARA DESSULFURAÇÃO - UMA AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA**. ABM Proceedings. **Anais...** Em: 52° SEMINÁRIO DE ACIARIA, FUNDIÇÃO E METALURGIA DE NÃO-FERROSOS. São Paulo: Editora Blucher, ago. 2023. Disponível em: <http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/escrias-com-alta-alumina-para-dessulfurao-umaavaliao-termodinmica>. Acesso em: 8 ago. 2024 TROMEL, G. et al. The influence of magnesium oxide on equilibrium in the system MgO-CaO-FeO-SiO₂ and on sulphur partition at 1600 °C. Arch Eisenhuttenwesen, v. 40, n. 12, p. 969–978, 1969.

TSAO, T.; KATAYAMA, H. G. Sulphur Distribution between Liquid Iron and CaO-MgO-Al2O3-SiO2 Slags Used for Ladle Refining. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 26, n. 8, p. 717–723, 1986.

TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of steelmaking. 1. ed. London: Institute of Materials, 1996.

UEDA, M. et al. Effect of Pore Distribution in Lime on Desulfurization Mechanism of Hot Metal by Solid Lime. **Tetsu-to-Hagané**, v. 75, n. 1, p. 58–65, 1989.

VAN ENDE, M.-A.; JUNG, I.-H. A Kinetic Ladle Furnace Process Simulation Model: Effective Equilibrium Reaction Zone Model Using FactSage Macro Processing. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 1, p. 28–36, fev. 2017.

VENKATRADI, A. S.; BELL, H. B. Sulfur partitioning between slag and metal in the iron blast furnace. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 207, p. 1110–1113, 1969.

WAGNER, C. Thermodynamics of Alloys. Cambridge: Addison-Wesley Publishing Company, 1952.

WAGNER, C. The concept of the basicity of slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 6, n. 3, p. 405–409, set. 1975.

XIN, Z.-C. et al. Mathematical modelling and plant trial on slagging regime in a ladle furnace for high-efficiency desulphurization. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 48, n. 9, p. 1123–1132, 21 out. 2021.

YIN-DONG, Y. et al. Inclusion Characterization in High Strength Low Alloy Steel for Pipeline Application. maio 2011.

YOSHIDA, F.; AKITA, K. Performance of gas bubble columns: Volumetric liquid-phase mass transfer coefficient and gas holdup. **AIChE Journal**, v. 11, n. 1, p. 9–13, jan. 1965.

YOUNG, R. W. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag-metal partitions: final report. Brussels: Commission of the European Communities, 1991.

YU, H. et al. Desulfurization ability of refining slag with medium basicity. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 21, n. 12, p. 1160–1166, dez. 2014.

YU, H. et al. Effect of Al ₂ O ₃ content on metallurgical characteristics of refining slag. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 43, n. 8, p. 607–615, 13 set. 2016.

YUASA, G. et al. Refining practice and application of the ladle furnace (LF) process in Japan. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 24, n. 5, p. 412–418, 1984.

ZHANG, J. Y. Metallurgical Physical Chemistry (in chinese). Beijing: The Metallurgical Industry Press, 2009.

ZHANG, L.; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. **ISIJ International**, v. 43, n. 3, p. 271–291, 2003.

ZHANG, T. et al. Research on the variation of the inclusion and sulfur content in Pipeline steel. **Metallurgical Research & Technology**, v. 118, n. 2, p. 214, 2021.

ZHENG, S. et al. Flow Characteristics and Inclusion Removal in a Ten-strand Continuous Casting Tundish: Physical Modelling and Industrial Trials. Journal of Iron and Steel Research International, v. 23, n. 2, p. 92–97, fev. 2016.

10. APÊNDICE

10.1. CÁLCULO DAS FASES EM EQUILÍBIO NA ESCÓRIA

Para o cálculo das fases em equilíbrio na escória, utilizou-se o "Property Model" do Thermo-Calc, bem como as composições química destas fases. Para o cálculo, utiliza-se a composição química e a temperatura das escórias. A composição química das escórias deve ser informada em óxidos. Este módulo possui um modo de cálculo denominado "batch". Neste modo é possível importar as composições das escórias que serão usadas o cálculo através de uma planilha do Microsoft Excel. Esta opção é especialmente útil quando se deseja realizar o cálculo de equilíbrio de diversas escórias de uma só vez, eliminando a necessidade de definir a composição química e temperatura de uma escória por vez. A tabela 41 mostra o modelo de tabela utilizado para importar as composições químicas e temperaturas de algumas escórias para cálculo de equilíbrio.

Tabela 41 - Modelo da tabela utilizada para importar as composições químicas e temperaturas
de algumas escórias para cálculo das fases em equilíbrio.

Exp corrida	0	Ca	Si	Mn	Mg	Al	Fe	Temperature	Composition unit	Temperature unit
2119756	Bal	33.85	6.26	0.13	6.09	15.00	0.49	1556	mass_pct	С
2120066	Bal	34.48	4.03	0.33	5.95	16.98	0.60	1575	mass_pct	С
1119523	Bal	35.48	5.69	0.14	6.02	14.45	0.56	1563	mass_pct	С
1119563	Bal	40.77	4.89	0.11	5.41	12.12	0.38	1570	mass_pct	С
1119564	Bal	34.21	7.50	1.85	5.69	12.11	1.09	1566	mass_pct	С
1119566	Bal	34.32	6.06	0.48	7.70	13.13	0.65	1578	mass_pct	С
1119567	Bal	36.08	4.87	0.22	6.05	14.89	0.49	1580	mass_pct	С
1119569	Bal	35.76	4.98	0.15	6.70	14.50	0.47	1579	mass_pct	С
1119570	Bal	37.25	5.04	0.18	6.74	13.28	0.47	1577	mass_pct	С

Observa-se que, uma vez inserida a composição dos elementos metálicos, a concentração de oxigênio é calculada pela diferença para 100% na coluna "Bal". Composição química e temperatura precisam ter suas unidades especificadas. Neste caso, percentual em massas e graus Celsius, respectivamente. O prefixo "Exp" na primeira coluna da tabela denota que os dados daquela coluna não devem ser considerados para cálculo. A coluna foi utilizada para identificar a corrida correspondente a cada escória. O gerador de tabelas, mostrado na figura 81, é configurado para apresentar o resultado, em fração em massa, de cada uma das fases que podem ser formadas, considerando o sistema e temperatura das escórias.

Amount of phase \checkmark	Per mass in gram \checkmark	IONIC_LIQ ~	Gram 🗸
Amount of phase \checkmark Amount of phase \checkmark	Per mass in gram	IONIC_LIQ ~	Gram 🗸
Amount of phase <	Per mass in gram		
		IONIC_LIQ#2 ~	Gram ~
Amount of phase 🗸	Per mass in gram \sim	HALITE ~	Gram ~
Amount of phase \vee	Per mass in gram $~~$	HALITE#2 ~	Gram ~
Amount of phase \checkmark	Per mass in gram \sim	HATRURITE	Gram ~
Amount of phase \checkmark	Per mass in gram 🗸 🗸	GAS ~	Gram ~
	Amount of phase	Amount of phase	Amount of phase Per mass in gram HALILEZ Amount of phase Per mass in gram HALILEZ HATRURITE Amount of phase Per mass in gram GAS

Figura 81 - Configuração do gerador de tabelas para exibir fração em massa das fases formadas em equilíbrio nas escórias.

10.2. ATIVIDADE DOS ÓXIDOS E CAPACIDADE DE SULFETO

Para este cálculo utilizou-se o módulo "Process Metallurgy" na opção "equilibrium". Neste módulo, a composição química da escória pode ser inserida diretamente em componentes. A partir do peso de escória inserido, é feito um balanço de massa pelo programa, calculando a quantidade de cada elemento no sistema. A análise química das escórias realizadas na Gerdau Ouro Branco não contém a concentração de CaF₂. Através de um levantamento de dados históricos realizado pela usina, considerou-se 3% de CaF₂ nas escórias.

As escórias foram inseridas no calculador de equilíbrio utilizando o "absolut amount". Com isso, é possível inserir a composição química da escória original (já normalizada para 100%) juntamente com 3% CaF₂. O programa faz a renormalização da escória a partir da composição inserida, para que a soma seja 100% novamente. A figura 82 mostra a configuração do calculador de equilíbrio para uma escória. Observa-se que, a primeira coluna com as composições soma 103,92%. A coluna destacada em vermelho apresenta a renormalização feita pelo programa, com a composição somando 100% considerando 3% CaF₂.

Equilibr Constitute	ium 🔿	Process simulati	on			
Database:	1	COX11 ~				
Thermal co	ontrol:	sothermal ~				
Temperatu	re: (elsius 🗸	1580			
Pressure:	P	ascal 🗸	100000.0			
Material:	Slag	~	User-define	d v		
Amount	Gram	~	103.092			
nput type:	Absol	ute amount 🗸	Componen	Component V Nermaliza to total of 100% V Save Material		
пристуре.	$\oplus \Theta$	CaO	50.56	49.043572;		
	$\oplus \Theta$	SiO2	10.44	10.126876		
	$\oplus \Theta$	Mn0 >	0.28	0.2716020		
	$\oplus \Theta$	Mg0 v	10.05	9.74857408		
	$\oplus \Theta$	AI2O3 ~	28.18	27.334807		
	$\oplus \Theta$	FeO 🗸	0.49	0.47530361		
	$\oplus \Theta$	CaF2 ~	3.092	2.9992627		
	Total:		103.092	100.0		
alculation	Туре					
Sinal	e	One Axis	O Grid	O Uncertainty		
0				0		

Figura 82 - Calculador de equilíbrio do "Process Metallurgy" para cálculo das atividades dos óxidos em uma escória.

Para a capacidade de sulfeto das escórias, utilizou-se 1 tonelada de escória (considerando a composição normalizada para 3% CaF₂) em equilíbrio com 1 kg de SO₂ puro. A figura 83 mostra a configuração do calculador de equilíbrio para o cálculo da capacidade de sulfeto.

				E	4 3% CaF2	
onditions On	ions					
netics	lions					
Equilibrium	Process	simulation				
Conditions						
Database:	TCOX11 V					
Thermal control:	l: Isothermal V Celsius V 1580.0					
Temperature:						
Pressure:	Pascal	~ 10000	0.0			
Θ						
Aaterial:	Slag	~	User-defined	~		
mount:	Tonne	2 ~	1			
nput type:	Mass	percent 🗸	Component	~	Major component V Save Material	
Major component:	$\oplus \Theta$	CaO ~	49.07			
	$\oplus \Theta$	SiO2 ~	10.12			
	$\oplus \Theta$	Mn0 ~	0.27			
	$\oplus \Theta$	Mg0 ~	9.74			
	$\oplus \Theta$	AI2O3 ~	27.33			
	$\oplus \Theta$	Fe0 ~	0.47			
	$\oplus \Theta$	CaF2 ~	3			
	Total:		100.0			
90						
Aaterial:	Gas	5	User-defined	~		
mount:	Kilogr	am N	1.0	^ Hide Co	omposition	
nput type:	ype: Volume percent ~		Gas component	✓ Major compo	onent V Save Material	
Aajor component:	$\oplus \ominus$	SO2 ~ 1	00.0			
	Total:	1	100.0			
alculation Type						
Single	One	a Axis 🕓 Grid	Uncert	ainty		

Figura 83 - Calculador de equilíbrio do "Process Metallurgy" para cálculo da capacidade de sulfeto de uma escória.

Para avaliar o efeito da atividade da alumina em escórias saturadas em CaO, foram utilizadas 25 escórias do sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Para essas escórias, foi considerado uma concentração fixa de 8% de MgO. As concentrações dos demais óxidos variaram mantendo a condição de saturação em CaO. A tabela 42 e figura 84 mostram a sequência de composições químicas de algumas escórias sobre a linha de saturação em CaO no diagrama ternário, considerando 8% MgO.

Legenda	%Al ₂ O ₃	Ativ. Al_2O_3 (x10 ³)
	21	2,47
	24	2,70
	26	3,04
	30	3,39
	33	3,76
	36	4,20
	39	4,64

Tabela 42 - Evolução da concentração e atividade da alumina nas escórias saturadas em CaO.



Figura 84 - Sequência de composições usadas para avaliar o efeito da alumina no Cs, mantendo a saturação da escória em CaO. Representação no diagrama adaptado de (TROMEL et al., 1969)
10.3. MODELAMENTO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

O modelamento do processo de dessulfuração foi feito através do módulo "Process Metallurgy" utilizando a opção "Process Simulation". Os insumos que são adicionados no aço e na escória são diferenciados pela zona da adição "steel" ou "slag", respectivamente. Todos foram considerados com temperatura ambiente (25 °C), como mostrado pela figura 85.

-							Process Metallurgy Calculator 1	
Materials	Drocers s	chedule		<u></u>	Edit Process Mode			
	FIOCESSIS	cileadie						
Material:	Steel	√ User	-defined	~	with temperature:	1557.0		
Added to:	Zone	~	Steel	~			✓ Show composition	
A A								
Material:	Steel		-defined	~	with temperature:	25.0		
Added to:	Zone	~	Steel	~	martemperature	2510	✓ Show composition	
~ ~								
+ -	Steel		defined		with temperature	25.0		
Added to:	Zone	v Ose	Steel	~	with temperature.	23.0	Show composition	
	Lonc		oreer				· Show composition	
⊕ ⊖ —								
Material:	Steel	✓ User	Steel		with temperature:	25.0	A Chau comparition	
Added to:	Zone	Ŷ	Steel	*			• Snow composition	
€⊖—		1						
Material:	Slag	User	-defined	<u> </u>	with temperature:	1557.0		
Added to:	Zone	~	Slag	~			Show composition	
$\oplus \Theta$								
Material:	Slag	✓ User	-defined	~	with temperature:	25.0		
Added to:	Zone	~	Slag	~			Show composition	
$\oplus \Theta$								
Material:	Slag	✓ User	-defined	~	with temperature:	25.0		
Added to:	Zone	~	Slag	~			Show composition	
$\oplus \Theta$ —								
Material:	Gas	 ✓ User 	-defined	~	with temperature:	25.0		
Added to:	Zone	~	Steel	\sim			✓ Show composition	

Figura 85 - Materiais utilizados para o modelamento do processo de dessulfuração.

No momento inicial da corrida (t = 0 min) são adicionados ao sistema: aço, escória, o pick-up de oxigênio atmosférico e os coeficientes de transporte de massa para as duas fases. As demais ações operacionais são adicionadas de acordo com o tempo de tratamento em que acontecem. A figura 86 mostra a cronologia da corrida 2132926 no modelo (ver tabela 27 do item 5.4.1)



Figura 86 – Configuração da cronologia da corrida 2132926 no Thermo-Calc.