

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

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

Estudo de estabilização de enxofre na fabricação do aço SAE 1070 Modificado

HENRIQUE LOSS LIZE

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2016

Henrique Loss Lize
Engenheiro Metalúrgico

Estudo de estabilização de enxofre na fabricação do Aço SAE 1070 Modificado

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre de Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela

Porto Alegre

2016

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia – área de concentração Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós Graduação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Magda Beatriz Galant François – ULBRA - RS

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt – UFRGS – RS

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – UFRGS – RS

Dedico à minha família e amigos sempre presentes

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antônio Cezar Faria Vilela pelo estímulo, confiança e orientação.

Ao professor Dr. Wagner Viana Bielefeldt pela persistência e pelas discussões realizadas.

A Gerdau Charqueadas pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional.

A equipe da Aciaria de Charqueadas, pelo apoio na execução dos experimentos, discussões e obtenções dos resultados.

A minha família e amigos pelo constante incentivo.

A todos que colaboraram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

O controle de enxofre na produção de aços é amplamente estudado por pesquisadores, sendo a maioria baseado nos estudos sobre basicidade ótica realizada nos anos 70. O presente trabalho foca no controle do enxofre do aço SAE 1070 modificado, comparando dados medidos de aço e escória de uma planta siderúrgica com modelos termodinâmicos teóricos de equilíbrio.

Composições químicas de aço e escória foram medidas ao longo do processo de produção do aço SAE 1070 modificado (0,060 – 0,070% S). A composição química da fase líquida foi obtida através do software FactSage®. Diferentes modelos de controle de enxofre fundamentados em basicidade ótica foram testadas a fim de validar o que melhor se ajustou aos resultados da planta. Com o modelo escolhido, uma rota alternativa de produção foi avaliada. A rota padrão é baseada apenas na adição de enxofre na metalurgia secundária, enquanto que a rota alternativa é baseada na adição de pó enxofre durante o vazamento e de fio na metalurgia secundária.

A partição de enxofre ao longo do processo apresentou importante variação dependendo do método de adição utilizado, afetando a estabilidade da composição química final do aço. O método baseado na adição de pó de enxofre antecipada apresentou uma variação menor na composição químico quanto comparado ao método baseado apenas na adição via fio.

ABSTRACT

Sulfur control on steel production is widely investigated for researchers, mainly based on optical basicity studies developed on 70's. The present work focus on sulfur control of modified SAE 1070 steel, comparing measured plant steel/slag composition data with theoretical sulfur thermodynamics equilibrium models.

Steel and slag total composition were measured on high sulfur SAE 1070 steel (0,060 – 0,070% S) production. The theoretical liquid slag composition was determinate with FactSage® software. Different based optical basicity sulfur control models were tested to check the better fitting with steel plant data. With best model fitted to steel plant, an alternative process rout was tested. The usual one is based on cored wired addition during secondary refining, while alternative is based on addition of sulfur powder during tapping and cored wire during secondary refining.

The sulfur distribution ratio along the process shows significant variation depending of addition method used, affecting final chemistry composition stabilization during steel production. The sulfur powder method shows a reduced variation of final chemical composition when compared with cored wire addition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rota de produção de aço na aciaria da Gerdau Aços Especiais Charqueadas.	17
Figura 2. Representação da despolimerização da rede de sílica com a dissolução de óxidos de metais.	22
Figura 3. Equações usuais utilizadas para cálculo de basicidade	23
Figura 4. Banda de absorção do $^1S_0 \rightarrow ^3P_{b_1}$ do Pb^{+2} em vidros de borato de sódio (10% Na_2O).....	25
Figura 5. Partição do enxofre em função da atividade henriana de oxigênio no aço.....	31
Figura 6. Variação entre Cs' e a Atividade do CaO em diferentes composições químicas da escória do ternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3$	31
Figura 7. Partição do enxofre em função da atividade henriana de oxigênio no aço.....	32
Figura 8. Efeito da agitação na taxa de desoxidação em diferentes processos de refino.....	35
Figura 9. Correlação de enxofre inicial e taxa de dessulfuração.....	36
Figura 10. Correlação de Cs e a basicidade ótica em $1500^\circ C$	37
Figura 11. Dependência de Cs com temperatura em diferentes basicidades óticas.	37
Figura 12. Efeito do TiO_2 na Cs em diferentes basicidades em $1500^\circ C$	39
Figura 13. Efeito do TiO_2 na Cs em diferentes basicidades em $1550^\circ C$	39
Figura 14. Efeito do MgO na Cs em diferentes basicidades em $1500^\circ C$	40
Figura 15. Comparação de diversos modelos de previsão de Cs e o Cs obtido experimentalmente.....	40
Figura 16. Efeito do MgO em diferentes modelos de previsão de Cs	41
Figura 17. Efeito do MnO em diferentes modelos de previsão de Cs	42
Figura 18. Comparação de diversos modelos de previsão de Cs e o Cs obtido experimentalmente.....	43
Figura 19. Comparação da capacidade de enxofre dos diferentes modelos para (a) Escórias $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$ em equilíbrio com metal líquido proposta por Yang; (b) Escórias $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$ com alta alumina em equilíbrio com gás proposta por Shankar; (c) Escórias $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$	45
Figura 20. Diagrama esquemático de uma rede neural. Diferentes camadas de variáveis multiplicadas por pesos diferentes fornecendo uma resposta na camada de saída.....	46
Figura 21. Comparação dos valores experimentais de $LogCs$ e diferentes modelos para escórias baseadas em $CaO-MgO-SiO_2$ em temperaturas de 1723 à $1873K$	47

Figura 22. Linhas de Cs na região líquida para uma escória de CaO-CaF ₂ -CaCl ₂ em 1273K	47
Figura 23. Tijolo de Enxofre.....	51
Figura 24. Fio (Tubo recheado) de enxofre.....	51
Figura 25. Esquema das amostragens e adições de enxofre na rota padrão.....	55
Figura 26. Esquema das amostragens e adições de enxofre na rota alternativa.....	55
Figura 27. Espectrômetro de emissão ótica ARL-4460.....	56
Figura 28. Determinador de carbono e enxofre LECO 444Ls.....	57
Figura 29. Espectrômetro de raios X PW 2600.....	57
Figura 30. Linha de raciocínio para obtenção de C's Teórico.....	58
Figura 31. Esquema geral da determinação de Ls teórico.....	62
Figura 32. Evolução do enxofre no aço – Rota padrão.....	65
Figura 33. Evolução do enxofre no aço – Rota alternativa.....	65
Figura 34. Comparação da evolução de enxofre em cada rota de produção.....	65
Figura 35. Evolução do enxofre na escória da rota padrão.....	67
Figura 36. Evolução do enxofre na escória da rota alternativa.....	68
Figura 37. Comparativo de evolução de enxofre na escória em ambas as rotas de produção	68
Figura 38. Evolução da temperatura média das corridas ao longo do processamento.....	69
Figura 39. Evolução da basicidade ótica na rota padrão.....	71
Figura 40. Evolução da basicidade ótica na rota alternativa.....	71
Figura 41. Relação entre logCs calculado e basicidade ótica na rota padrão em 1873K – Amostra 2.....	73
Figura 42. Relação entre logCs calculado e basicidade ótica na rota alternativa em 1873K – Amostra 3.....	73
Figura 43. Evolução do coeficiente de atividade do enxofre em cada rota de produção.....	74
Figura 44. Evolução da atividade do oxigênio em cada rota de produção.....	75
Figura 45. Comparação entre Ls Experimental e Ls Teórico para o modelo SS na amostra 2	75
Figura 46. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo Young na amostra 2	76
Figura 47. Comparação entre Ls industrial e Ls teórico para o modelo Shankar na amostra 2	76
Figura 48. Comparação entre Ls industrial e Ls teórico para o modelo Taniguchi na amostra 2	76

Figura 49. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo SS na rota alternativa – amostra 3.....	77
Figura 50. Comparação entre Ls industrial e Ls teórico para o modelo Young na rota alternativa – amostra 3.....	77
Figura 52. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo Shankar na rota alternativa – amostra 3	78
Figura 53. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo Taniguchi na rota alternativa – amostra 3	78
Figura 54. Evolução de Ls na rota padrão	79
Figura 55. Evolução de Ls na rota alternativa	80
Figura 56. Comparação entre Ls Industrial das rotas de processamento.....	81
Figura 57. Histograma do enxofre na composição química final do aço na rota padrão (a) e rota alternativa (b)	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixas de composição de aço-carbono AISI-SAE resulfurados, em % em massa.	19
Tabela 2. Escória típica de Forno elétrico à Arco (FEA).....	20
Tabela 3. Faixa usual dos principais elementos da escória de refino secundário.....	21
Tabela 4. Frequências $^1S_0 \rightarrow ^3P_{b_1}$, ν (cm^{-1}), do Ti^+ ou Pb^{2+}	26
Tabela 5. Tabela de óxidos e suas características físico-químicas.	27
Tabela 6. Coeficientes de interação com enxofre.....	34
Tabela 7. Especificação do aço SAE 1070 e SAE 1070 Modificado, % em massa	49
Tabela 8. Especificação dos escorificantes da fabricação do aço em estudo, % em massa.	50
Tabela 9. Composição química das principais ligas utilizadas no processo de fabricação, em % em massa.....	50
Tabela 10. Esquema básico da rota padrão de processo do aço SAE 1070 Mod.	53
Tabela 11. Esquema básico da rota alternativa de processo do aço SAE 1070 Mod.	54
Tabela 12. Massa Molar utilizada para cálculo de fração molar da escória	59
Tabela 13. Basicidade ótica utilizada para os principais compostos da escória.....	60
Tabela 14. Coeficientes de interação com enxofre utilizados para o cálculo de f_S	61
Tabela 15. Evolução da composição química média do aço na rota padrão.	64
Tabela 16. Evolução da composição química média do aço na rota alternativa.	64
Tabela 17. Evolução da composição química média da escória na rota padrão. Valores em % em massa.	66
Tabela 18. Evolução da composição química média da escória na rota alternativa. Valores em % em massa.....	67
Tabela 19. Composição química média da fase líquida da rota padrão.	70
Tabela 20. Composição química média da fase líquida da rota alternativa.	70
Tabela 21. Média de $\log C_s$ para cada modelo avaliado na rota padrão.	72
Tabela 22. Média de $\log C_s$ para cada modelo avaliado na rota alternativa.	72

LISTA DE SÍMBOLOS

Λ = Basicidade Ótica

ν_f = Freqüência de absorção máxima do íon sonda (Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+}) livre na fase gasosa.

$\nu_{O^{2-}}$ = Freqüência de absorção máxima do íon sonda (Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+}) com interação de CaO (óxido utilizado como referência)

Λ_{th} = Basicidade Ótica Teórica

X_n = Fração equivalente de oxigênio que o óxido n fornece ao sistema

Λ_n = Basicidade Ótica do óxido n

K_s = Constante de equilíbrio da reação entre enxofre do banho e enxofre gasoso

C_s ou C_s^{2-} = Capacidade de sulfeto entre enxofre do banho e enxofre gasoso

K_s' = Constante de equilíbrio da reação entre enxofre do banho e enxofre da escória

$C's$ = Capacidade de sulfeto entre enxofre do banho e enxofre da escória

f_S = Coeficiente de atividade do enxofre

hO = Atividade henriana do oxigênio dissolvido no aço

K_{Al} = Constante de equilíbrio da oxidação do alumínio

e_s^j = Ceficiente de interção do elemento no enxofre (s)

L_s = Partição do enxofre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1. FLUXO DE PRODUÇÃO DE AÇO NA ACIARIA DA GERDAU CHARQUEADAS.....	16
3.2. AÇOS ESPECIAIS PARA CONSTRUÇÃO MECÂNICA.....	17
3.3. EFEITO DO ENXOFRE NOS AÇOS.....	18
3.4. A ADIÇÃO DE ENXOFRE NO BANHO	19
3.5. ESCÓRIAS DO PROCESSO SIDERÚRGICO	19
3.5.1. Escória do Refino Primário	20
3.5.2. Escória da Metalurgia Secundária	20
3.5.3. Aspectos estruturais da escória	21
3.5.4. Basicidade das escórias	22
3.5.5. Basicidade Ótica das escórias	23
3.5.6. Capacidade de Sulfeto da Escória	28
3.6. ASPECTOS CINÉTICOS DA DESSULFURAÇÃO	34
3.7. MODELOS DE PREVISÃO DE CAPACIDADE DE SULFETO.....	36
3.7.1. Modelos fundamentados na basicidade ótica	36
3.7.2. Modelo KTH	43
3.7.3. Método IMCT	44
3.7.4. Modelo baseado em Redes Neurais	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	48
4.1.1. Forno Elétrico à Arco - FEA	48
4.1.2. Forno-Panela - FP	48
4.1.3. Desgaseificador à Vácuo - VD	48
4.1.4. Lingotamento Contínuo - LC	49
4.2. MATERIAIS UTILIZADOS.....	49
4.2.1. Aço SAE 1070 Modificado	49
4.2.2. Escória utilizada	49
4.2.3. Ligas utilizadas	50
4.2.3.1. A adição de enxofre	50

4.3.	MÉTODO	52
4.3.1.	Rotas de produção do aço SAE 1070 Mod.	52
4.3.1.1.	Rota Padrão	52
4.3.1.2.	Rota Alternativa	53
4.3.2.	Determinação da composição química do aço, escória e temperatura do banho	55
4.3.2.1.	Amostragem de escória, aço e temperatura durante processo	55
4.3.2.2.	Medições de temperatura.....	55
4.3.2.3.	Análises químicas realizadas	56
4.3.3.	Cálculo de Ls teórico	58
4.3.3.1.	Determinação de C's.....	58
4.3.3.2.	Determinação de fS.....	61
4.3.3.3.	Determinação de hO	61
4.3.4.	Validação de Ls teórico e Ls industrial	62
4.3.5.	Evolução de Ls durante processo	62
4.3.6.	Estabilização do enxofre na amostra 4	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.	RESULTADO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO	64
5.2.	EVOLUÇÃO DO ENXOFRE NO AÇO	64
5.3.	RESULTADO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA	66
5.3.1.	Evolução do enxofre na escória	67
5.4.	EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA.....	69
5.5.	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA FRAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA LÍQUIDA DA ESCÓRIA.....	70
5.6.	EVOLUÇÃO DA BASICIDADE ÓTICA	70
5.7.	CÁLCULO DE CS DOS MODELOS TESTADOS	71
5.8.	VALIDAÇÃO DE LS TEÓRICO AO Ls INDUSTRIAL	75
5.9.	Avaliação da estabilização do enxofre na composição química final	81
6.	CONCLUSÕES	83
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
	REFERÊNCIAS	85

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, muitas pesquisas vêm sendo realizadas para a redução dos níveis de enxofre no aço. A indústria automotiva e de petróleo requerem níveis específicos deste elemento em sua composição, e por esse motivo, controles cada vez mais precisos são necessários (SLOVIC, 2012).

O enxofre, de maneira geral, é prejudicial para a grande maioria das características dos aços. Além da redução de ductilidade, prejudica a soldabilidade e a qualidade superficial dos aços (VDEh, 1995). O principal benefício está relacionado com o aumento de usinabilidade (CHIAVERINI, 2012).

A adição de enxofre em aços resulfurados, ou seja, com faixas específicas desse elemento, é realizada usualmente via fio recheado com enxofre, enxofre em pó ou mesmo minérios que contenham enxofre (AMG, 2013).

Devido à dificuldade de controle deste elemento de liga em faixas relativamente reduzidas de composição química, dependendo de sua especificação, sua exatidão é limitada, podendo gerar sucateamentos e perdas de rendimento ao longo do processo siderúrgico.

Para o melhor controle de enxofre nos aços, diversos modelos termodinâmicos vêm sendo avaliados, sendo os mais usuais fundamentados na basicidade ótica e interatividade dos elementos da escória/aço (SHI, 2010).

Na maioria desses estudos, o objetivo é a dessulfuração, porém o foco do presente trabalho é na estabilização do enxofre de um aço resulfurado, utilizando-se de modelos de previsão termodinâmica fundamentado na basicidade ótica. O aço utilizado no estudo é um SAE 1070 modificado, apresentando especificação de enxofre 0,060 % a 0,070% em massa, produzido em escala industrial.

2. OBJETIVOS

A partir de operações realizadas em escala industrial, foram definidos os seguintes objetivos neste trabalho:

- Avaliar a evolução do enxofre no aço e escória em diferentes rotas de produção do Aço SAE 1070 Modificado
- Validar diferentes modelos de previsão da capacidade de sulfeto com os dados industriais de uma aciaria;
- Avaliar equilíbrio do enxofre entre escória e aço (partição do enxofre) em diferentes rotas de produção;
- Avaliar a estabilidade do enxofre na composição química final de aço em diferentes rotas de produção.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. FLUXO DE PRODUÇÃO DE AÇO NA ACIARIA DA GERDAU CHARQUEADAS

A unidade Gerdau Aços Especiais Charqueadas é uma indústria siderúrgica, fundada originalmente como estatal Aços Finos Piratini e com início de operação em 1973. Em 1992 a usina foi adquirida pela Gerdau, sendo a primeira unidade de aços especiais da empresa (BIELEFELDT, 2005).

Localizada no município de Charqueadas, RS, possui capacidade produtiva aproximada de 400 mil toneladas/ano.

Dentre as principais áreas produtivas, a aciaria é a responsável pela produção de tarugos e lingotes a partir de sucata ferrosa e ferro-gusa sólido.

O processo da aciaria inicia no Pátio de Sucata, onde é realizado o recebimento, estoque, processamento e abastecimento de sucata e gusa para a preparação do cestão. Durante a preparação do cestão, todos os insumos (gusa, sucata e cales) são adicionados ao cestão conforme o tipo de aço a ser produzido.

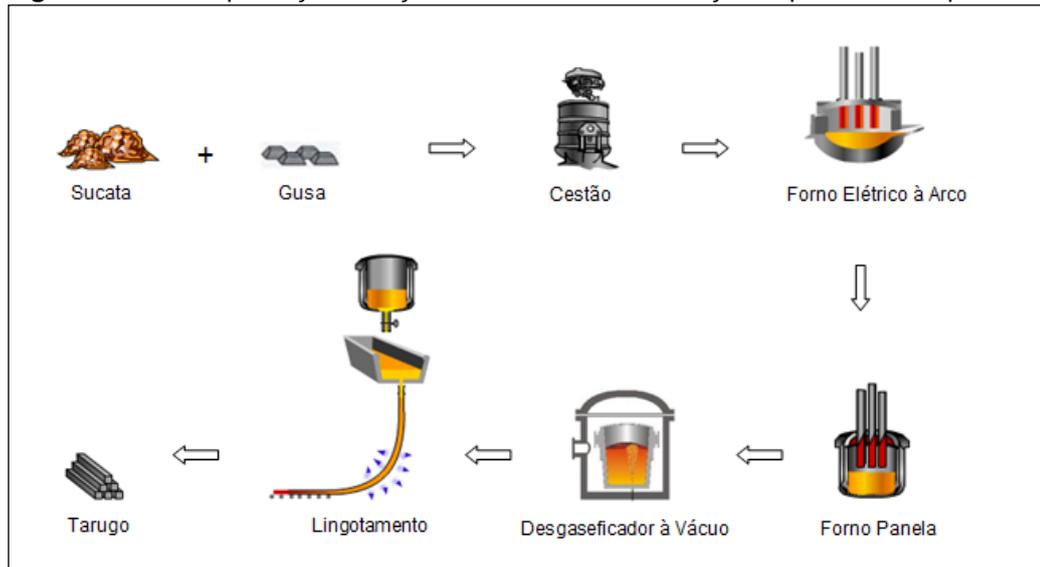
Todo material que estava acondicionado no cestão é descarregado no Forno Elétrico à Arco (FEA), onde é realizada a fusão, o refino oxidante (descarburação e desfosforação) e o aquecimento do aço líquido. Após essa etapa, o aço líquido é vazado juntamente com ligas e formadores de escória na Panela.

No Forno-Panela (FP) é realizado o refino redutor, ajuste/homogeneização da composição química do aço e escória e aquecimento do aço líquido para lingotamento.

Na estação de Desgaseificação à Vácuo (VD), é realizada a retirada dos gases presentes no aço (H_2 , N_2 , etc.), a adição de ligas em fios, o controle e a transformação das inclusões formadas (FERNANDES, 2005).

No lingotamento o aço é solidificado de duas formas: Lingotamento contínuo e lingotamento convencional, dependendo das especificações técnicas do aço produzido. O produto do lingotamento contínuo, o tarugo, é então enviado para laminação, enquanto que o do lingotamento convencional, o lingote, é enviado para forjaria (BIELEFELDT, 2005). O esquema básico da produção de tarugos na Gerdau Aços Especiais Charqueadas pode ser visualizado na Figura 1

Figura 1. Rota de produção de aço na aciaria da Gerdau Aços Especiais Charqueadas.



Fonte: adaptado de WWW.GERDAU.COM.BR (2013)

3.2. AÇOS ESPECIAIS PARA CONSTRUÇÃO MECÂNICA

Os aços especiais são aqueles que a sua aplicação final, método de fabricação, ou subsequentes processos requerem características não disponíveis em aços comuns encontrados no mercado.

Aços para aplicações típicas, incluindo diversos usos estruturais, requerem passar por diversas etapas de fabricações críticas, tais como forjamentos, tratamentos térmicos, e usinagens.

A qualidade superficial é uma característica muito importante que exige inspeções diferenciadas. A quantidade e profundidade de defeitos é altamente controlada devido à criticidade de aplicação dos aços produzidos (FERNANDES, 2005).

Dentre outras características diferenciadas, destacam-se a temperabilidade, dureza, soldabilidade, controle de inclusões, controle de gases e usinabilidade. A obtenção de tais características necessita de uma tecnologia de processamento e controle diferenciados para garantir a qualidade dos aços produzidos (CHIAVERINI, 2012).

3.3. EFEITO DO ENXOFRE NOS AÇOS

De maneira geral, o efeito do enxofre é prejudicial para a maioria das características mecânicas dos aços. O enxofre reduz a ductilidade e resistência ao impacto transversal, porém tem pequeno efeito no sentido longitudinal. Isso devido à fácil deformação dos mesmos durante os processos de conformação. Em casos onde a tensão que o material sofre é grande, esses sulfetos podem atuar como iniciadores de trincas (ANDERSON, 1999). A soldabilidade é prejudicada pelo enxofre, já que se formam compostos com ponto de fusão menor que o do aço, facilitando o surgimento de trincas. Esse elemento também é muito prejudicial para a qualidade superficial, principalmente em aços baixo carbono e baixo manganês. Por esta razão, normalmente um limite máximo de enxofre ou relação %Mn/%S é utilizado para a maioria dos aços (CHIAVERINI, 2012).

Em alguns aços, o enxofre é adicionado como elemento de liga devido ao aumento da usinabilidade que ele proporciona devido à precipitação de sulfetos durante a solidificação (ANDERSON, 1999). A usinabilidade é uma das características mais complexas dos metais, podendo ser definida como “uma propriedade relacionada com a facilidade com que um metal pode ser cortado, de acordo com as dimensões, forma e acabamento superficial requeridos comercialmente” (CHIAVERINI, 2012).

Os aços de usinagem fácil são aqueles que possuem inclusões não metálicas de forma controlada e/ou metais moles tais como chumbo e bismuto. As inclusões são de sulfeto de manganês (MnS) e de ferro (FeS), que são insolúveis no aço líquido e sólido. Essas inclusões de MnS podem ser do tipo globular ou podem tornar-se alongadas durante a laminação do aço. Elas favorecem a usinabilidade pois formam um cavaco quebradiço e atuam como espécie de lubrificante, pois formam um cavaco quebradiço, impedindo que o cavaco fique aderido à ferramenta e destrua o seu gume de corte (CHIAVERINI, 2012).

Os tipos mais importantes de aços de usinagem fácil estão incluídos na classificação SAE-AISI, visto na Tabela 1.

Tabela 1. Faixas de composição de aço-carbono AISI-SAE resulfurados, em % em massa.

SAE	%C	%Mn	%P Máx.	%S
1108	0,08-0,13	0,50-0,80	0,04	0,08-0,13
1110	0,08-0,13	0,30-0,60	0,04	0,08-0,13
1117	0,14-0,20	1,00-1,30	0,04	0,08-0,13
1118	0,14-0,20	1,30-1,60	0,04	0,08-0,13
1137	0,32-0,39	1,35-1,65	0,04	0,08-0,13
1139	0,35-0,43	1,35-1,65	0,04	0,13-0,20
1140	0,37-0,44	0,70-1,00	0,04	0,08-0,13
1141	0,37-0,45	1,35-1,65	0,04	0,08-0,13
1144	0,40-0,48	1,35-1,65	0,04	0,24-0,33
1146	0,42-0,48	0,70-1,00	0,04	0,08-0,13
1151	0,48-0,55	0,70-1,00	0,04	0,08-0,13

Fonte: CHIAVERINI,2012

O enxofre é um dos elementos com maior tendência de segregação, principalmente na forma de inclusões de sulfetos. Logo, em aços de usinagem fácil, é esperado uma quantidade grande de inclusões, o que pode afetar as propriedades mecânicas do material (SILVA, 1998).

3.4. A ADIÇÃO DE ENXOFRE NO BANHO

Em aços resulfurados, o método de adição mais utilizado é tubos recheados (fio recheado) com enxofre na estação de FP ou VD, podendo ser adicionado também no vazamento em aços com grandes quantidades de enxofre em sua composição química. Nas duas opções, a baixa densidade das ligas exige adequada agitação na panela para garantir a rápida dissolução do enxofre já que existe a tendência de flotação para interface metal/escória, o que pode afetar o rendimento de enxofre presente no aço e escória (AMG,2013).

Além do tubo recheado já mencionado, a adição pode ser feita via flor de enxofre, tablete de enxofre, vara de enxofre e minérios que contenham enxofre.

3.5. ESCÓRIAS DO PROCESSO SIDERÚRGICO

Escórias são soluções formadas basicamente por óxido de metais e semimetais e compostos com halogênios (FRUEHAN,1998).

Outra definição existente é de que as escórias são soluções iônicas que consistem em óxidos de metais fundidos e fluoretos que sobrenadam no topo do aço líquido, podendo estar totalmente ou parcialmente líquido (PRETORIUS, 1998).

3.5.1. Escória do Refino Primário

A composição química típica do FEA pode ser visualizada na Tabela 2:

Tabela 2. Escória típica de Forno elétrico à Arco (FEA).

Óxido	% em massa
CaO	34
MgO	9
SiO ₂	15
Al ₂ O ₃	5
FeO	32
MnO	5

Fonte: PRETORIUS, 1998

A escória do FEA tem como objetivos fundamentais:

- Desfosforar;
- Cobrir o refratário para protegê-lo do arco elétrico;
- Proteger o metal da oxidação;
- Proteger o metal da absorção de nitrogênio/hidrogênio e
- Reduzir perda térmica do metal (PRETORIUS, 1998).

3.5.2. Escória da Metalurgia Secundária

A escória da panela se difere da escória do FEA devido às funções que ela possui. A escória da panela tem como objetivos principais:

- Controlar enxofre do banho (dessulfurar ou ser capaz de manter o enxofre no banho);
- Proteger o metal da oxidação;
- Controle de oxidação do banho;
- Proteger o metal da absorção de nitrogênio e hidrogênio;
- Permitir a remoção de hidrogênio em sistemas de remoção específico (Ex.: VD, RH...) e

- Reduzir perda térmica do metal (PRETORIUS,1998).

Devido aos diversos requisitos e funções que a escória da metalurgia secundária necessita, as composições têm uma grande variação dependendo do tipo de aço à ser produzido e pelos processos que ela passa. A Tabela 3 apresenta a faixa usual dos principais elementos da escória de refino secundário.

Tabela 3. Faixa usual dos principais elementos da escória de refino secundário

Óxido/Elemento	% em massa
CaO	30 – 60
MgO	2 – 20
SiO ₂	15 – 40
Al ₂ O ₃	10 – 40
FeO	0 – 2
MnO	0 – 20
S	< 1
CaF ₂	0 – 8%

Fonte: adaptado de PRETORIUS,1998

3.5.3. Aspectos estruturais da escória

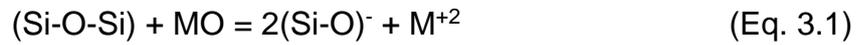
As características físico-químicas das escórias são controladas principalmente por seus constituintes e suas estruturas formadas. Duas teorias, iônica e molecular, buscam explicar as estruturas das escórias líquidas e suas propriedades físico-químicas (VDEh,1995). O entendimento das estruturas da escórias e como elas afetam as características físico-químicas é necessário para os processos tais como dessulfuração e desfosforação (adaptado de VDEh, 1995).

A teorica molecular assume que a escória líquida é composta por óxidos de metais e semimetais (CaO, FeO, SiO₂, Al₂O₃), compostos halogênios (ex.: CaF₂, etc.) e que eles se combinam para formar moléculas mais complexas (Ex.: CaO.SiO₂). Porém, estudos de condutividade elétrica tem mostrado que o mecanismo de condução nas escórias líquidas é predominantemente iônico e que a condução eletrônica torna-se importante em escórias contendo mais que 70% de FeO ou MnO, o que seria uma indicação que as escórias são iônicas por natureza (VDEh,1995).

As escórias consistem em íons positivamente carregados, os cátions, e negativamente carregados, conhecidos como ânions.

A unidade fundamental na sílica sólida e em silicatos fundidos é o tetraedro de sílica, onde cada átomo de silício é cercado por quatro átomos de oxigênio e cada

oxigênio é ligado à dois átomos de silício. A valência do silício é +4 e do oxigênio -2, resultando em cada silicato com -4 cargas (SiO_4^{-4}) (FRUEHAN, 1998). A adição de óxidos de metais tais como FeO, CaO, MgO na sílica fundida resulta em uma quebra na rede, representada genericamente pela Equação 3.1.



Onde:

(Si-O-Si) : É a representação do tetraedro de sílica

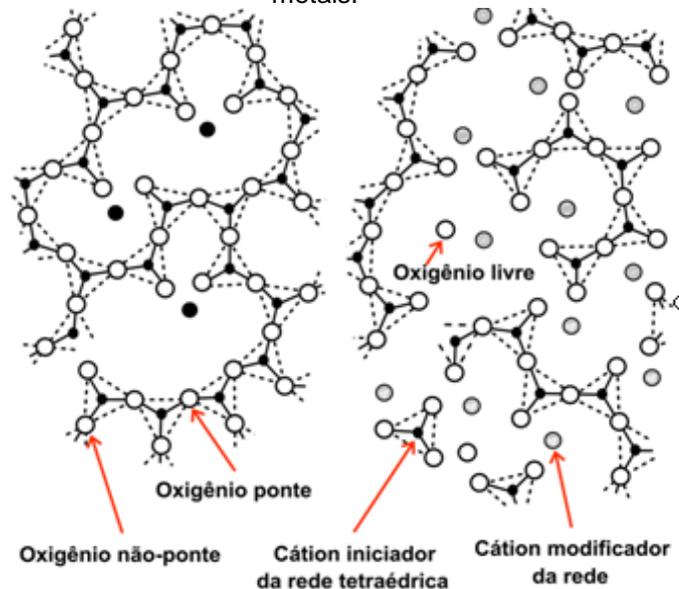
MO: Óxido de um metal M

(Si-O)⁻ : Sílica com quebra na rede

M²⁺ : Cátion metálico

A despolimerização das redes de silício pelos óxidos de metais pode ser visualizada na Figura 2.

Figura 2. Representação da despolimerização da rede de sílica com a dissolução de óxidos de metais.



Fonte: Adaptado de FRUEHAN, 1998

3.5.4. Basicidade das escórias

Conforme Pretorius (1998), a busca por um parâmetro universal de composição química para escórias, assim como o pH é aplicado para soluções aquosas, é objeto de constantes estudos para engenheiros e cientistas.

Os óxidos das escórias podem ser classificados em ácidos, básicos e anfóteros. Essa classificação vem da capacidade de doação de oxigênio dos componentes óxidos da escória (VDEh,1995).

Ao longo dos anos, diversas fórmulas vindo sendo utilizadas para expressar a basicidade da escória. A mais comum é a utilização da relação entre os óxidos básicos/óxidos ácidos. Os tipos mais usuais podem ser visualizados na Figura 3 (VDEh,1995).

Figura 3. Equações usuais utilizadas para cálculo de basicidade

$$\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$$

$$\frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$$

$$\frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%P_2O_5}$$

$$\frac{\%CaO + 1.4\%MgO}{\%SiO_2 + 0.84\%P_2O_5}$$

Fonte: VDEh,1995

A dificuldade de utilizar esse tipo de relação é a decisão de qual componente é básico ou ácido, além de não incorporar as relativas basicidades dos diferentes óxidos (FRUEHAN, 1998).

3.5.5. Basicidade Ótica das escórias

Devido à dificuldade de utilização das fórmulas baseadas na relação entre óxidos básicos/óxidos ácidos para correlação com as propriedades das escórias, foi desenvolvido o parâmetro conhecido como basicidade ótica (FRUEHAN,1998)

Desde o início dos anos 70, Duffy e Ingram deram grandes contribuições científicas com seu trabalho sobre basicidade ótica, buscando determinar de forma

quantitativa propriedades químicas e físicas de óxidos, vidros, ligas, escórias, sais fundidos etc (DUFFY, 1975 – 1976 – 1978).

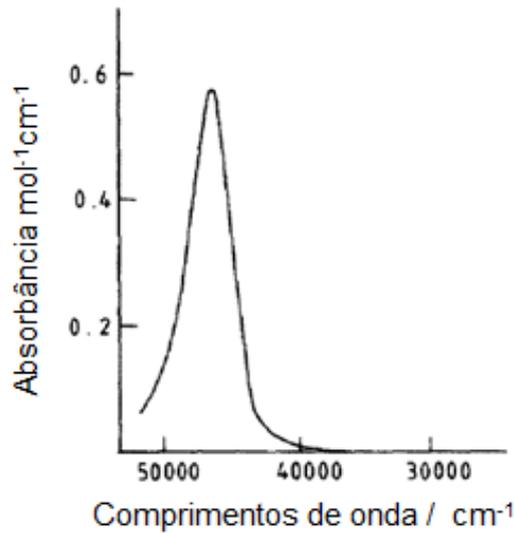
O trabalho é baseado na lei de Lewis, que diz que uma Base é uma molécula, átomo ou íon que possui um par de elétrons na última camada para ser compartilhado em uma ligação covalente. Um Ácido é uma molécula, átomo ou íon que possui um par de elétrons faltando na sua última camada (DIMITROV,2010).

A basicidade ótica é utilizada particularmente para estudos de sistemas não aquosos e não protônicos, permitindo a classificação de óxidos de acordo com a capacidade de receber ou doar elétrons, utilizando-se um mesmo referencial, o O^{2-} (GHOSH, 2001).

A capacidade do oxigênio de transferir elétrons para os cátions dependem do grau de polarização. A doação é máxima quando existe apenas o íon O^{2-} livre. Cátions altamente polarizados como o P^{5+} , Si^{4+} , B^{3+} influenciam fortemente na nuvem eletrônica do oxigênio e reduz a capacidade de doação de elétrons. Tal oxigênio é menos capaz de atuar como uma Base de Lewis. Íons não polarizados tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} não influenciam significativamente na densidade eletrônica do óxido, e a capacidade de doação de elétrons do oxigênio é aumentada, a qual se reflete no aumento da basicidade do meio (DIMITROV,2010).

Para fazer a determinação experimental da basicidade ótica, Duffy e Ingram (1976) utilizaram espectroscopia por ultravioleta (UV). Foi constatado que o uso do espectro de absorção s-p de íons do bloco $d^{10}s^2p$ (por exemplo Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) era uma alternativa boa para determinação da capacidade de doação de elétrons pelo O^{2-} , conforme pode ser visto na Figura 4.

Figura 4. Banda de absorção do $^1S_0 \rightarrow ^3P_{b1}$ do Pb^{2+} em vidros de borato de sódio (10% Na_2O).



Fonte: Adaptado de DUFFY, 1976

A frequência da banda do espectro de absorção do UV de alguns silicatos, boratos e fosfatos gradualmente diminuem em comparação a frequência do gás livre ionizado de Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Isso significa que a capacidade de doação de elétron do oxigênio é aumentada e logo, mais básica. Esse efeito é conhecido como *nephelauxetic* ou expansão da nuvem de elétrons, e neste caso, está associado justamente com a expansão do íon sonda (Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+}) causada pela doação de elétrons do oxigênio. O efeito *nephelauxetic* foi inicialmente introduzido para a explicação do espectro d-d dos íons dos metais de transição por Jorjensen (1962).

A basicidade ótica de um elemento, definido por Duffy (1976), se encontra na Eq. 3.2.

$$\Lambda = (\nu_f - \nu) / (\nu_f - \nu O^{2-}) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

Λ = Basicidade Ótica

ν = frequência de absorção máxima do íon sonda com interação com um óxido MO.

ν_f = frequência de absorção máxima do íon sonda (Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+}) livre na fase gasosa.

νO^{2-} = frequência de absorção máxima do íon sonda (Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+}) com interação de CaO (óxido utilizado como referência)

Logo, a basicidade ótica é calculada diretamente através da absorção máxima, ν , do Tl^+ ou Pb^{2+} em interação com o óxido utilizando valores já determinados de ν_f e $\nu_{O^{2-}}$, conforme Tabela 4.

Tabela 4. Frequências $1S_0 \rightarrow 3P_1$, ν (cm^{-1}), do Tl^+ ou Pb^{2+} .

Íon	ν_f	$\nu_{O^{2-}}$
Tl^+	55300	37000
Pb^{2+}	60700	29700

Fonte: Adaptado de DUFFY, 1976

Para o a liberação de elétron do íon sonda livre, a frequência de absorção máxima, ν_f , representa o caso em que a liberação de elétrons do oxigênio é zero. Neste caso é a quantidade máxima de oxigênio presente como espécies não polarizadas.

A escala de Duffy é satisfatória para a maioria dos óxidos S-P, mas não para óxidos de metais de transição (Ex.: Cr_2O_3). A razão é que a basicidade ótica não pode ser diretamente medida devido aos próprios orbitais d do cátion envolvidos e porque suas ligações entre metal-oxigênio possuem caráter íon-covalente.

Ao longo dos anos, diversos autores pesquisaram sobre o assunto, não havendo um pleno consenso sobre os valores individuais de basicidade por óxido. Além dos trabalhos de Duffy (1974) podem-se citar os trabalhos desenvolvidos por Leboteiller (1998) e Dimitrov (1996) nesse campo de determinação da basicidade ótica.

A Tabela 5 apresenta os valores comumente utilizados por diversos autores para os principais óxidos encontrados na escória do processo de fabricação do aço SAE 1070.

Tabela 5. Tabela de óxidos e suas características físico-químicas.

Caráter do óxido	Óxido	Eletronegatividade do cátion (ξ)	Raio catiônico (Å)	Atração íon-oxigênio (I)	Basicidade ótica (Λ)
B	K ₂ O	0,8	1,33	0,27	1,37
Á	Na ₂ O	0,9	0,95	0,36	1,16
S	Li ₂ O	0,95	0,60	0,50	1,07
I	BaO	0,9	1,35	0,53	1,16
C	SrO	1,0	1,13	0,63	1,00
O	CaO	1,0	0,99	0,70	1,00
A	MnO	1,4	0,80	0,83	0,65
N	FeO	1,7	0,75	0,87	0,51
F	ZnO	1,5	0,74	0,87	0,60
Ó	MgO	1,2	0,65	0,95	0,79
T	BeO	1,5	0,31	1,37	0,60
E	Cr ₂ O ₃	1,6	0,64	1,44	0,55
R	Fe ₂ O ₃	1,8	0,60	1,50	0,48
O	Al ₂ O ₃	1,5	0,50	1,66	0,60
Á	TiO ₂	1,6	0,68	1,85	0,55
C	GeO ₂	1,8	0,53	2,14	0,48
I	B ₂ O ₃	2,0	0,20	2,34	0,43
D	SiO ₂	1,8	0,41	2,44	0,48
O	P ₂ O ₅	2,1	0,34	3,31	0,40

Fonte: SILVA,1998

A basicidade ótica teórica, Λ_{th} , é calculada a partir das basicidades medidas dos óxidos individualmente, conforme Eq. 3.3. Foi observado que existe uma boa relação estequiométrica da basicidade ótica teórica com os valores mensurados experimentalmente (DUFFY,1976).

$$\Lambda_{th} = X_1. \Lambda_1 + X_2. \Lambda_2 + X_3. \Lambda_3..... + X_n. \Lambda_n. \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde:

Λ_{th} = Basicidade Ótica Teórica

X_n = Fração equivalente de oxigênio que o óxido n fornece ao sistema

Λ_n = Basicidade Ótica do óxido n

É valido ressaltar, que Λ_{th} representa a capacidade média de doação de elétrons do meio.

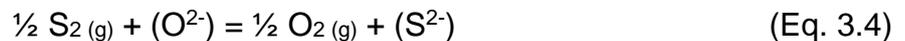
Pretorius (1998) salienta que “embora muito utilizada, a basicidade ótica só pode ser aplicada em escórias completamente fundidas”. Ou seja, é necessário verificar para dada temperatura, a fração líquida e sólida dos componentes da escória e sua respectiva composição química para depois se calcular o valor de Λ_{th} .

Em estudo realizado por Takahachi (2012), foi avaliado o efeito da adição de CaO sólido na escória do forno panela. A conclusão foi de que a taxa de dessulfuração

é muito baixa quando o CaO é sólido, já que existe uma barreira interfacial para a remoção do enxofre. Esse estudo reforça a necessidade de uma escória líquida para realização dos estudos com basicidade ótica.

3.5.6. Capacidade de Sulfeto da Escória

Nos anos 50, Richardson e Fincham (1954) desenvolveram o conceito de Capacidade de sulfeto (C_s), o qual ainda serve de base para estudos relacionados ao controle de enxofre dos aços (FINCHAM, 1954). O conceito foi idealizado inicialmente para o equilíbrio gás/escória, segundo a Eq. 3.4.



A reação acima descreve o equilíbrio entre fase escória e fase gasosa com as respectivas pressões parciais do enxofre e oxigênio quando a pressão de oxigênio é menor que 10^{-6} atm. Conforme Anderson (2000), essa condição é geralmente atendida durante o tratamento do aço no VD.

A constante de equilíbrio desta reação se encontra na Eq. 3.5.

$$K_s = (a_{S^{2-}}/a_{O^{2-}}) \cdot (p_{O_2}/p_{S_2})^{1/2} = f_{S^{2-}} \cdot [(\%S)/a_{O^{2-}}] \cdot (p_{O_2}/p_{S_2})^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Onde $a_{S^{2-}}$ e $a_{O^{2-}}$ são atividades do enxofre e oxigênio da fase escória e p_{S_2} e p_{O_2} são as pressões parciais de $S_2(g)$ e $O_2(g)$, $f_{S^{2-}}$ é o coeficiente de atividade do enxofre na fase escória, e $(\%S)$ é a quantidade de enxofre no aço em % em massa.

A *Capacidade de Sulfeto* C_s (ou C_s^{-2}) é definida pela Eq. 3.6

$$C_s = K_s \cdot (a_{O^{2-}}/f_{S^{2-}}) = (\%S) \cdot (p_{O_2}/p_{S_2})^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

A capacidade de sulfeto é uma propriedade da escória, na qual depende somente da temperatura e a composição da escória. Ela descreve a habilidade

potencial de uma escória líquida de absorver enxofre e isso pode ser utilizada para comparar as características de dessulfuração de diferentes escórias.

Ao longo do tempo, foi desenvolvida uma adaptação do conceito original da capacidade de sulfeto, com o objetivo de trabalhar com o percentual em massa dos elementos no aço e escória (ANDERSON, 1999). Para isso, se utiliza o equilíbrio escória-metal, segundo a Eq. 3.7:



Para essa reação dada por (Eq. 3.7), tem-se a equação de equilíbrio conforme Eq. 3.8:

$$K_s' = [as^{2-} \cdot hO] / [hs \cdot aO^{2-}] \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Utilizando a lei de Henry ($h_i = \%i \cdot f_i$), pode-se escrever a Capacidade de sulfeto do equilíbrio escória/metal, também chamado de *Capacidade de enxofre* (HOLLAPA, 1980). A definição da Capacidade de sulfeto para o equilíbrio escória/metal se encontra na Eq. 3.9.

$$C's = K_s' \cdot a(O^{2-}) / f(S^{2-}) = [(\%S) / \% \underline{S}] \cdot [hO / fS] \quad (\text{Eq. 3.9})$$

A capacidade de sulfeto para o equilíbrio escória/metal é de extrema relevância quando se trata de dados industriais, visto que obtenções de análises químicas de aço e escória são facilmente obtidas.

A determinação da relação entre C_s e $C's$ é útil quando se deseja utilizar as porcentagens de oxigênio e enxofre no aço e escória (RIBEIRO, 2014).



O somatório dos ΔG° das três primeiras expressões é igual ao da última:

$$-RT \ln K_s' = -RT \ln K_s + 6310 - 7,48T \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Sabendo que:

$$C_s = K_s \cdot a(\text{O}^{2-})/f(\text{S}^{2-}) \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$$C'_s = K_s' \cdot a(\text{O}^{2-})/f(\text{S}^{2-}) \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Tem-se que:

$$a(\text{O}^{2-})/f(\text{S}^{2-}) = C_s/K_s = C'_s/K_s' \quad (\text{Eq. 3.17})$$

$$C'_s = C_s \cdot (K_s'/K_s) \quad (\text{Eq. 3.18})$$

$$C'_s = C_s \cdot e^{(3,76 - 3176/T)} \quad (\text{Eq. 3.19})$$

Outra relação existe difundida é a Eq. 3.20 (TURKDOGAN, 1985)

$$C_s = C'_s/K_{os} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

$$\text{Log } K_{os} = -935/T + 1,375 \quad (\text{Eq. 3.21})$$

À partir da equação da capacidade de enxofre na equilíbrio metal/escória foi obtido um outro coeficiente de processo utilizado nos estudos de controle de enxofre.

Reordenando a Eq. 3.9 tem-se:

$$[(\%S)/\%S] = C'_s \cdot [fS/hO] = L_s \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Onde:

C'_s = Capacidade de sulfeto da escória

fS = Coeficiente de atividade do enxofre no aço

hO = Atividade henriana do oxigênio dissolvido no aço

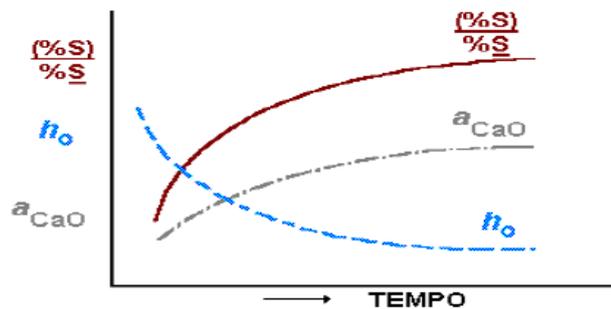
$(\%S)$ = Percentual de enxofre na escória

$\%S$ = Percentual de enxofre no aço

A relação $[(\%S)/\%S]$ é conhecida como *Partição do Enxofre* (L_s) e é um coeficiente amplamente utilizado para comparações de escórias.

Pela Eq. 3.22, quanto maior f_s , maior L_s , e por isso é mais fácil dessulfurar aços de alto teor de carbono e silício (têm f_s mais elevado) (SEETHARAMAN, 2005). Já para hO, quanto menor, maior será o L_s , conforme pode ser visto na Figura 5:

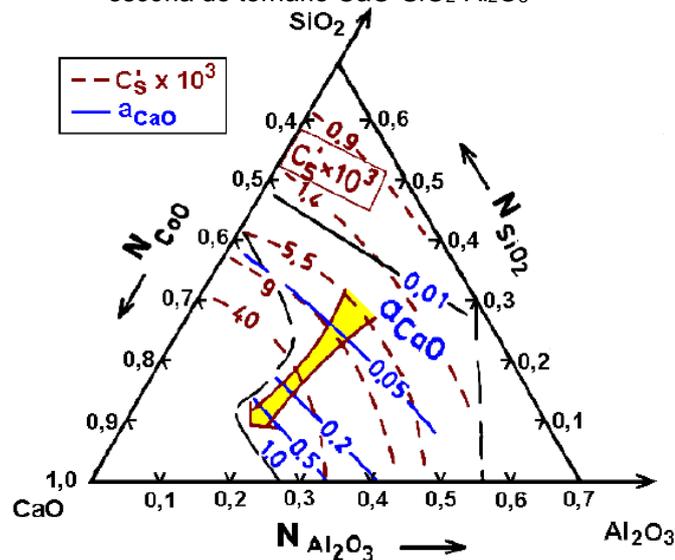
Figura 5. Partição do enxofre em função da atividade henriana de oxigênio no aço.



Fonte: HOLAPPA, 1980

Na Figura 6, é possível a influência da composição química da escória no valor de C_s para uma escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

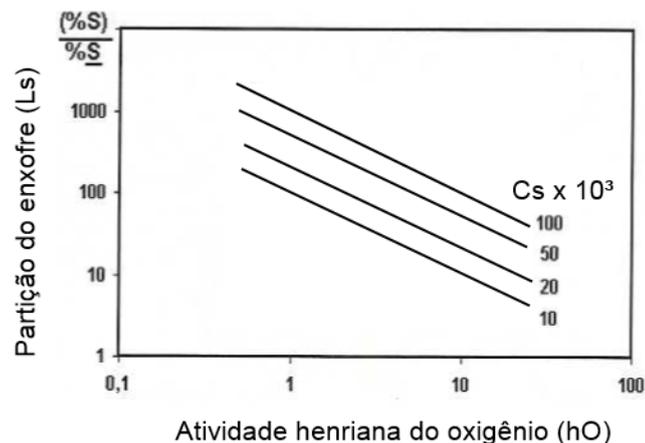
Figura 6. Variação entre C_s e a Atividade do CaO em diferentes composições químicas da escória do ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



Fonte: HOLAPPA, 1980

Quando menor h_O , maior é a relação $[(\%S)/\%S]$, por isso a prática de desoxidação antes de dessulfurar. No início do tratamento a C_s' pode ser baixa e a atividade do oxigênio, determinada pela reação de dissociação do FeO na interface, pode ser alta. Com a dissolução adequada do CaO na escória (aumento da atividade do CaO), a redução desta, e a desoxidação do aço (reduz atividade henriana do oxigênio), um C_s' de várias centenas pode ser obtidos como mostrado pela Figura 8. Em escórias onde a atividade da alumina é muito menor que a unidade, a desoxidação pode produzir atividades de oxigênio muito menores que o equilíbrio Al-O, o que permite gerar C_s' na ordem de milhares, conforme pode ser visto na Figura 7 (RIBEIRO, 2014)

Figura 7. Partição do enxofre em função da atividade henriana de oxigênio no aço



Fonte: HOLAPPA, 1980

Logo, o poder oxidante da escória é um fator determinante para o controle da transferência de enxofre do banho. Por esse motivo cuidados operacionais devem ser levados em consideração quando se fala em controle de enxofre no aço. A passagem de escória durante o vazamento, além de afetar a limpeza do aço, pode prejudicar a eficiência da dessulfuração (ZHANG, 2003).

A prática de desoxidação de óxidos de FeO e MnO através de adições sobre a escória de alumínio em pó, CaSi em pó ou CaC_2 é uma prática que auxilia no controle da oxidação da escória, favorecendo a dessulfuração do banho.

A escolha de refratários também é um fator importante relacionado à oxidação do banho. Refratários silicosos são instáveis, se decompondo e causando aumento da atividade de oxigênio do banho (h_O) (HOLAPPA, 1980).

Para determinação de hO, normalmente utiliza-se a reação de equilíbrio entre um elemento e seu óxido, desde que esse tenha considerável estabilidade (SLOVIC, 2012). O elemento mais utilizado é o alumínio, devido à sua existência considerável no aço e escória e sua estabilidade.

A partir da reação do alumínio com oxigênio, Eq. 3.23, se pode reescrever sua constante de equilíbrio, descrito na Eq. 3.34.



$$K_{Al} = [hAl]^2 \cdot [hO]^3 / [aAl_2O_3] \quad (\text{Eq. 3.24})$$

A partir dos valores termodinâmicos de K_{Al} e considerando que $hAl = \%Al$, pode se reescrever o equilíbrio em função de hO, conforme Eq. 3.23 e 3.24.

$$\log(K_{Al}) = -64000/T + 20,57 \quad (\text{Eq. 3.25})$$

$$\log(hO): 1/3.[(-64000/T) + 20,57 - 2 \cdot \log(\%Al) + \log(aAl_2O_3)] \quad (\text{Eq. 3.26})$$

Para cálculo da atividade da alumina, pode se utilizar a equação de Ohta e Suito (OHTA, 1998), conforme descrito na Eq. 3.27.

$$\log(aAl_2O_3) = \{-0,275(\%CaO) + 0,167(\%MgO)\}/(\%SiO_2) + 0,033(aAl_2O_3) - 1,560 \quad (\text{Eq. 3.27})$$

Para determinação do coeficiente de atividade de Henry do enxofre, fS, recorre-se a equação de Wagner (ENGH, 1992), conforme Eq. 3.28.

$$\text{Log } fS = \sum (e_s^j \cdot [\%j]) \quad (\text{Eq. 3.28})$$

Onde:

e_s^j = coeficiente de interação do elemento no enxofre (s)

fS = coeficiente de henriano do enxofre

Na Tabela 6, encontram-se os valores de coeficiente de interação dos principais elementos com o enxofre:

Tabela 6. Coeficientes de interação com enxofre.

Fonte: SLOVIC, 2012

e_s^S	$-0,153+233/T$
e_s^C	0,113
e_s^{Si}	0,063
e_s^{Al}	0,035
e_s^{Mn}	-0,026

3.6. ASPECTOS DESSULFURAÇÃO

CINÉTICOS DA

A termodinâmica é uma ferramenta que permite indicar as condições do estado final de equilíbrio de um sistema, ou seja, possibilita determinar a direção de uma reação química e a composição final dos produtos e reagentes. Entretanto, em muitas situações, a velocidade de reação é tão lenta que as condições finais previstas não são atingidas, dentro de tempos exequíveis aos processos industriais. De maneira a contornar esta dificuldade, o estudo cinético de um processo pode ajudar a prever a velocidade das reações envolvidas e, principalmente, os mecanismos destas (HERSKOVIC, 1976).

No trabalho desenvolvido por Choi (2001), a dessulfuração pode ser descrita por transferência de massa e reações de interface. O autor descreveu cada uma das etapas da dessulfuração da seguinte maneira:

Transferência de massa na fase metálica:

$$-d[\%S]/dt = K_m(A/V_m)\{[\%S]-[\%S]_e\} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

Transferência de massa na fase escória:

$$-d[\%S]/dt = K_s.L_s.(A/V_m)\{[\%S]-[\%S]_e\} \quad (\text{Eq. 3.30})$$

Reação de interface:

$$-d[\%S]/dt = K_i.L.(A/V_m)\{[\%S]-[\%S]_e\} \quad (\text{Eq. 3.31})$$

Onde:

A = Área de contato metal/escória

V = Volume de metal

$[\%S]$ = % de Enxofre no banho metálico

$[\%S]_e$ = % de enxofre no equilíbrio

K_m = Coeficiente para o transporte de massa no banho

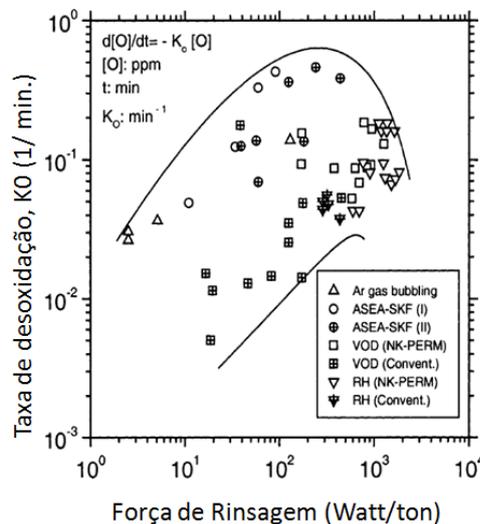
$K_s L_s$ = Coeficiente para o transporte de massa na escória

K_f = Coeficiente para reação de interface

A taxa de dessulfuração depende da partição do enxofre para o transporte de massa na escória, indicado pelo fator $K_s L_s$. Conforme Choi (2001), isso mostra que quanto maior L_s de um determinado sistema, maior será a taxa de dessulfuração do mesmo.

Como é um processo de transporte de massa, a reação de dessulfuração depende fortemente da mistura entre a escória e o banho metálico. Diferentes processos fornecem uma variada força de agitação, conforme se pode observar na Figura 8:

Figura 8. Efeito da agitação na taxa de desoxidação em diferentes processos de refino.

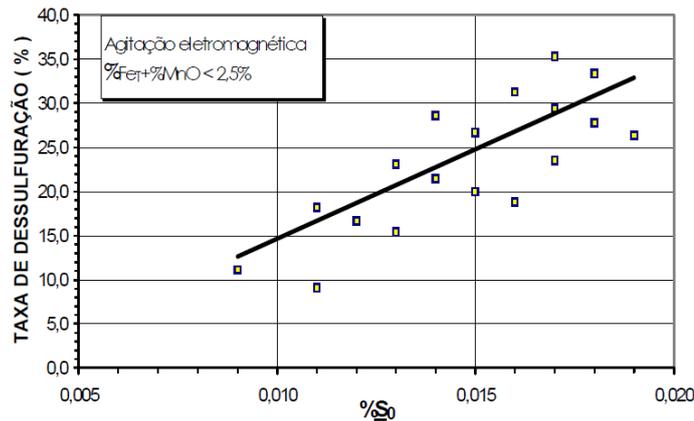


Fonte: ZHANG, 2003

Logo, em processos onde ocorrem maior interação entre escória e metal, as reações de dessulfuração são favorecidas. Isso porque, a difusão e transferência do enxofre do metal para a escória são as etapas mais lentas do processo de dessulfuração (KHARLASHIN, 2010). Fruehan (1998) relata que 90% da dessulfuração pode ser atingida entre 10 à 15 minutos de agitação intensa.

Ribeiro (2014) relata outro fator relevante na taxa de dessulfuração de um sistema, que é a quantidade inicial disponível de enxofre para a reação. Quando maior a disponibilidade, maior é a taxa de dessulfuração, conforme pode ser visualizada na Figura 9.

Figura 9. Correlação de enxofre inicial e taxa de dessulfuração.



Fonte: RIBEIRO, 2014

3.7. MODELOS DE PREVISÃO DE CAPACIDADE DE SULFETO

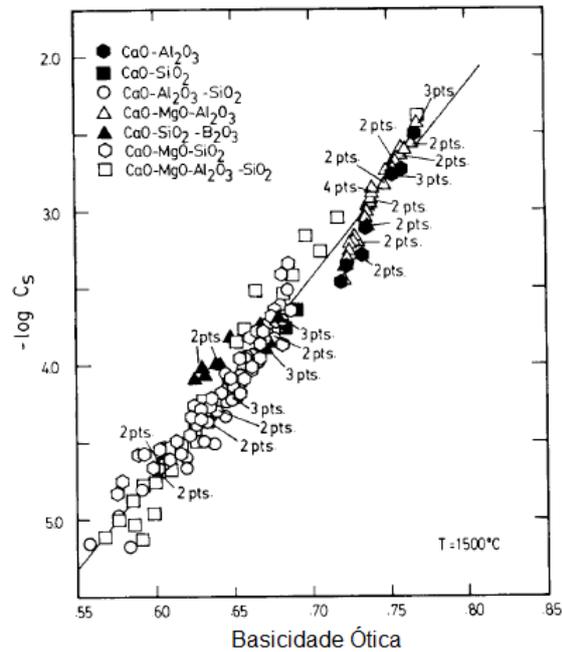
A partir dos conceitos desenvolvidos por Richardson e Fincham (1954), diversos estudos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos para se prever o Cs para sistemas com multicomponentes.

3.7.1. Modelos fundamentados na basicidade ótica

Sosinsky e Sommerville, em 1986, desenvolveram uma fórmula empírica de previsão de Cs, utilizando o conceito de basicidade ótica desenvolvido por Duffy.

Utilizando-se de diversas escórias e temperaturas, o trabalho apresentou clara correlação entre Cs e as basicidades óticas estudadas. Um exemplo da correlação das escórias estudadas e a basicidade ótica em 1500°C pode ser visualizada na Figura 10.

Figura 10. Correlação de Cs e a basicidade ótica em 1500°C.

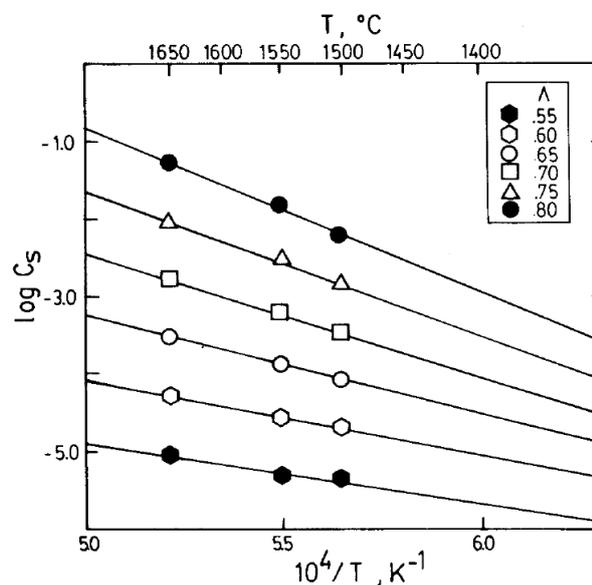


Fonte: SOSINSKY, 1986

Conforme pode ser observado, foi evidenciado boa correlação linear entre os valores de basicidade ótica e a capacidade de sulfeto dos sistemas estudados (SOSINSKY, 1986).

O trabalho também estudou a variação de Cs com a temperatura, o que tem significativa importância devido às variações nos processos de fabricação do aço. O efeito pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11. Dependência de Cs com temperatura em diferentes basicidades óticas.



Fonte: SOSINSKY, 1986

Conforme Figura 11 mostra, quanto maior a temperatura, maior é o Cs do sistema, logo maior é a dessulfuração.

O modelo conhecido como SS, ou ainda S-S, foi desenvolvido considerando a variação um intervalo de temperatura de 1673K à 1973K, podendo ser visualizado na Eq. 3.32.

$$\log Cs = (22690 - 54640\Lambda)/T + 43,6\Lambda - 25,2 \quad (\text{Eq. 3.32})$$

Onde:

T = Temperatura em Kelvin

Λ = Basicidade Ótica

O modelo apresentou muito boa aproximação com os valores experimentais, sendo um marco para estudos posteriores.

Young (1992), no início dos anos 90, observou através de estudos experimentais que o modelo desenvolvido por Sosinsky (1986) pode ser aplicado apenas para um intervalo pequeno de Cs, já que para grandes intervalos o desvio dos dados experimentais é considerável.

Young (1992) propôs então outro modelo matemático de dessulfuração com uma aplicabilidade melhor para faixas diferenciadas de basicidade ótica.

Para $\Lambda < 0,8$

$$\log Cs = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - 11710/T - 0,022223(\%SiO_2) - 0,02275(\%Al_2O_3) \quad (\text{Eq. 3.33})$$

Para $\Lambda \geq 0,8$

$$Cs = -0,6261 + 0,4808L + 0,7187\Lambda^2 + 1697/T - 2587\Lambda/T + 0,0005144(\%FeO) \quad (\text{Eq. 3.34})$$

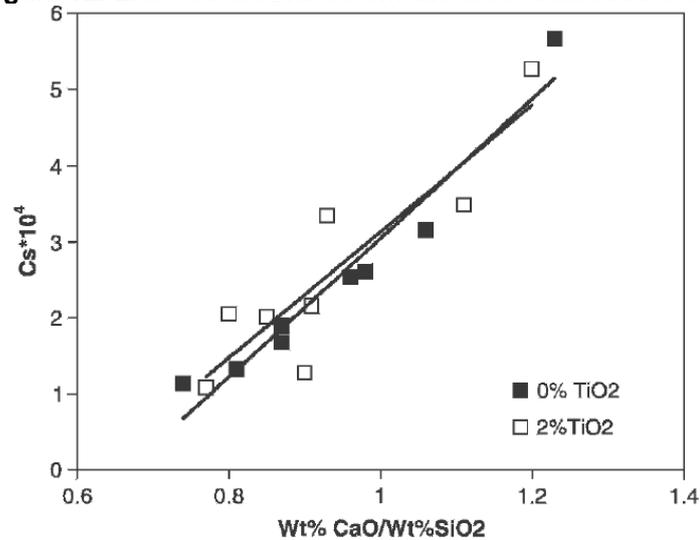
Onde:

T = Temperatura em Kelvin

Λ = Basicidade Ótica

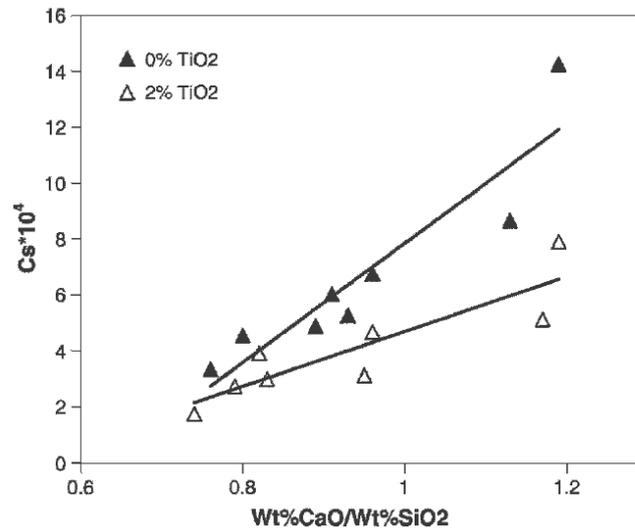
Shankar (2006) determinou capacidades de sulfeto em escórias com alta alumina (até 30%) utilizando a técnica do equilíbrio gás-escória. Foram testadas escórias com $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ em temperaturas variando de 1773 à 1873K. Esse efeito pode ser visualizado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Efeito do TiO_2 na Cs em diferentes basicidades em 1500°C.



Fonte – SHANKAR, 2006

Figura 13. Efeito do TiO_2 na Cs em diferentes basicidades em 1550°C

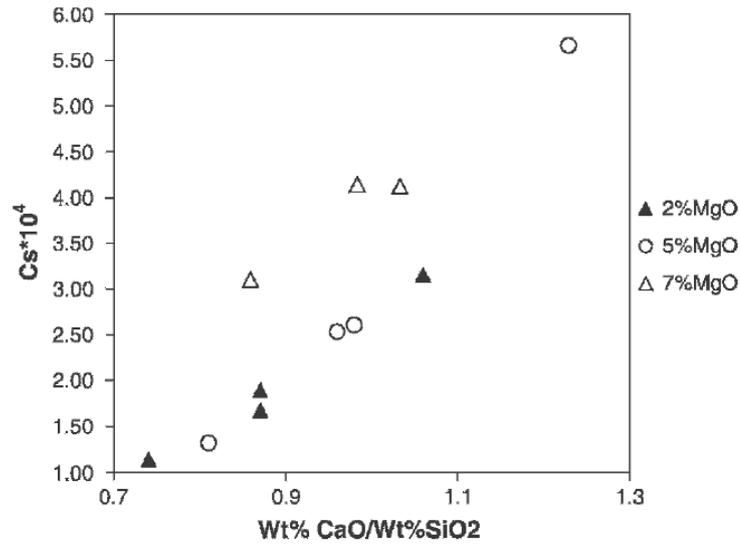


Fonte – SHANKAR, 2006

Foi verificado que o TiO_2 decresce a capacidade de sulfeto da escória em altas temperaturas, o que não acontece em temperaturas mais baixas.

Shankar também avaliou o efeito do MgO nas escórias testadas, como pode ser visualizada na Figura 14.

Figura 14. Efeito do MgO na Cs em diferentes basicidades em 1500°C.

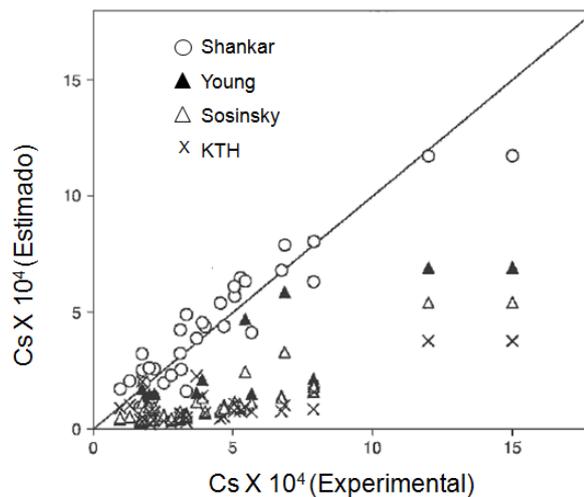


Fonte – SHANKAR, 2006

No trabalho, Shankar evidenciou um aumento de Cs com o aumento de MgO quando a quantidade é superior à 5%.

Shankar encontrou que tanto o modelo desenvolvido por Young, quanto o modelo KTH (discutido a seguir), resultava em um Cs teórico menor do que o Cs medido experimentalmente, conforme Figura 15.

Figura 15. Comparação de diversos modelos de previsão de Cs e o Cs obtido experimentalmente.



Fonte: Adaptado de SHANKAR, 2006

Propôs outro modelo para faixas específicas de CaO, SiO₂, MgO e Al₂O₃, o qual ficou conhecido como modelo de Shankar. O modelo desenvolvido está descrito na Eq. 3.35.

$$C_s = 9,852 \cdot 10^{-6} (\%Al_2O_3) + 0,010574 (\Lambda) \times 1/T + 0,002401 \quad (\text{Eq. 3.35})$$

Onde:

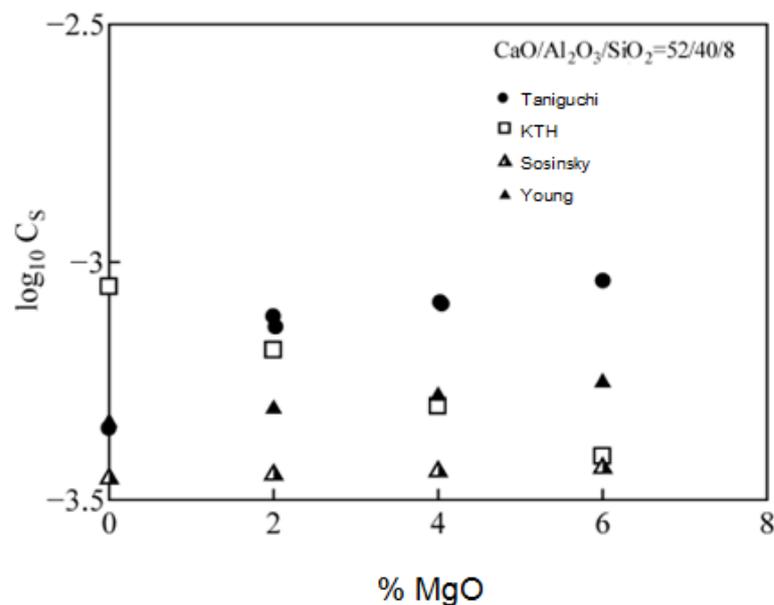
T = Temperatura em Kelvin

Λ = Basicidade Ótica

Taniguchi (2009), através do método de equilíbrio gás/escória, avaliou a capacidade de sulfeto em escórias com baixa SiO₂ e sua resposta em relação ao MgO. Nesse trabalho, assim como o de Shankar, foi observado que os modelos desenvolvidos por Sosinsky, Young e KTH estimavam um C_s menor que o medido experimentalmente. Ele atribuiu essa diferença a escória mais rica em SiO₂ utilizada para a otimização dos modelos.

Taniguchi também avaliou o efeito do MgO nos sistemas estudados, conforme pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16. Efeito do MgO em diferentes modelos de previsão de C_s

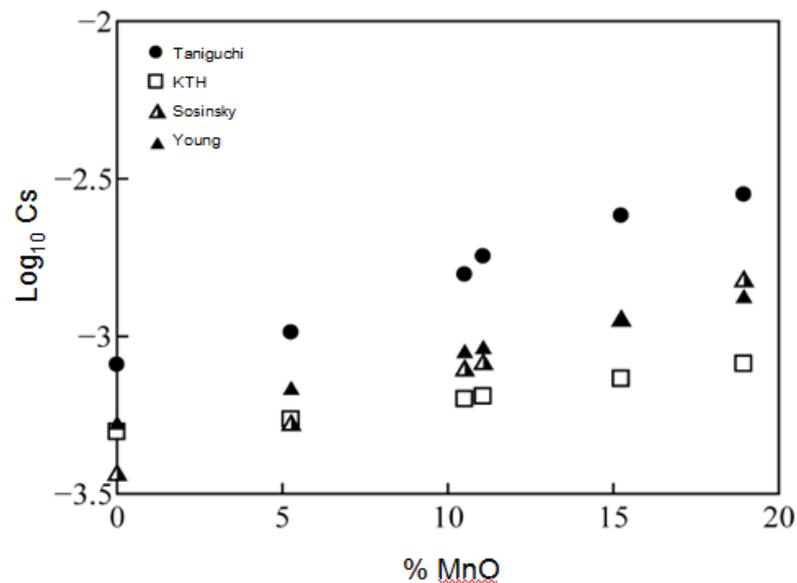


Fonte: Adaptado de TANIGUCHI, 2009

O efeito do MgO no trabalho de Taniguchi também indica um aumento de Cs, conforme trabalhos anteriores. Enquanto o modelo KTH prevê uma redução do Cs, os outros modelos preveem pequeno aumento nas faixas de 0 à 6%.

Para o MnO, foi observado um efeito substancial no aumento de Cs, assim como já desenvolvido em outros modelos, conforme pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17. Efeito do MnO em diferentes modelos de previsão de Cs



Fonte: TANIGUCHI, 2009

O modelo desenvolvido por Taniguchi foi:

$$-\log C_s = 7,35 + 94,89 \log \Lambda - (10051 + \Lambda(-388(\% \text{MgO}) + 287(\% \text{MnO}))/T + 0,2284 (\% \text{SiO}_2) + 0,1379(\text{Al}_2\text{O}_3) - 0,0587(\% \text{MgO}) + 0,0841(\% \text{MnO}) \quad (\text{Eq. 3.36})$$

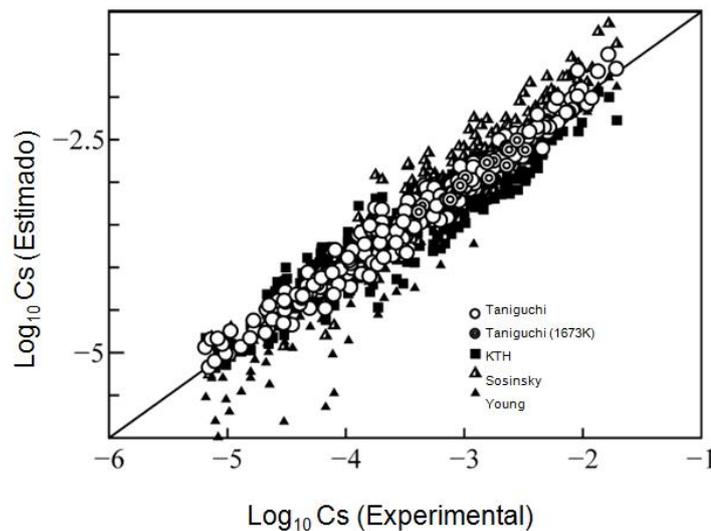
Onde:

T = Temperatura em Kelvin

Λ = Basicidade Ótica

Taniguchi comparou seus resultados com os já obtidos em outros modelos de previsão de enxofre, conforme Figura 18.

Figura 18. Comparação de diversos modelos de previsão de Cs e o Cs obtido experimentalmente



Fonte: TANIGUCHI, 2009

3.7.2. Modelo KTH

Outra linha de pesquisa não leva em consideração a basicidade ótica como base para o trabalho, e sim a interatividade entre os diferentes componentes da escória (NZOTA, 1998).

O modelo ficou conhecido como KTH e foi desenvolvido através do equilíbrio gás-escória, utilizando misturas de gases (ar, CO, CO₂ e SO₂) interagindo com diferentes misturas de escórias. Após 6 horas na temperatura do experimento, com o equilíbrio já estabelecido entre gás e escória, é mensurada a quantidade de enxofre na escória e comparado com os valores calculados das pressões parciais dos gases utilizados (NZOTTA, 1998 e 1999).

A definição do Cs neste método é baseado em:

$$Cs = \exp(-\Delta G^0/RT) \cdot \exp(\xi/RT) \quad (\text{Eq. 3.37})$$

Onde:

ΔG é a energia de Gibbs para a Eq. 3.37:



ξ representa o fator de correção para o equilíbrio ($a_{O^{2-}} / f_{S^{2-}}$) em função das interações dos componentes presentes na escória.

Para multicomponentes:

$$\xi = \sum X_i \cdot \xi_i + \xi_{mix} \quad (\text{Eq. 3.39})$$

Onde:

ξ = Coeficiente de correção total

X_i = Fração molar do componente i

ξ_i = Coeficiente de correção do componente i presente na escória

ξ_{mix} = Coeficiente de correção entre os componentes presentes na escória

A partir de experimentos realizados foram obtidas equações em função da temperatura para as interações entre os componentes. A dificuldade deste método é justamente mensurar com precisão as diferentes interações que existem entre todos componentes da escória, o que restringe sua utilização (SHI, 2010).

3.7.3. Método IMCT

Utilizando-se da Teoria de coexistência de íon e molécula (IMCT), YANG (2009) e SHI (2010) desenvolveram um novo modelo matemático para previsão de Cs.

A teoria de coexistência de íon e molécula é baseado em:

a) Escórias fundidas são compostos por íons simples, tais como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , O^{2-} , S^{2-} , Fe^{+2} etc., e moléculas tais como SiO_2 , silicatos, boratos, aluminatos etc.

b) Existem equilíbrios de reações que variam entre íons simples e moléculas.

Por exemplo: $2(Me^{2+} + O^{2-}) + (SiO_2) = (Me_2SiO_4)$

c) As reações químicas das escórias obedecem à lei de ação das massas.

O modelo desenvolvido por Shi é:

$$\log Cs = \text{Log}[16(K^{CaS} \cdot N_{CaO} + K^{MgS} \cdot N_{MgO}) \sum n_i] + 935/T - 1,375 \quad (\text{Eq. 3.40})$$

Onde:

K^{CaS} = Constante de equilíbrio de formação do CaS

N_{CaO} = Concentração de massa ativa de CaO (Mass action concentration of CaO)

K^0_{MgS} = Constante de equilíbrio de formação do MgO

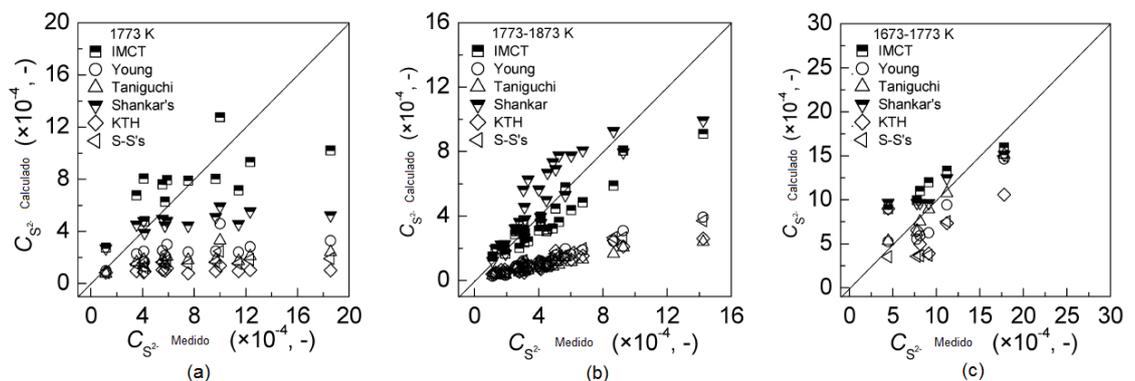
N_{MgO} = Concentração de massa ativa de MgO (Mass action concentration of MgO)

$\sum n_i$ = Número total de moles em equilíbrio de todas as unidades estruturais em 100g de escórias.

T = Temperatura em Kelvin

A comparação entre diferentes modelos pode ser vista na Figura 19.

Figura 19. Comparação da capacidade de enxofre dos diferentes modelos para (a) Escórias CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ em equilíbrio com metal líquido proposta por Yang; (b) Escórias CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ com alta alumina em equilíbrio com gás proposta por Shankar; (c) Escórias CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃



Fonte: SHI, 2010

Este modelo apresentou boa correlação de C_s para uma diversidade maior de escórias e temperatura, se mostrando muito preciso.

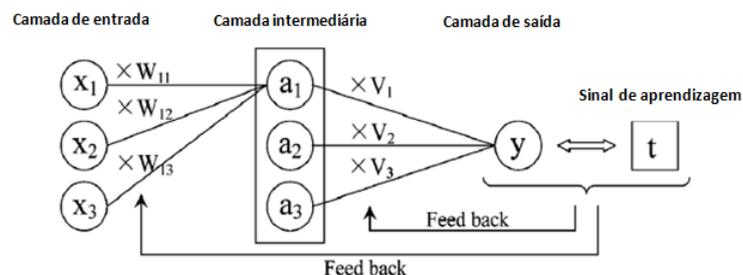
3.7.4. Modelo baseado em Redes Neurais

Derin (2010) estudou a capacidade de sulfeto utilizando o modelo baseado em Redes Neurais, o qual é um método empírico de previsão de C_s .

O método é baseado no conceito de funcionamento dos neurônios, no qual padrões são reconhecidos a partir de variáveis de entrada, conforme pode ser visto na Figura 20.

No método matemático, essas variáveis possuem pesos específicos que dependem do padrão de resposta que o sistema fornece. Quando as variáveis de entradas multiplicadas pelos pesos dos parâmetros atingem um determinado valor crítico, uma resposta é emitida. A partir desse momento, a resposta dada é comparada aos dados de entrada. O sistema corrige os pesos reduzindo até reduzir o erro à níveis aceitáveis. O método é amplamente utilizado para diversos campos da ciência (DERIN, 2010).

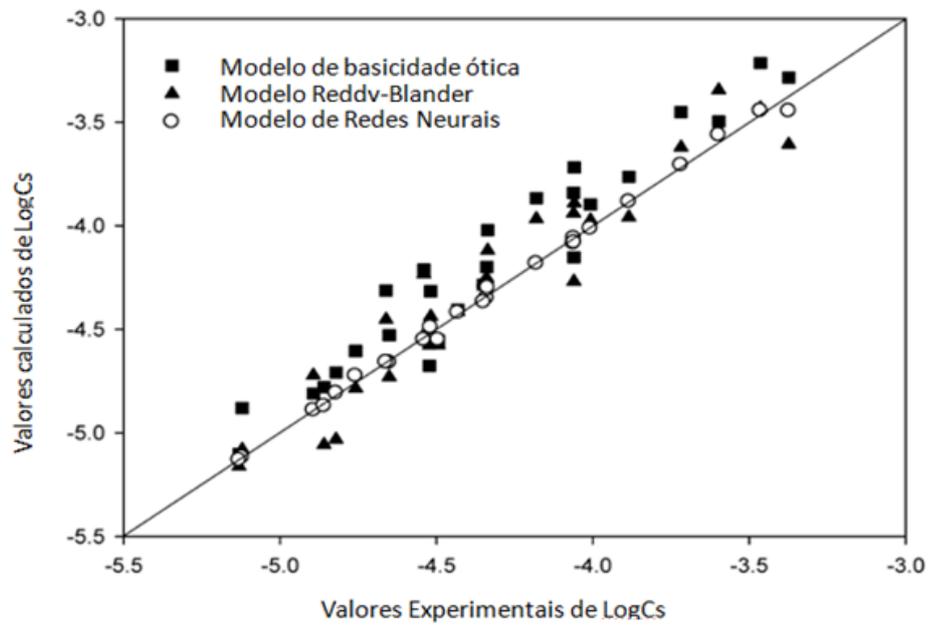
Figura 20. Diagrama esquemático de uma rede neural. Diferentes camadas de variáveis multiplicadas por pesos diferentes fornecendo uma resposta na camada de saída



Fonte: Adaptado de DERIN, 2010

Como é um método que depende dos dados de entrada utilizados, a escolha dos mesmos é de fundamental importância para garantia do método. O trabalho de Derin utilizou-se de composição química da escória e temperatura para modelar o processo de dessulfuração. O autor comparou seus resultados com o modelo de basicidade ótica de diferentes autores, conforme Figura 21.

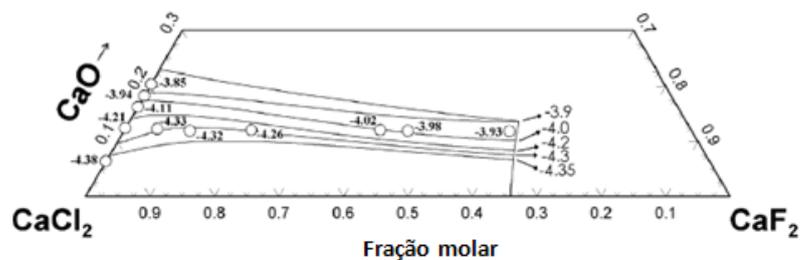
Figura 21. Comparação dos valores experimentais de LogCs e diferentes modelos para escórias baseadas em CaO-MgO-SiO₂ em temperaturas de 1723 à 1873K



Fonte: Adaptado de DERIN, 2010

Conforme Derin (2010) “o modelo se mostrou uma importante ferramenta para escórias contendo CaF₂, já que outros modelos empíricos/teóricos não são adequados para escórias desse tipo”. Os resultados de Cs podem ser visualizados na Figura 22.

Figura 22. Linhas de Cs na região líquida para uma escória de CaO-CaF₂-CaCl₂ em 1273K



Fonte: Adaptado de DERIN, 2010

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

4.1.1. Forno Elétrico à Arco - FEA

Forno responsável pela fusão da sucata de aço e ferro-gusa, descarburção, controle de fósforo, vazamento e adição de ligas/fundentes. Para auxiliar na fusão da carga, o FEA da Gerdau Charqueadas conta com sistema de injeção de oxigênio, carbono e gás natural (COJET). O FEA da Gerdau Charqueadas é do fabricante VAI-FUCKS e possui capacidade para 70 toneladas (BIELEFELDT, 2005).

É na etapa de adição de ligas e fundentes, logo após o vazamento, que o enxofre pode ser adicionado ou não ao processo, dependendo da rota utilizada.

4.1.2. Forno-Panela - FP

Panela de aço revestida com tijolos refratários dolomíticos, com capacidade para 65t, que recebe o aço vazado do FEA para início da metalurgia secundária. Durante todo o processo na estação do forno panela, ocorre a rinsagem via plug poroso de argônio ou nitrogênio. O FP da Gerdau Charqueadas foi produzido pela ASEA/SKF (BIELEFELDT, 2005). O ajuste de temperatura, da composição química do aço/escória e controle de enxofre são as principais funções do FP.

4.1.3. Desgaseificador à Vácuo - VD

A estação de desgaseificação à vácuo que tem como funções principais:

- Reduzir os níveis de hidrogênio e demais gases do aço;
- Promover a homogeneização da composição química e térmica;
- Acelerar interação entre aço-escória e com isso aumentar velocidade das reações;
- Desoxidar e controlar a morfologia das inclusões formadas;

Na estação de desgaseificação, o sistema de adição de ligas é responsável pela injeção de enxofre em fio.

4.1.4. Lingotamento Contínuo - LC

Equipamento responsável pela solidificação do aço líquido. O lingotamento contínuo da Gerdau Charqueadas é do fabricante CONCAST. Nesta estação de trabalho é realizado à retirada da prova final da composição química do aço produzido.

4.2. MATERIAIS UTILIZADOS

4.2.1. Aço SAE 1070 Modificado

O aço em estudo é uma variação do aço SAE 1070, destacando-se principalmente pela faixa específica de enxofre na sua composição química, conforme Tabela 7.

É um material utilizado na indústria automotiva para fabricação de bielas.

Tabela 7. Especificação do aço SAE 1070 e SAE 1070 Modificado, % em massa

Elemento	SAE 1070	SAE 1070 Mod.
%C	0,65 - 0,75	0,67 - 0,70
%Mn	0,60 - 0,90	0,45 - 0,53
%Si	0,10 - 0,30	0,15 - 0,25
%P	Max. 0,040	0,025 - 0,035
%S	Max. 0,050	0,060 - 0,070

Fonte: Adaptado de CHIAVERINI, 2012

4.2.2. Escória utilizada

A escória de FP tem como característica o baixo nível de oxidação da mesma quando comparada à do FEA. A escória utilizada é formada basicamente por CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO e FeO. (PRETORIUS, 1998)

Esses elementos representam mais de 95% da composição química da escória. A escória utilizada não tem adição de fluorita (CaF_2) durante todo o processamento, que conforme VAN NIEKERK (1992), “altera significativamente a capacidade de sulfeto da escória”. Na Tabela 8 seguem as especificações dos escorificantes utilizados no processo:

Tabela 8. Especificação dos escorificantes da fabricação do aço em estudo, % em massa.

Composto	Especificação
Alumina	> 95% de Al_2O_3
Cal Cálcica	> 92% de CaO
Óxido Magnésio	> 94% de MgO
FeSiMn	Mn (65 à 70%) e Si (12 à 16%)
FeSi	> 73% de Si

Fonte: Certificado dos escorificantes utilizados no processo.

4.2.3. Ligas utilizadas

Durante o processamento das corridas, foram realizados ajustes de composição química da escória e aço líquido a fim de obter os valores especificados pela norma do material. A Tabela 9 apresenta a composição química das principais ligas utilizadas no processo.

Tabela 9. Composição química das principais ligas utilizadas no processo de fabricação, em % em massa.

Liga	% do principal elemento
FeSi	Mín. 75% Si
FeCr	Min. 60% Cr
FeSiMn	Si – 10 à 20% - Mn – 65 à 75%
Mn Eletrolítico	90 à 99%
FeMn	Mín. 75%
C (Grafite)	99% de C

4.2.3.1. A adição de enxofre

O enxofre foi adicionado em dois tipos de materiais diferentes.

Tijolo de Enxofre

São tabletes com alta pureza moldados a partir de enxofre líquido, conforme pode ser visualizado na Figura 23. O material em uso tinha como especificação enxofre superior que 99% na sua composição química.

Figura 23. Tijolo de Enxofre



Fonte: www.resorbent.cz, 2013

Fio de Enxofre

São bobinas feitas com uma capa de aço carbono, recheadas com pó de enxofre, conforme pode ser visualizado na Figura 24. A pureza desse material é superior à 99% em massa.

Figura 24. Fio (Tubo recheado) de enxofre



Fonte: www.resorbent.cz, 2013

4.3. MÉTODO

O primeiro objetivo do trabalho é avaliar a evolução do enxofre na escória e no aço ao longo do processo produtivo. A seguir estão descritas as rotas de produção, metodologia de amostragem e análise da composição química do aço e escória.

4.3.1. Rotas de produção do aço SAE 1070 Mod.

4.3.1.1. Rota Padrão

A rota de produção de aço em estudo inicia no FEA, onde o aço vazado recebe as ligas e fundentes na panela. Nesta rota não é adicionado enxofre no vazamento, sendo o enxofre do aço resultado apenas do enxofre oriundo da sucata metálica/gusa e residual das ligas adicionadas.

A panela então é direcionada para o FP, onde se inicia a metalurgia secundária. Quando a panela chega à estação do FP, o aço é homogeneizado e aquecido e então é retirada uma amostra de aço e outra amostra da escória. Essas amostras são chamadas no presente trabalho de AMOSTRA 1.

Com a resposta das análises, é realizado o primeiro ajuste de composição química do FP, tanto de escória como de aço. Nesta rota não é adicionado enxofre nesta etapa.

Após alguns minutos de processo, é retirado mais uma série de amostras de aço e escória que são chamadas de AMOSTRA 2. Novamente é realizado o ajuste de composição química em função dos valores obtidos nas amostras e realizada a aferição final de temperatura antes de envio para a estação de VD. Após alguns minutos de homogeneização química e térmica a panela é enviada para estação de tratamento à vácuo. Nesta rota não é adicionado enxofre nesta etapa.

No VD, é realizado o vácuo com pressões de aproximadamente 1 mbar. Após o término do vácuo é realizado a adição de enxofre em fio objetivando 0,068% \underline{S} no aço.

O cálculo da adição pode ser visualizado na Eq. 4.1. Nele o rendimento do enxofre adicionado considerado é de 100%.

Adição de enxofre "A" no VD (%) = 0,068% – % de S na AMOSTRA 2 (Eq. 4.1)

Depois de adicionado o fio de enxofre é aguardado 5 minutos como tempo de homogeneização, e retirada outra amostra de aço e escória, chamada de AMOSTRA 3.

Após o retorno da análise de composição química da AMOSTRA 3 é calculada a segunda adição de fio de enxofre no VD, conforme Eq. 4.2. A adição é realizada cerca de 3 minutos antes do envio da panela para o lingotamento contínuo. Nele o rendimento do enxofre adicionado considerado é de 100%.

Adição de enxofre “B” no VD $VD (\%) = 0,068\% - \text{de S na AMOSTRA 3}$
(Eq. 4.2)

No lingotamento contínuo, é retirada uma amostra de aço, chamada de AMOSTRA 4, que é a composição química final do material. A Tabela 10 mostra o esquema básico da rota padrão de processamento.

Tabela 10. Esquema básico da rota padrão de processo do aço SAE 1070 Mod.

Equipamento	Etapa	Material de enxofre adicionado	Quantidade adicionada de enxofre (kg/t)	Alvo de enxofre objetivado na adição
FEA	Vazamento – Adição de ligas e fundentes	Não há	-	
FP	Metalurgia secundária	Não há	-	
VD	Metalurgia secundária – Adição de enxofre “A” no VD	Fio de Enxofre	Depende da quantidade de enxofre medido no aço no FP (AMOSTRA 2)	0,068%
VD	Metalurgia secundária – Adição de enxofre “B” no VD	Fio de enxofre	Depende da quantidade de enxofre medido no aço no VD (AMOSTRA 3)	0,068%
LC	Lingotamento Contínuo	Não há	Não é adicionado fio de enxofre. Apenas retirada AMOSTRA 4	

Foi realizado um total de 15 corridas para análise dos resultados na rota padrão.

4.3.1.2. Rota Alternativa

Na rota Alternativa, é adicionado tijolo de enxofre no vazamento do FEA em uma quantidade de 0,8 kg/t de aço.

No FP, o processo é idêntico ao da rota padrão, não sendo adicionado enxofre nesta etapa.

No VD, é realizado o vácuo em baixa pressão, igualmente à rota Padrão. Porém, após o término do vácuo, não é realizada a adição de fio de enxofre “A”, como acontece na rota padrão. São retiradas amostras de aço e escória (AMOSTRA 3) e medida a temperatura no mesmo momento que a rota padrão.

Após o retorno da análise de composição química da AMOSTRA 3 é realizado a segunda adição de fio de enxofre no VD, conforme Eq. 4.3. Nele o rendimento do enxofre adicionado considerado é de 100%.

$$\text{Adição de enxofre "B" no VD (\%)} = 0,068\% - \text{AMOSTRA 3} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

O restante do processo é idêntico à rota padrão. A Tabela 11 mostra o esquema básico da rota alternativa de processo.

Tabela 11. Esquema básico da rota alternativa de processo do aço SAE 1070 Mod.

Equipamento	Etapa	Material de enxofre adicionado	Quantidade adicionada de enxofre (Kg/t)	Alvo de enxofre objetivado
FEA	Vazamento – Adição de ligas e fundentes	Tijolo de enxofre	0,8	-
FP	Metalurgia secundária	Não há	-	-
VD	Metalurgia secundária – Adição de enxofre “A” no VD	Não há	-	-
VD	Metalurgia secundária – Adição de enxofre “B” no VD	Fio de Enxofre	Depende da quantidade de enxofre medido no aço no VD (AMOSTRA 3)	0,068%
LC	Lingotamento Contínuo	Não há	Não é adicionado fio de enxofre. Apenas retirada AMOSTRA 4	

Foi realizado um total de 10 corridas para análise da rota alternativa.

4.3.2. Determinação da composição química do aço, escória e temperatura do banho

4.3.2.1. Amostragem de escória, aço e temperatura durante processo

Durante a corrida, amostras de aço e escória foram retiradas ao longo do processo, conforme descritas nas rotas de produção testas. As amostras de aço foram realizadas utilizando-se de amostradores Heraeus Electro-Nite. Nas Figuras 25 e 26 pode-se visualizar as amostragens e adições realizadas ao longo das etapas do processo.

Figura 25. Esquema das amostragens e adições de enxofre na rota padrão

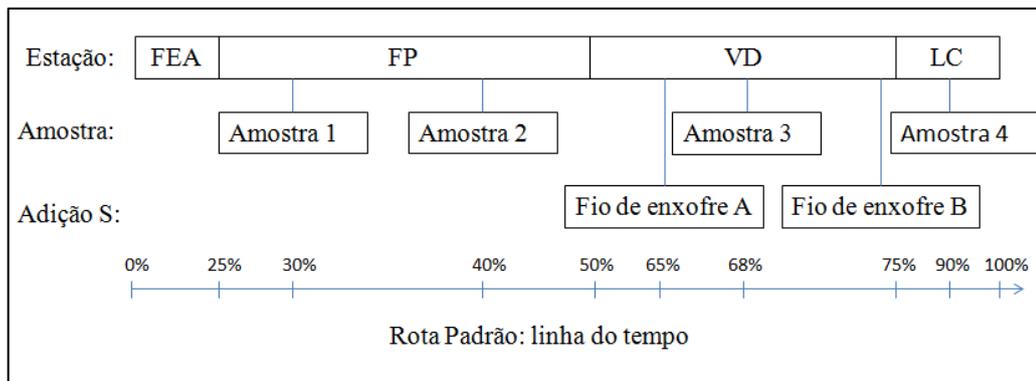
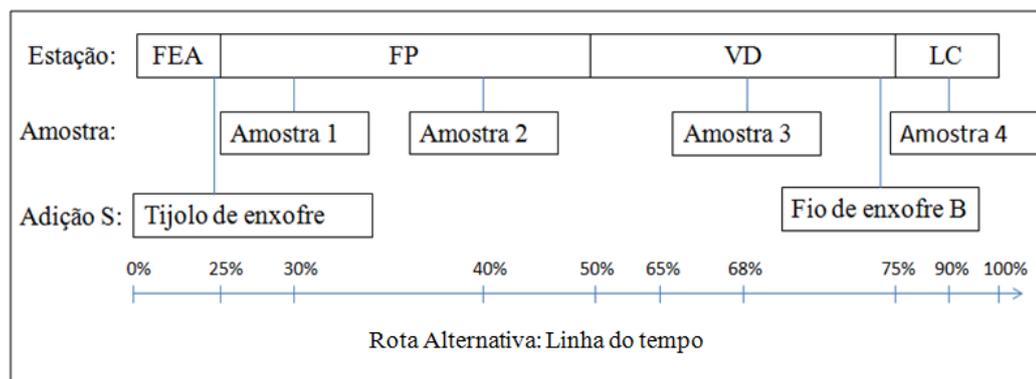


Figura 26. Esquema das amostragens e adições de enxofre na rota alternativa



4.3.2.2. Medições de temperatura

O conhecimento da temperatura das diferentes etapas do processo é necessário para determinar a composição química da escória líquida, para o cálculo

da basicidade ótica, assim como para os cálculos dos modelos teóricos de capacidade de enxofre.

No momento em que foram retiradas as amostras de aço e escória ao longo do processo, foi realizada a medição de temperatura do banho. Para isso utilizou-se o medidor de temperatura do fabricante Heraeus Electro-Nite, conforme descrito por Bielefeldt, 2005.

4.3.2.3. Análises químicas realizadas

Nas amostras de aço, a composição química foi realizada com espectrometria de emissão óptica e analisador por combustão direta, localizados no laboratório químico da usina siderúrgica. O método de preparação das amostras pode ser visualizado no trabalho realizado por Bielefeldt (2005).

Os equipamentos utilizados foram:

ARL – 4460

Para análise da composição química da amostra de aço, foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica da ARL.

Figura 27. Espectrômetro de emissão óptica ARL-4460



Fonte: Cortesia Gerdau

LECO – CS-444ls

Para uma análise de maior precisão para os elementos carbono e enxofre, foi utilizado o determinador LECO.

Figura 28. Determinador de carbono e enxofre LECO 444Ls



Fonte: Cortesia Gerdau

PHILIPS – PW 2600 (WDX)

Nas amostras de escória, a composição química foi realizada com espectrometria de raios X.

Figura 29. Espectrômetro de raios X PW 2600



Fonte: Cortesia Gerdau

4.3.3. Cálculo de Ls teórico

O segundo objetivo do trabalho é determinar o melhor modelo de previsão de enxofre aos dados da planta.

Os modelos escolhidos para a verificação dos dados industriais foram os fundamentados na basicidade ótica, devido à facilidade de ser calculado e incorporado como um parâmetro industrial, além de ter boa aderência com dados experimentais (TANIGUCHI, 2009).

Para realizar essa validação do modelo com os dados industriais, foram comparados os valores da partição de enxofre (Ls) industrial e teórico ao longo do processo produtivo.

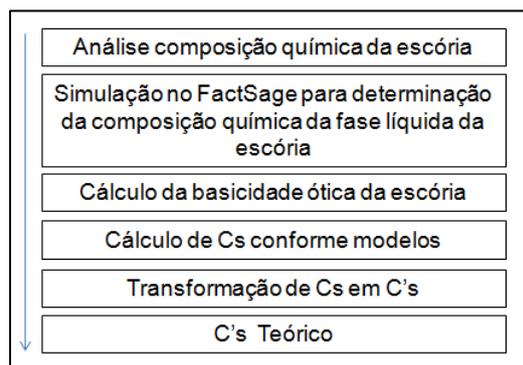
O Ls industrial foi obtido a partir dos dados de enxofre na escória e no aço realizado durante o processo de fabricação. Para o cálculo de Ls teórico, calculou-se C's, fS e hO a partir dos dados industriais, utilizando-se da Eq. 3.22.

$$Ls \text{ teórico} = [(\%S)/\%S] = Cs' \cdot [fS/hO] \quad (\text{Eq. 3.22})$$

4.3.3.1. Determinação de C's

O método de obtenção de C's pode ser visualizado na Figura 30.

Figura 30. Linha de raciocínio para obtenção de C's Teórico



O passo A para a obtenção de C's teórico foi determinar a composição química ao longo do processo produtivo, assim como sua temperatura. Essa etapa foi discriminada anteriormente conforme seção 4.3.2 deste trabalho.

O passo B foi, obter a fração e composição química da fase líquida da escória. O estudo termodinâmico foi realizado com o programa comercial *FactSage*, versão 6.3. Uma descrição geral do programa foi realizada por Bale (2002). Modificações

recentes no *FactSage* e seus bancos de dados podem ser encontradas em Bale (2008) e Bale (2016). É um programa comercial, resultado da fusão entre o F*A*C*T/FACT-Win e ChemSage. Os cálculos termodinâmicos foram realizados através do módulo *Equilib*, disponível no FactSage. No módulo Equilib, os bancos de dados foram o FACT-FactPS (substâncias puras estequiométricas) e FACT-FToxid (para óxidos e enxofre) para obter a fração e composição de fase líquida e sólida das escórias.

O passo C foi calcular a basicidade ótica teórica utilizando a composição química da fase líquida e temperatura. A equação de Duffy (1976) foi utilizada:

$$\Lambda_{th} = X_1 \cdot \Lambda_1 + X_2 \cdot \Lambda_2 + X_3 \cdot \Lambda_3 \dots + X_n \cdot \Lambda_n$$

Em que:

Λ_{th} = Basicidade Ótica Teórica

X_n = Fração equivalente de oxigênio que o óxido n fornece ao sistema

Λ_n = Basicidade Ótica tabela do óxido n

A fração molar do componente foi calculada seguindo a seguinte equação:

$$N_i = \%i/M_i / \sum(\%i/M_i)$$

Onde:

N_i = Fração molar do componente da escória

M_i = Massa molar do componente da escória

As massas molares utilizadas se encontram na Tabela 12.

Tabela 12. Massa Molar utilizada para cálculo de fração molar da escória

Composto	Massa Molar
Al ₂ O ₃	101,96
CaO	56,08
FeO	71,84
MgO	40,30
MnO	70,93
SiO ₂	60,08

FONTE: SILVA,1998

Para determinação da fração molar de oxigênio, foi utilizada a seguinte equação:

$$X = \frac{\text{fração molar do componente} \times \text{número de átomos de oxigênio na molécula}}{\sum (\text{fração molar do componente} \times \text{número de oxigênios na molécula de óxido})}$$

Os valores da basicidade ótica dos óxidos em estudo estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Basicidade ótica utilizada para os principais compostos da escória

Composto	Basicidade Ótica (Λ)
Al ₂ O ₃	0,60
CaO	1,00
FeO	0,51
MgO	0,78
MnO	0,65
SiO ₂	0,48

FONTE: SILVA, 1998

O passo D foi obter os valores de Cs calculado, utilizando os modelos fundamentados na basicidade ótica desenvolvidos ao longo dos estudos realizados com o conceito de capacidade de sulfeto da escória. Para isso foi utilizado o valor de basicidade ótica calculado, a composição química da escória e a temperatura.

Sommerville e Sosinky (SS ou S-S):

$$\log Cs = (22690 - 54640\Lambda)/T + 43,6\Lambda - 25,2$$

Young:

$$\log Cs = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - 11710/T - 0,022223(\%SiO_2) - 0,02275(\%Al_2O_3)$$

Shankar:

$$Cs = 9,852 \cdot 10^{-6} (\%Al_2O_3) + 0,010574 (\Lambda) \times 1/T + 0,002401$$

Taniguchi:

$$-\log C_s = 7,35 + 94,89 \log \Lambda - (10051 + \Lambda(-388(\%MgO) + 287(\%MnO)))/T + 0,2284 (\%SiO_2) + 0,1379(Al_2O_3) - 0,0587(\%MgO) + 0,0841(\%MnO)$$

Onde

Λ = Basicidade ótica calculada

T = Temperatura

% em massa dos elementos da escória

O passo E realizado foi transformar Cs em C's, apartir da Eq. 3.27.

$$C_s' = C_s \cdot e^{(3,76 - 3176/T)} \quad (\text{Eq. 3.27})$$

4.3.3.2. Determinação de fS

O cálculo do coeficiente de atividade Henriana do enxofre foi determinado pela equação de Wagner, conforme Eq. 3.28.

$$\log f_S = \sum (e_s^j \cdot [\%j]) \quad (\text{Eq. 3.28})$$

Na Tabela 14, encontram-se os valores de coeficiente de interação dos elementos utilizados para determinação de fS.

Tabela 14. Coeficientes de interação com enxofre utilizados para o cálculo de fS.

e_s^S	$-0,153 + 233/T$
e_s^C	0,113
e_s^{Si}	0,063
e_s^{Al}	0,035
e_s^{Mn}	-0,026

Fonte: SLOVIC, 2010

4.3.3.3. Determinação de hO

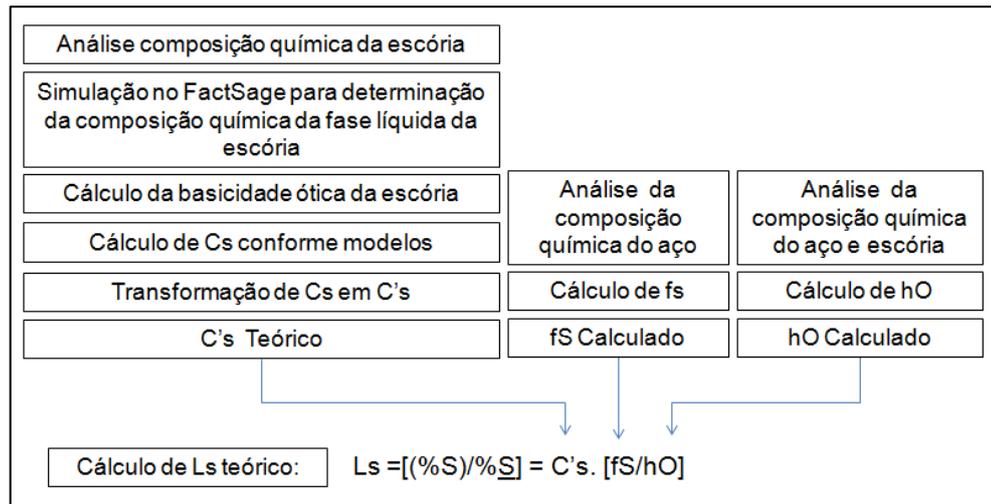
Para determinação de hO foi utilizada a equação de equilíbrio com o alumínio e as equações de Ohta e Suito.

$$\log (hO): 1/3 \cdot [(-64000/T) + 20,57 - 2 \cdot \log(\%Al) + \log(aAl_2O_3)] \quad (\text{Eq. 3.26})$$

$$\text{Log}(a\text{Al}_2\text{O}_3) = \{-0,275(\%\text{CaO}) + 0,167 (\% \text{MgO})\}/(\%\text{SiO}_2) + 0,033(a\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,560 \quad (\text{Eq. 3.27})$$

O esquema da obtenção de Ls teórico pode ser visualizado na Figura 31.

Figura 31. Esquema geral da determinação de Ls teórico



4.3.4. Validação de Ls teórico e Ls industrial

O segundo objetivo do trabalho é validar o Ls teórico e industrial. Com os valores obtidos, foi avaliada a aderência dos dados dos modelos utilizados para determinação de Cs. Conforme Anderson (1999), o efeito cinético do processo tem significativa importância quanto à alteração da composição química da escória e conseqüentemente equilíbrio do enxofre. A escolha da amostra foi realizada considerando o maior tempo de residência entre aço e escória sem adição de fio de enxofre. Logo, para rota padrão foi escolhida a amostra 2, e na rota alternativa a amostra 3.

4.3.5. Evolução de Ls durante processo

O terceiro objetivo foi avaliar a evolução da partição do enxofre ao longo da produção do aço nas rotas estudadas. A partir do modelo que apresentou melhor validação com os dados industriais, foi avaliado o comportamento de Ls teórico e industrial ao longo do processo.

4.3.6. Estabilização do enxofre na amostra 4

Para avaliar a estabilização do enxofre no aço na amostra 4, foi analisada a capacidade do processo via análise estatística, utilizando-se do software MiniTab 16.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de ambas as rotas de produção foram sintetizados para melhor visualização e discussão dos mesmos.

5.1. RESULTADO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

Nas Tabelas 15 e 16, pode-se observar os valores médios encontrados pelos principais elementos químicos do aço em estudo, com exceção do enxofre.

Tabela 15. Evolução da composição química média do aço na rota padrão.

Amostra/Rota	C	Mn	Si	Al
1 / Padrão	0,19%	0,32%	0,16%	0,0020%
2 / Padrão	0,61%	0,41%	0,19%	0,0018%
3 / Padrão	0,67%	0,52%	0,20%	0,0018%

Tabela 16. Evolução da composição química média do aço na rota alternativa.

Amostra/Rota	C	Mn	Si	Al
1 / Alternativa	0,23%	0,34%	0,16%	0,0019%
2 / Alternativa	0,60%	0,44%	0,19%	0,0016%
3 / Alternativa	0,68%	0,52%	0,20%	0,0015%

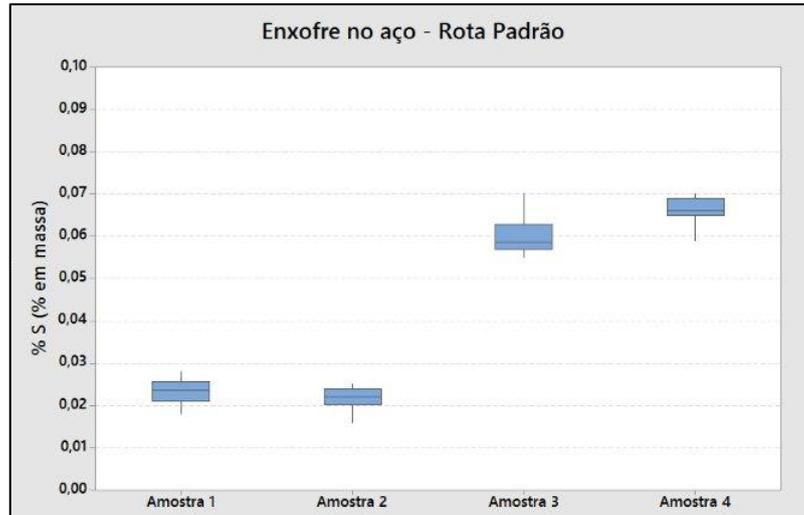
Nota-se uma alteração significativa de carbono e manganês ao longo do processo de ajuste químico do Forno-panela. Conforme Slovic (2012), esses elementos influenciam de forma significativa a atividade do enxofre (fS) e logo o Ls do sistema. De acordo com Slovic (2012), quanto maior a quantidade de carbono, maior o fS, favorecendo a dessulfuração do aço. O manganês apresenta comportamento inverso, reduzindo fS.

O alumínio não apresentou variação significativa ao longo do processo

5.2. EVOLUÇÃO DO ENXOFRE NO AÇO

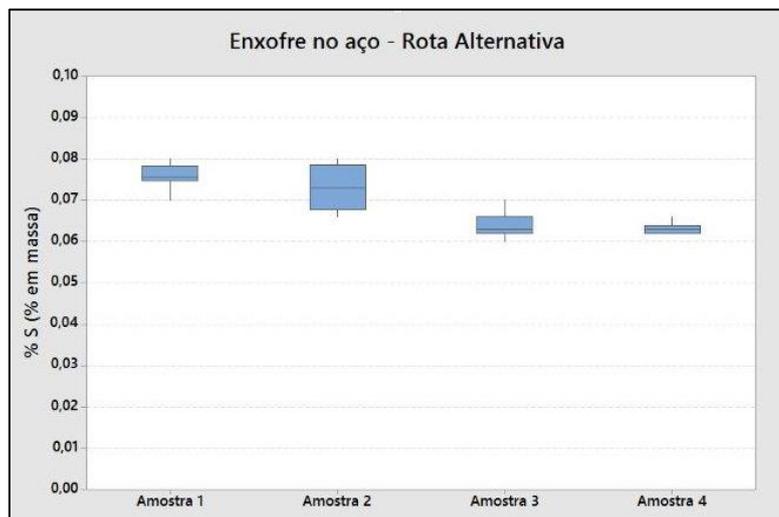
Com relação ao enxofre, elemento principal deste trabalho, o comportamento ao longo das rotas apresentou valores médios muito diferentes nas rotas estudadas, conforme pode ser visualizada nas Figuras 32 e 33.

Figura 32. Evolução do enxofre no aço – Rota padrão



Na rota padrão, os valores das primeiras amostras (1 e 2) são oriundas da carga metálica, gusa, ligas e escorificantes adicionados no processo. A adição de enxofre após o vácuo (amostra 3) indicou um aumento na média de 0,022% para 0,062%.

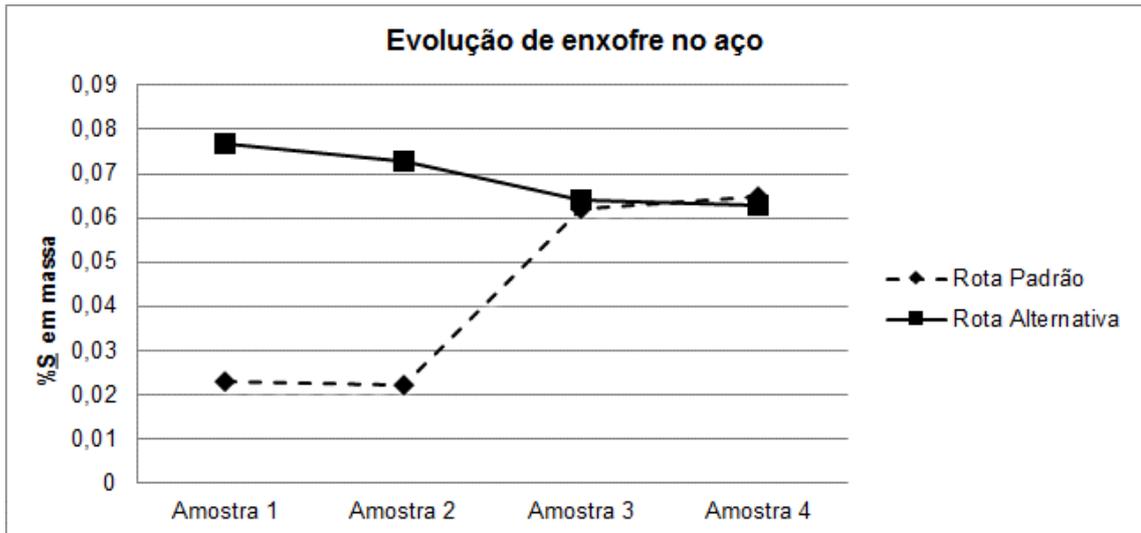
Figura 33. Evolução do enxofre no aço – Rota alternativa



Na rota alternativa, a adição durante o vazamento elevou o percentual inicial de enxofre, com média na amostra 1 de 0,077% no banho. A queda constante desse valor ao longo das provas 1, 2 e 3 indica o processo de dessulfuração pela escória.

A evolução do enxofre no aço ao longo do processo pode ser visualizado na Figura 34:

Figura 34. Comparação da evolução de enxofre em cada rota de produção



Comparando as rotas, entre amostras 1 e 2, é possível observar uma menor variação dos valores de enxofre encontrados na rota padrão. Conforme Ribeiro (2014) e Seetharaman (2005), esse comportamento é esperado devido à maior disponibilidade inicial de enxofre no banho para reação de dessulfuração na rota alternativa, o que promove a dessulfuração.

Outra observação na rota alternativa é a maior taxa de dessulfuração entre as amostras 2 e 3 quando comparadas às amostras 1 e 2. A amostra 3 é retirada após o processo de vácuo, e conforme Zhang (2003) a agitação promovida aumenta a taxa de dessulfuração do sistema. Anderson (2000) também observou que a maior taxa de dessulfuração ocorre após grandes interações entre escória e aço, o que ocorre no processo de desgaseificação.

A amostra 4 apresentou médias muito similares nas rotas estudadas. A dispersão dos resultados será discutida posteriormente.

5.3. RESULTADO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA

Os resultados de composição química médios dos principais elementos químicos analisados pelo laboratório químico podem ser visualizados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17. Evolução da composição química média da escória na rota padrão. Valores em % em massa.

Amostra/Rota	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	MnO	SiO ₂	F
1 / Padrão	20,3%	44,9%	0,9%	14,2%	0,7%	17,4%	0%
2 / Padrão	20,6%	44,3%	1,6%	14,1%	0,8%	17,4%	0%
3 / Padrão	19,4%	42,3%	0,9%	15,6%	0,5%	19,6%	0%

Tabela 18. Evolução da composição química média da escória na rota alternativa. Valores em % em massa.

Amostra/Rota	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	MnO	SiO ₂	F
1 / Alternativa	20,4%	42,4%	1,6%	17,6%	0,9%	14,0%	0%
2 / Alternativa	20,6%	39,2%	1,9%	18,7%	0,6%	16,2%	0%
3 / Alternativa	19,8%	38,3%	1,0%	19,6%	0,7%	17,6%	0%

Pode se observar valores muito similares ao longo do processo e das diferentes rotas de produção. Conforme Anderson (1999), uma queda nos valores de CaO e Al₂O₃ é esperado devido ao aumento de SiO₂ e MgO. O aumento de SiO₂ é devido ao processo de desoxidação desse aço e MgO pode ser explicado por remoção do refratário (Anderson 2000).

A alumina, que é fator importante tanto para determinação do Cs da escória, como de hO, se manteve praticamente constante em todo o processo.

É importante destacar a ausência de flúor na composição química da escória, já que, conforme Derin (2010), esse elemento prejudica modelos tais como os fundamentados em basicidade ótica.

5.3.1. Evolução do enxofre na escória

O enxofre na escória apresentou comportamento similar em ambas as rotas de estudo, embora com magnitude diferente ao longo do processo, como pode ser visualizada nas Figuras 35 e 36.

Figura 35. Evolução do enxofre na escória da rota padrão

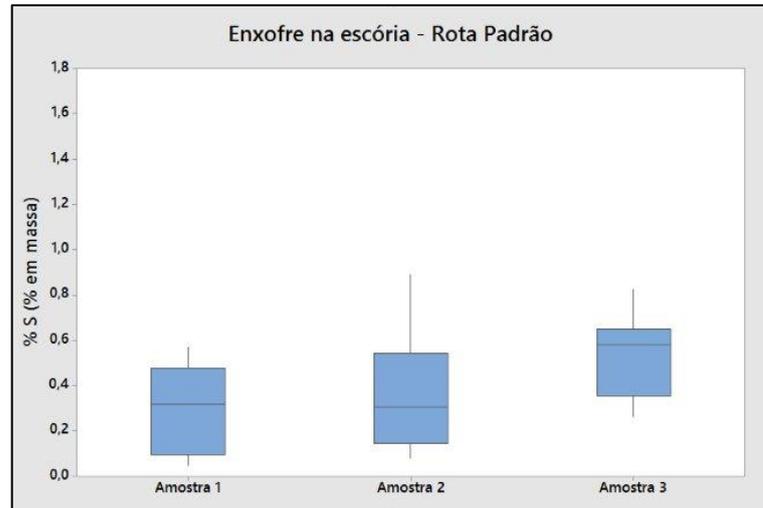
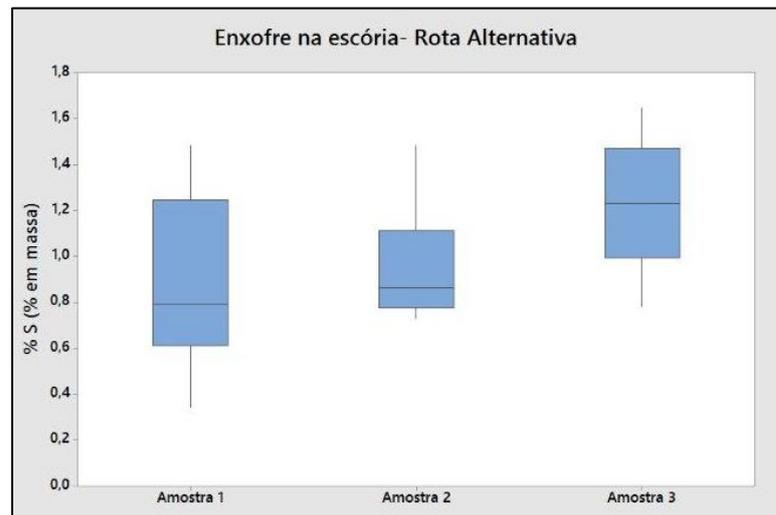


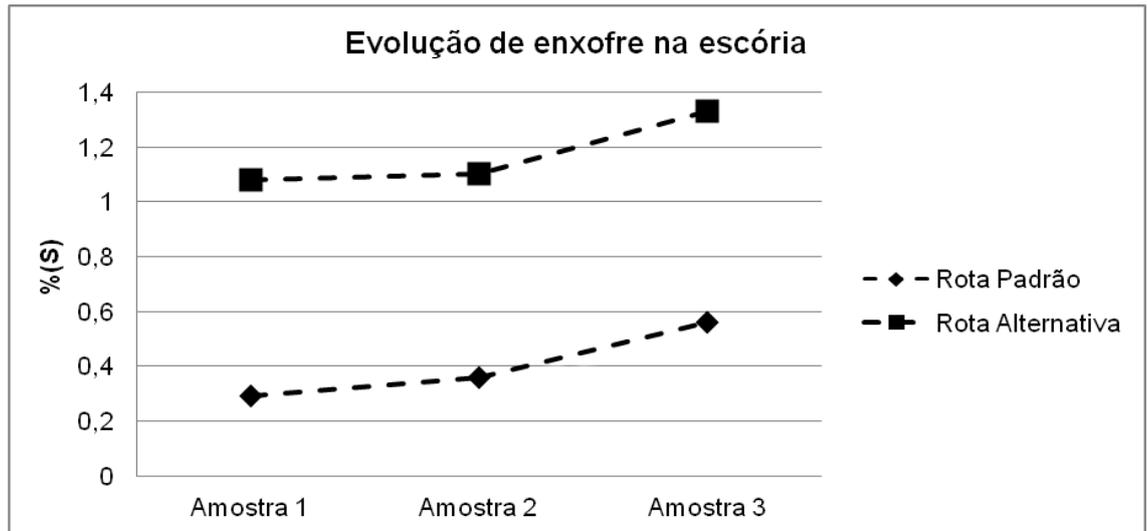
Figura 36. Evolução do enxofre na escória da rota alternativa



Em ambas as rotas, o enxofre da escória aumentou durante o processo, indicando o processo de dessulfuração pela escória. A rota alternativa apresentou maior dispersão de valores na amostra 1. Uma hipótese para essa variação é a diferença de rendimento do elemento na adição durante o vazamento, já que o mesmo entra em combustão facilmente.

Na Figura 37 é possível observar a diferença de magnitude do elemento ao longo do processo do processo.

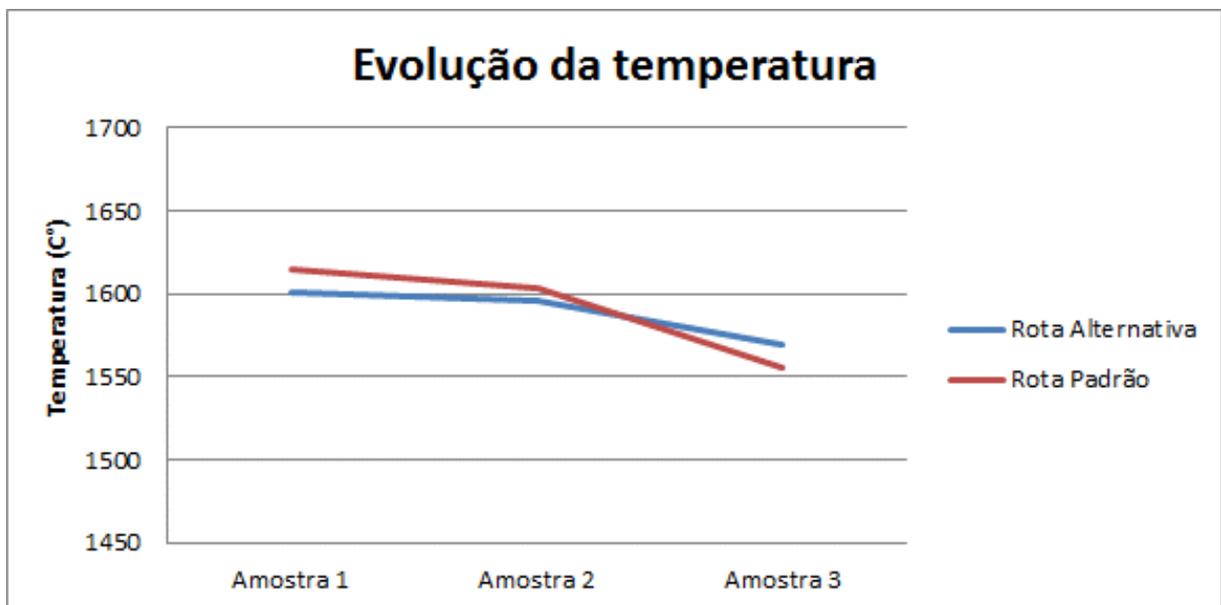
Figura 37. Comparativo de evolução de enxofre na escória em ambas as rotas de produção



5.4. EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA

A Figura 38 apresenta a média de temperatura ao longo do processamento do aço em estudo.

Figura 38. Evolução da temperatura média das corridas ao longo do processamento



Na Figura 38 pode-se notar uma maior queda de temperatura após o vácuo, demonstrada pela diferença entre as amostras 2 e 3 ambas as rotas. A temperatura na amostra 3 apresentou uma queda maior na rota padrão. Uma das razões é que na rota padrão, ocorre a primeira injeção de fio de enxofre antes da amostragem, reduzindo a temperatura do banho. Conforme Sosinsky, a temperatura mais elevada

na rota alternativa propicia uma dessulfuração maior. Em função da prática operacional adotada para controle de temperatura, a dispersão térmica é de 10°C.

5.5. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA FRAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA LÍQUIDA DA ESCÓRIA

Conforme Pretorius, para a determinação da basicidade ótica da escória, é necessário levar em consideração a fração líquida da escória, pois é ela que efetivamente participa do equilíbrio químico e conseqüentemente da dessulfuração.

Utilizando o software FactSage, o percentual de fração líquido variou entre 88 à 95% nas rotas e foram obtidos os valores corrigidos dos principais componentes da escória.

Tabela 19. Composição química média da fase líquida da rota padrão.

Amostra/Rota	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	MnO	SiO ₂	F
1 / Padrão	22,2%	48,5%	0,6%	9,1%	0,9%	18,9%	0%
2 / Padrão	22,4%	47,9%	0,9%	9,3%	0,4%	19,0%	0%
3 / Padrão	21,5%	46,9%	0,3%	9,2%	0,3%	20,7%	0%

Tabela 20. Composição química média da fase líquida da rota alternativa.

Amostra/Rota	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	MnO	SiO ₂	F
1 / Alternativa	24,1%	48,8%	1,0%	8,7%	0,9%	16,5%	0%
2 / Alternativa	23,9%	45,1%	1,2%	10,4%	0,6%	18,8%	0%
3 / Alternativa	23,2%	44,3%	0,63%	10,6%	0,6%	20,6%	0%

Os valores encontrados nas corridas apresentaram médias muito similares entre as rotas. Porém, os valores percentuais dos elementos CaO e MgO apresentaram alteração quando comparado aos valores original das escórias, devido à fração sólida presente na escória.

Conforme SHI (2010), o CaO e MgO são os maiores agentes de dessulfuração das escórias baseadas em CaO-MgO-Al₂O₃-SiO-MnO.

5.6. EVOLUÇÃO DA BASICIDADE ÓTICA

O cálculo de basicidade ótica foi realizado utilizando a composição química da fase líquida da escória, a temperatura em que foi realizado a amostragem e os valores tabelados de basicidade ótica de cada componente da escória.

Figura 39. Evolução da basicidade ótica na rota padrão

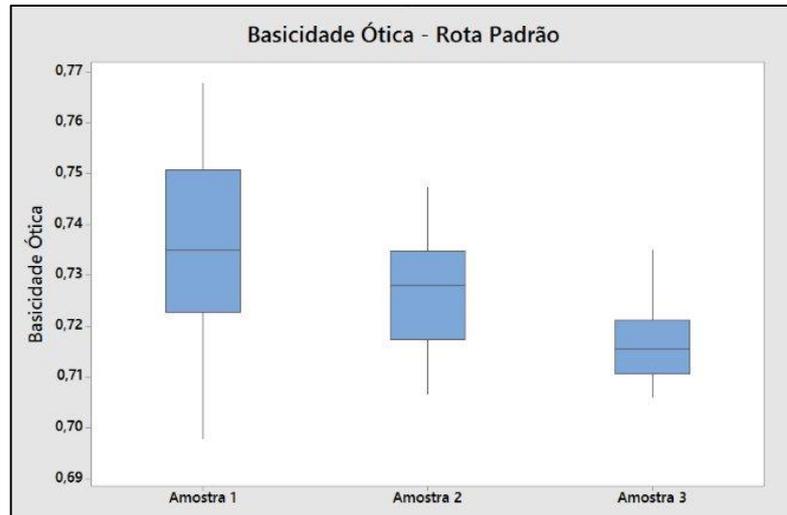
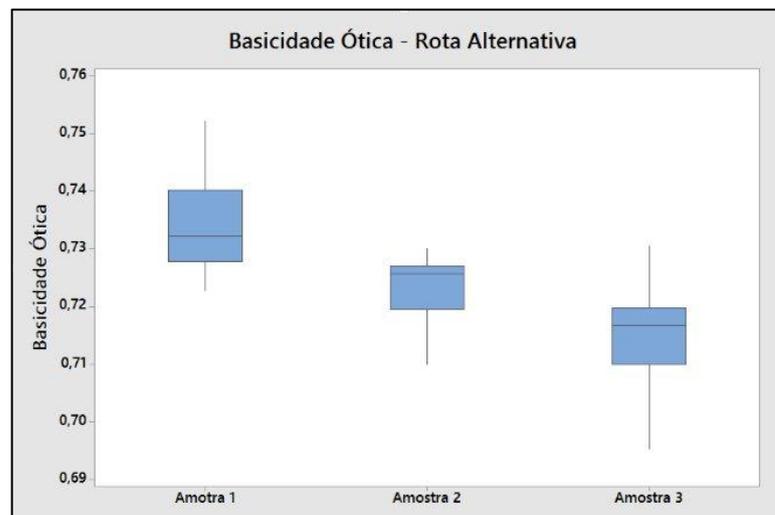


Figura 40. Evolução da basicidade ótica na rota alternativa



Os valores observados de basicidade ótica de ambas as rotas apresentaram valores similares ao longo das rotas de produção. Na amostra 3, a variação entre as rotas é muito similar, variando de 0,70 à 0,74. A queda dos valores médios das basicidades óticas ao longo das amostras é devido principalmente a redução do CaO, conforme mencionado anteriormente nos resultados da análise da composição da escória.

5.7. CÁLCULO DE CS DOS MODELOS TESTADOS

Com os resultados calculados de basicidade ótica, composição da escória e temperatura, foi obtido o logCs ao longo do processo nas diferentes amostras e rotas, conforme Tabelas 21 e 22 abaixo:

Tabela 21. Média de logCs para cada modelo avaliado na rota padrão.

Amostra / Rota	SS	Young	Shankar	Taniguchi
1 / Padrão	-2,38	-2,42	-2,75	-2,73
2 / Padrão	-2,54	-2,54	-2,79	-2,83
3 / Padrão	-2,93	-2,83	-2,89	-3,00

Tabela 22. Média de logCs para cada modelo avaliado na rota alternativa.

Amostra / Rota	SS	Young	Shankar	Taniguchi
1 / Alternativa	-2,43	-2,46	-2,76	-2,76
2 / Alternativa	-2,66	-2,63	-2,81	-2,94
3 / Alternativa	-2,86	-2,79	-2,86	-3,00

Pode-se observar a evolução dos valores de logCs ao longo do processamento do aço, reduzindo a capacidade de sulfeto.

Com o objetivo de avaliar a linearidade dos valores de logCs calculados em cada modelo, foi realizado uma comparação com valores encontrados na literatura. Os dados de basicidade ótica médio e logCs calculados em cada modelo testado foram confrontados com os dados de literatura dos trabalhos de Shankar (2006), Shi (2010) e Taniguchi (2009). Em ambas as rotas foi comparados os valores de logCs na temperatura de 1550°C.

Figura 41. Relação entre logCs calculado e basicidade ótica na rota padrão em 1873K – Amostra 2

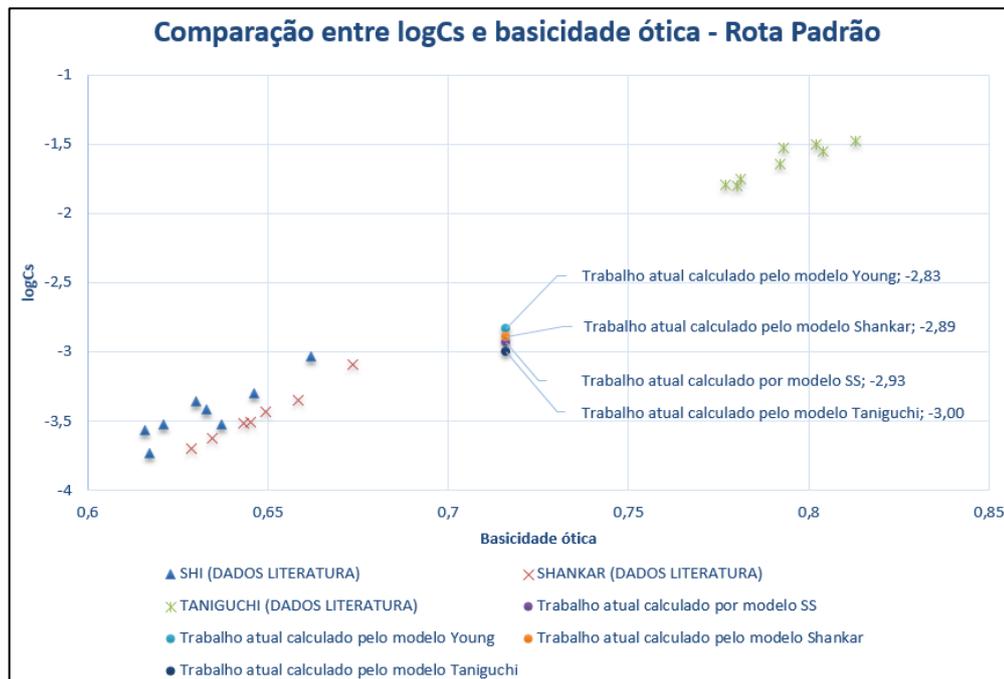
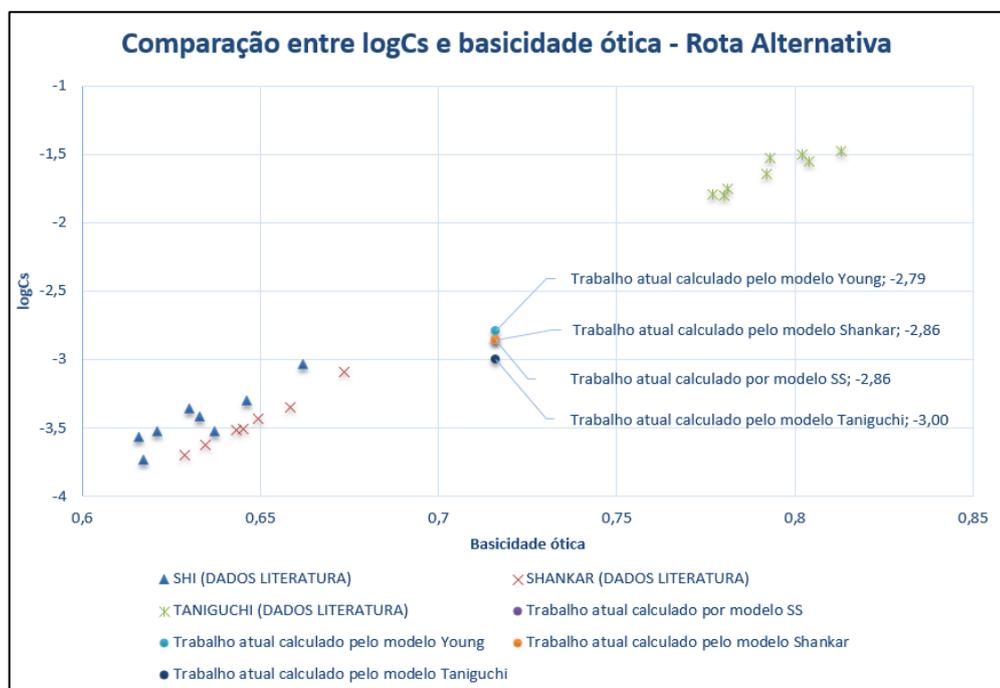


Figura 42. Relação entre logCs calculado e basicidade ótica na rota alternativa em 1873K – Amostra 3



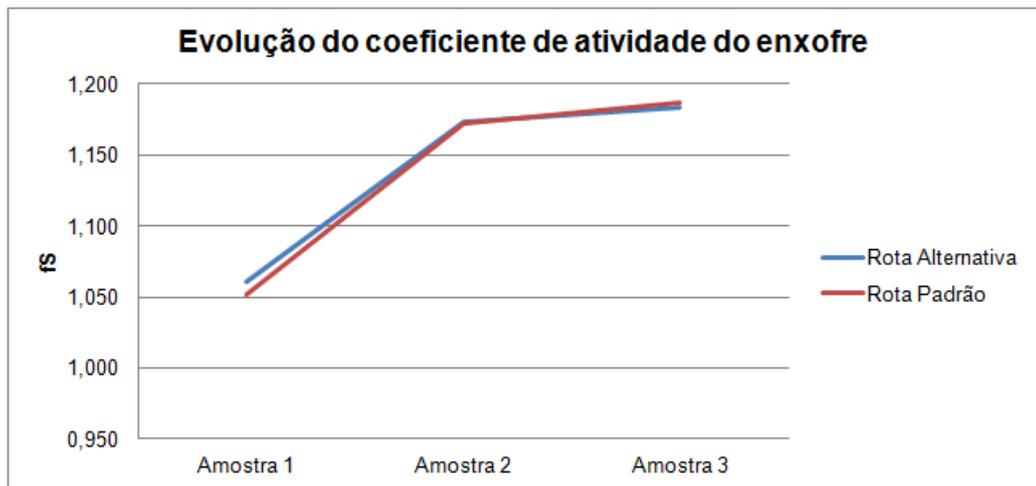
Embora os valores de basicidade ótica do presente trabalho sejam de ordem diferente, é possível visualizar o aumento de Cs com o aumento da basicidade ótica, conforme descrito por Sosinsky.

A linearidade dos dados do trabalho atual com os valores da literatura dos trabalhos de Shankar, Shi e Tanaguchi apresentou influência do modelo testado. Isso pode ser explicado pelas diferenças entre os métodos obtidos

Evolução do coeficiente de atividade do enxofre - f_S

A evolução do coeficiente de atividade do enxofre no aço pode ser visualizada na Figura 43

Figura 43. Evolução do coeficiente de atividade do enxofre em cada rota de produção

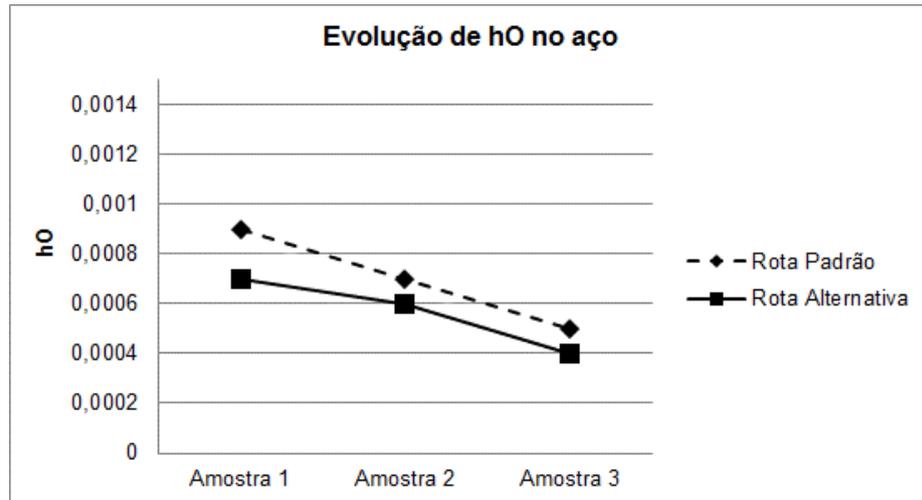


Sobre f_S , foi observado a evolução dos valores ao longo da corrida. Conforme discutido sobre a evolução da composição química do aço, quanto maior a quantidade de carbono, maior o f_S .

Evolução do h_O

A evolução da atividade henriana do oxigênio no aço pode ser visualizada na Figura 44.

Figura 44. Evolução da atividade do oxigênio em cada rota de produção



Para hO, foi observado uma queda dos valores ao longo do processamento da corrida. Conforme Anderson (2000) esse comportamento é esperado e pode ser explicado pela variação do alumínio e da composição da escória ao longo do processo.

5.8. VALIDAÇÃO DE LS TEÓRICO AO Ls INDUSTRIAL

Conforme descrito na metodologia, foi realizada a validação de Ls industrial e Ls teórico da rota padrão, conforme Figuras 46 à 49.

Figura 45. Comparação entre Ls Experimental e Ls Teórico para o modelo SS na amostra 2

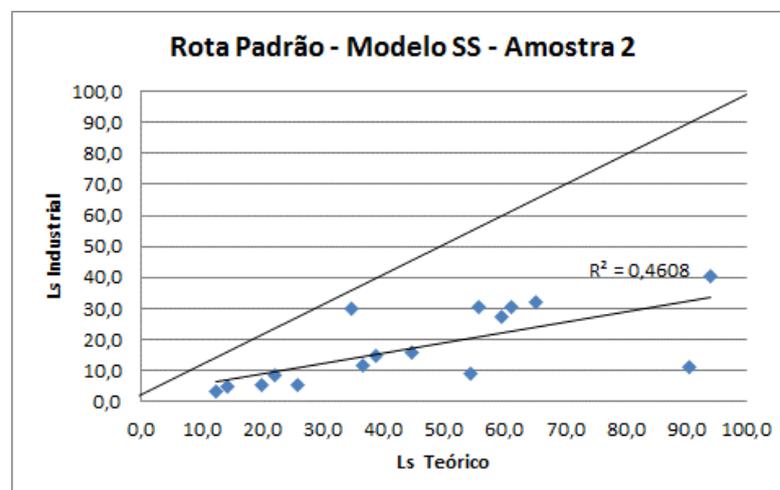


Figura 46. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo Young na amostra 2

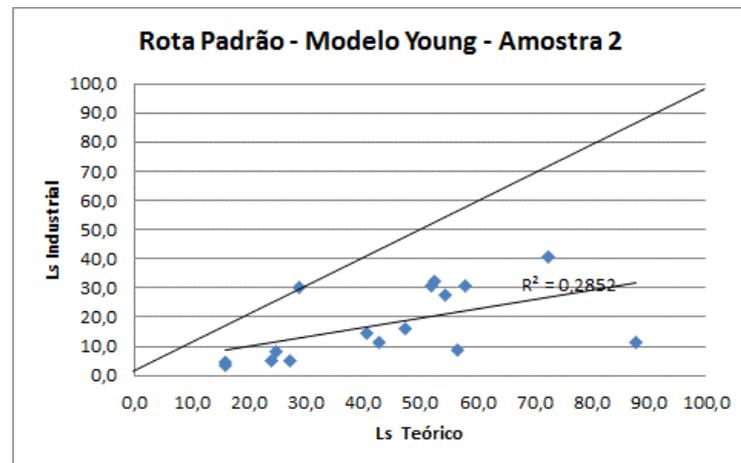


Figura 47. Comparação entre Ls industrial e Ls teórico para o modelo Shankar na amostra 2

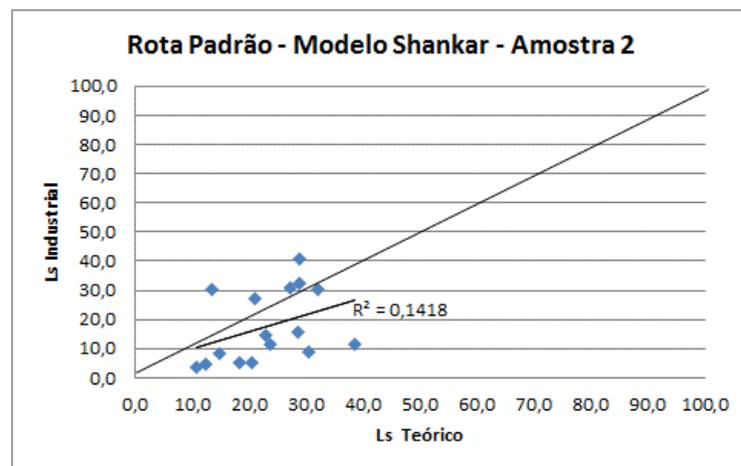
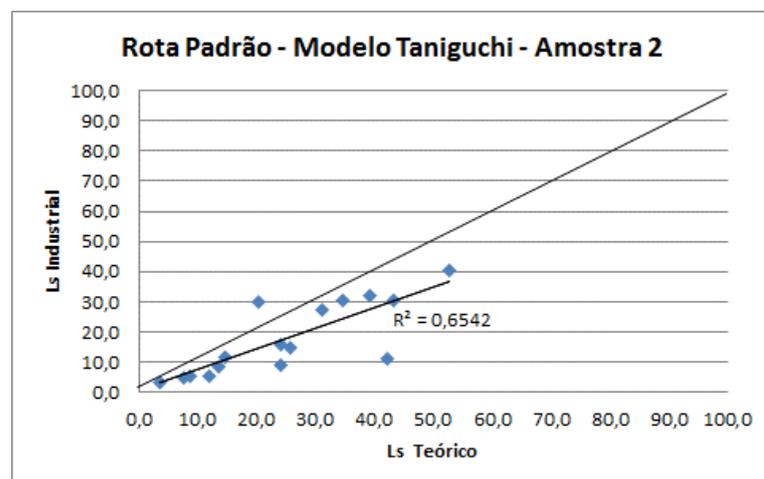


Figura 48. Comparação entre Ls industrial e Ls teórico para o modelo Taniguchi na amostra 2



Conforme descrito no método, para a rota padrão foi escolhido a amostra 2 para realização da comparação de Ls. Avaliando os resultados na rota padrão apresentados em cada modelo testado, o Ls teórico baseado por Taniguchi foi o que teve melhor resposta para o processo avaliado nesse trabalho.

Nas Figura 49 à 52 seguem os resultados da comparação entre Ls teórico e Ls industrial na rota alternativa.

Figura 49. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo SS na rota alternativa – amostra 3

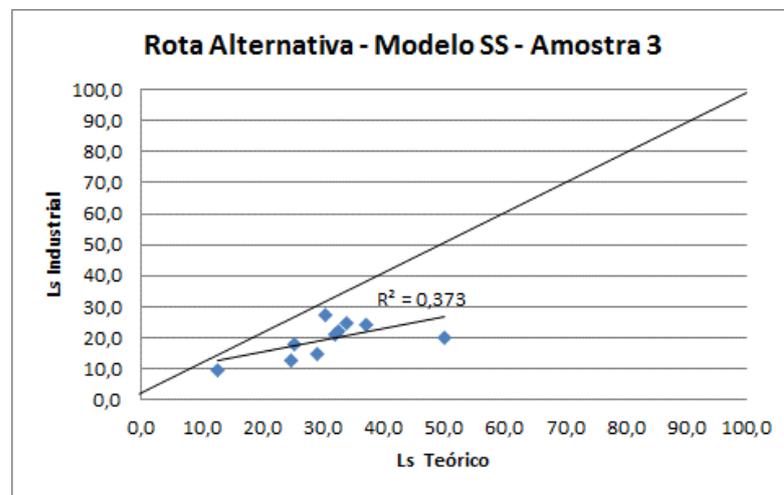


Figura 50. Comparação entre Ls industrial e Ls teórico para o modelo Young na rota alternativa – amostra 3

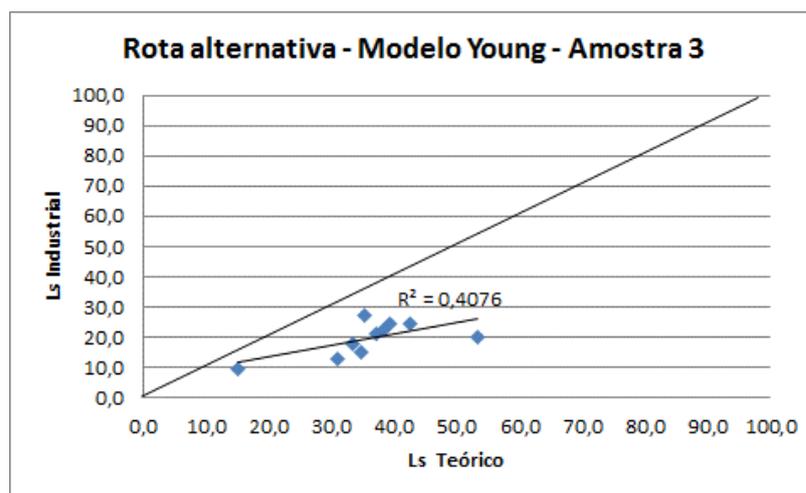
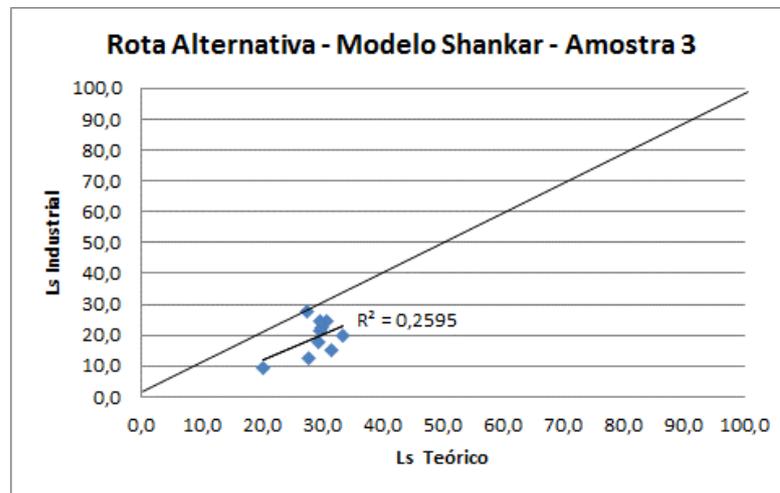
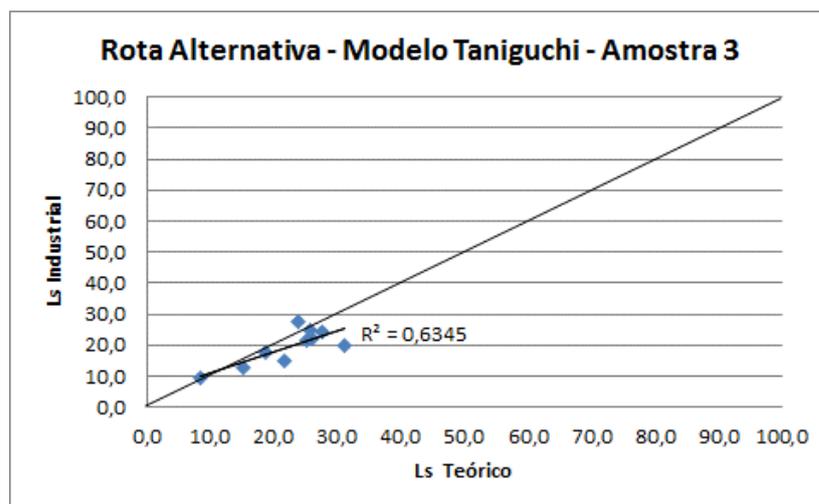


Figura 51. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo Shankar na rota alternativa – amostra 3



Na rota alternativa, assim como na rota padrão, o modelo proposto por Taniguchi também apresentou melhor aderência aos dados industriais. Essa melhor validação dos dados possivelmente é devido ao tipo de escória utilizada para o desenvolvimento do modelo de obtenção de Cs.

Figura 52. Comparação entre Ls Industrial e Ls Teórico para o modelo Taniguchi na rota alternativa – amostra 3



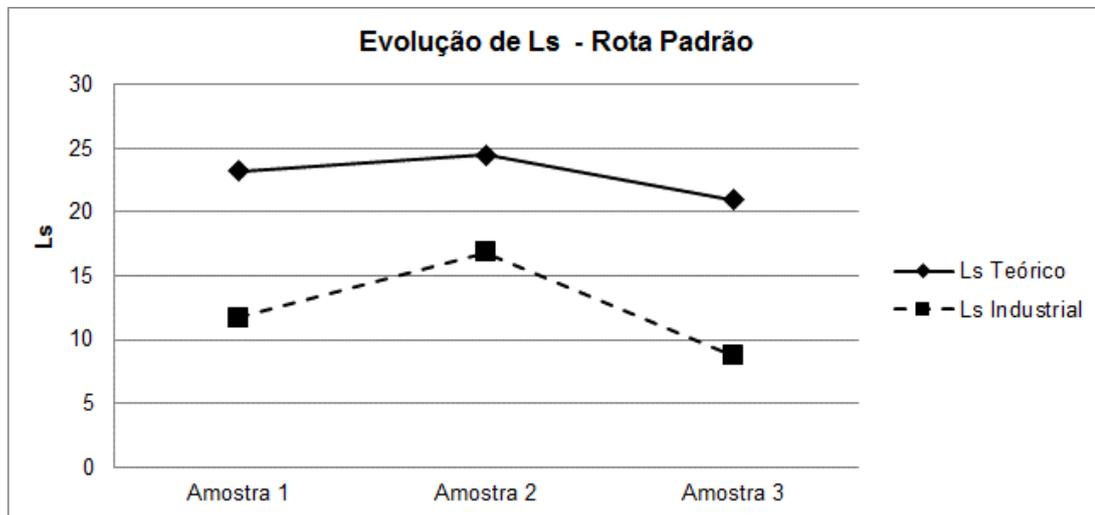
É possível observar que existe um deslocamento positivo do modelo teórico de Taniguchi frente aos dados industriais. Possíveis razões para essa diferença são a imprecisão da análise química da escória inerente ao processo, a diferença de equilíbrio químico ao longo do processo e a atividade de oxigênio calculada a partir do equilíbrio com o alumínio. Vale observar que, mesmo o modelo de Taniguchi sendo

válido para o intervalo de escória utilizado, ele foi desenvolvido em escória com percentual de Al_2O_3 maior (38%) e SiO_2 menor (7%).

Avaliação da evolução de Ls das rotas

A partir da escolha do modelo de Taniguchi foi realizada uma avaliação da evolução do Ls durante o processo de fabricação em ambas as rotas, conforme pode ser visto nas Figuras 54 e 55.

Figura 53. Evolução de Ls na rota padrão

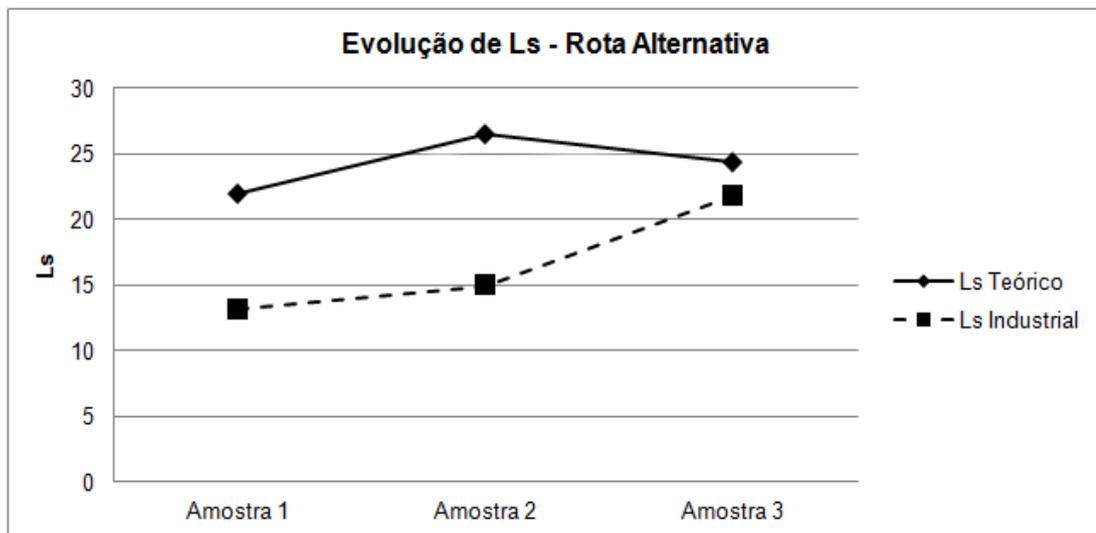


Na rota padrão, é possível observar um comportamento distinto entre o Ls industrial entre amostras 1-2 e amostras 2-3. Nas amostras 1-2, ocorre um aumento da quantidade de enxofre na escória, indicando o processo de dessulfuração. Na amostra 2, é possível observar uma aproximação entre o Ls teórico e industrial, indicando que o sistema está indo em direção ao equilíbrio. Na amostra 3, após a adição do fio de enxofre, o Ls industrial reduz significativamente de valor, aumentando a diferença entre Ls teórico e Ls industrial nessa amostra, o que, conforme Anderson (2000) é contrário ao efeito esperado após a desgaseificação. Isso indica que o sistema está mais distante do equilíbrio, devido à adição via fio, e que durante o restante do processo ainda ocorrerá o processo de dessulfuração.

Em relação ao Ls teórico, entre as amostras 1-2 foi observado um aumento de valor, indicando que o sistema aumentou a capacidade de dessulfuração do sistema. Conforme o trabalho desenvolvido por Anderson (2000), possíveis explicações para

esse aumento no valor de Ls teórico estão relacionados ao aumento de fS, redução de hO e aumento de C's entre as amostras 1 e 2. Entre as amostras 2-3 o comportamento de Ls teórico foi de redução, reduzindo o valor da relação. Conforme Anderson (1999), uma possível explicação para essa redução é a queda de temperatura, de aproximadamente 50°C que ocorre após o vácuo e redução de Cs da escória devido à mudança na composição química da escória.

Figura 54. Evolução de Ls na rota alternativa



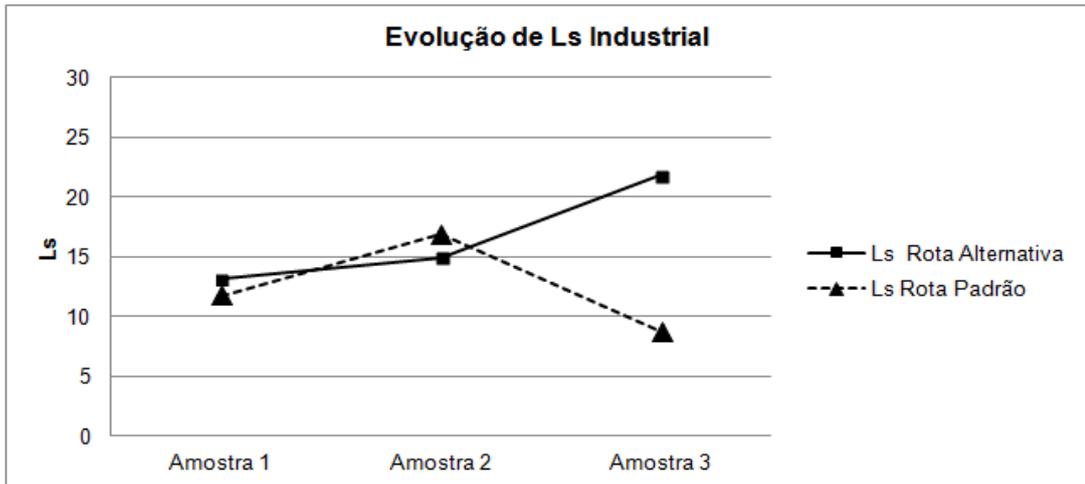
Na rota alternativa o comportamento de Ls experimental é o mesmo entre as amostras 1-2 e 2-3. Ambas apresentam aumento dos valores ao longo do processamento, indicando o processo de dessulfuração. Após a desgaseificação (amostra 3), o valor de Ls industrial é muito similar ao de Ls teórico, o que indica um maior equilíbrio do sistema, o que estaria de acordo com o trabalho desenvolvido por Anderson (1999). Anderson (1999) relata que, quanto maior for o gradiente de concentração do enxofre, maior é a dessulfuração do sistema. Logo se Ls industrial e Ls teórico estão mais próximos, logo a dessulfuração é menor e portanto, favorável para estabilização do enxofre no banho.

Entre amostra 2-3 é possível observar uma taxa maior de crescimento de Ls industrial, o que indica que a agitação promovida pela desgaseificação auxiliou o processo de dessulfuração.

Ainda sobre Ls industrial, em ambas as rotas, as amostras 1 e 2 apresentaram aumento de valor de Ls. Esse fato indica o desequilíbrio existente no início do processo entre o Ls teórico e o Ls industrial, indicando a dessulfuração que ocorre no

forno-panela. A diferença entre Ls calculada e industrial é coerente, indicando que o sistema não atingiu o equilíbrio termodinâmico ao longo do processo.

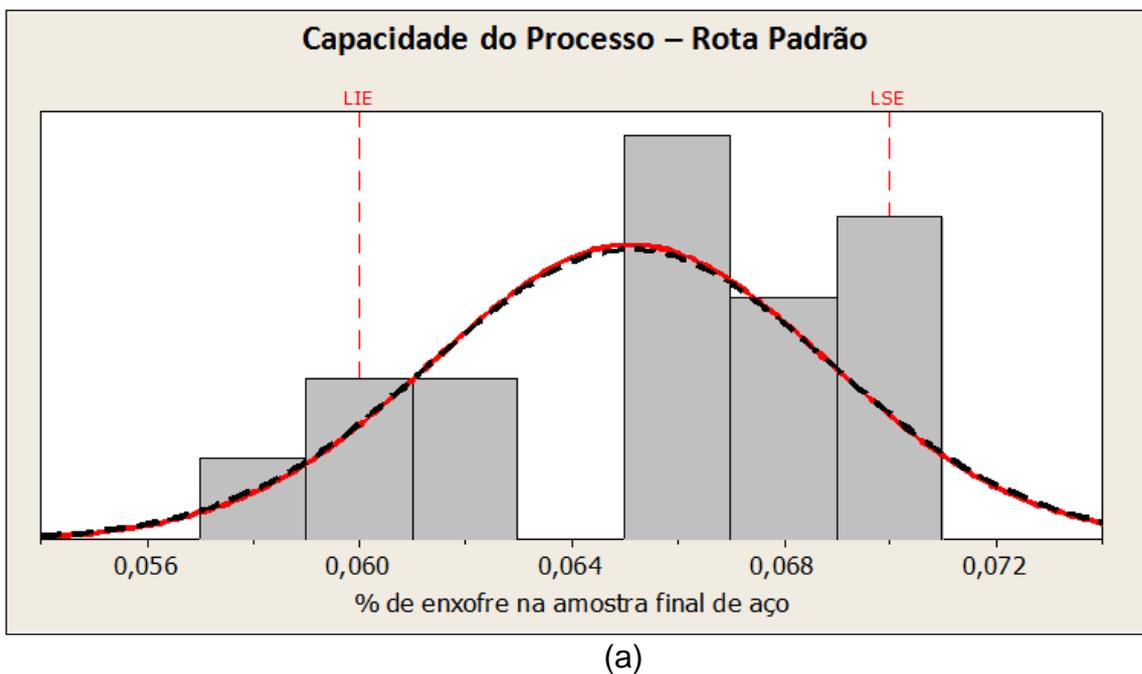
Figura 55. Comparação entre Ls Industrial das rotas de processamento

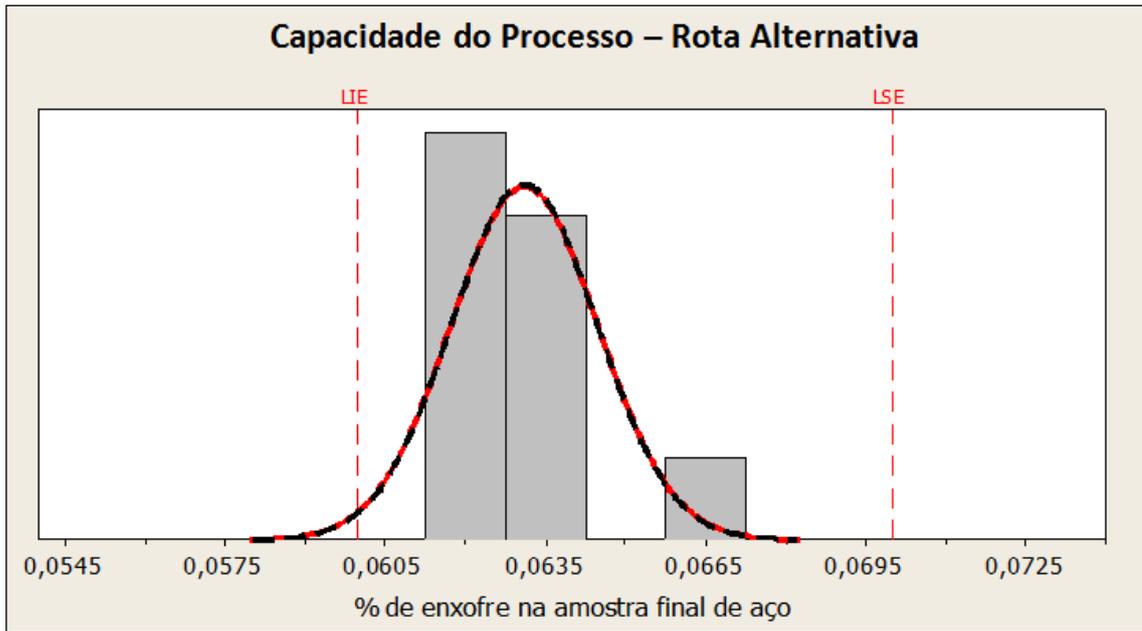


5.9. Avaliação da estabilização do enxofre na composição química final

Para cada rota estudada foi realizada o histograma de enxofre na amostra 4, utilizando os limites 0,060% à 0,070%.

Figura 56. Histograma do enxofre na composição química final do aço na rota padrão (a) e rota alternativa (b)





A partir da Figura 57, é perceptível o aumento da capacidade de processo da rota alternativa. A disparidade de resultados é significativamente maior na rota padrão, conforme pode ser visualizado na Figura 56. Essa estabilização maior na rota alternativa sugere, através dos resultados de L_s teórica e industrial, que ocorreu saturação prévia da escória frente à adição antecipada de enxofre. Em outras palavras, o enxofre está mais próximo do equilíbrio termodinâmico entre o aço e escória, evitando dessulfuração sem controle ou adições errôneas de enxofre antes de envio para o lingotamento contínuo.

6. CONCLUSÕES

O percentual de enxofre no forno-panela, amostras 1 e 2, apresentaram notável diferença entre as rotas de produção. Na escória, a rota padrão apresentou uma média de 0,32%, enquanto que na rota alternativa, os valores ficaram com média 1,09%. No aço, a rota padrão apresentou valores médios de 0,023%, enquanto que na rota alternativa, valores médios de 0,075%.

Para validação dos diferentes modelos de previsão de capacidade de enxofre com os dados industriais, foi observado que a basicidade ótica em ambas as rotas apresentaram valores muito próximos, em torno de 0,73. Os resultados da partição de enxofre baseados no modelo de Taniguchi apresentaram maior validação aos resultados experimentais. Os resultados de logCs obtidos com esse modelo foram de -2,77 à -3,00, o que significa uma variação de dezenas de Ls (de 20 à 80).

Os valores de Ls teóricos baseados no modelo de Taniguchi apresentaram comportamento similar ao longo do processo. Aumento de Ls nas amostras 1 e 2 indica estar associado ao aumento de fS, redução de hO. Redução de Ls na amostra 3 pode ser explicado pela redução de temperatura, que afeta Cs. Ls industrial apresenta comportamentos similares entre amostras 1 e 2. É possível observar um aumento em ambas as rotas que está associado à dessulfuração do sistema. Na amostra 3, Ls industrial e teórico apresentam comportamentos diferentes. Na rota padrão ocorre distanciamento entre o teórico e o industrial. Na rota padrão aproximação. Isso indica fortemente o maior equilíbrio do S entre escória e aço na rota alternativa devido à saturação previa realizada. Isso reforça a indicação de maior equilíbrio termodinâmico na rota alternativa.

A rota alternativa apresentou maior estabilidade de resultados de enxofre na amostra 4 frente a rota padrão. Na rota padrão, os valores de capacidade do processo indicam um percentual fora de especificação técnica de 9%. Na rota alternativa, esses valores são na ordem de 1%.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho foi realizado em um material com especificações não complexas em relação à limpeza do aço e exigência de níveis de hidrogênio no mesmo. Como sugestões para trabalhos futuros se pode citar:

Realizar testes com maiores tempos de processo para melhor entendimento da evolução de Ls após o vácuo;

Testar modelos em outros tipos de escória e avaliar o comportamento do enxofre ao longo do processo;

Avaliar a rota de adição alternativa em aço com especificação de degaseificação, avaliando a influência do enxofre para obtenção de baixos valores de hidrogênio;

Avaliar a rota de adição alternativa em aço com limitações de lingotabilidade;

Avaliar a rota de adição alternativa em aço com tendência à formação de macroinclusões;

Desenvolver outro método de incorporação inicial de enxofre no banho além do tijolo de enxofre, visando maior rendimento do elemento.

REFERÊNCIAS

AMG: Ferroalloy & alloying additives online handbook, www.metallurgvanadium.com/sulfurpage.html. (2013)

ANDERSON, M. A. T., Jönsson, P. G., Hallberg, M.: Optimization of ladle slag composition by application of sulphide capacity model; Ironmaking and steelmaking Vol. 27, N. 4. (2000)

ANDERSON, M. A. T., Jonsson P. G., Nzotta, M. M.: Application of the Sulphide Capacity Concept on High-Basicity Ladle Slags Used in Bearing-Steel Production; ISIJ International, Vol. 39, N. 11. (1999)

BALE, C. W. et al: FactSage Thermochemical Software and Databases - Recent Developments; CALPHAD, Vol. 33. (2009)

BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F.; HECK, N. C.: Evaluation of the slag system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. 44th Steelmaking Seminar – International. (2013)

CHIAVERINI, V.: Aços e ferro fundidos, 7^a Ed.(2012)

CHOI, J. Y., Kim, D. J., Lee, H.G.: Reaction Kinetics of desulfurization of molten pig iron using CaO-SiO₂-Al₂O₃-Na₂O slag systems; ISIJ International, Vol. 41, N. 3. (2001)

DERIN. B., Suzuki, M., Tanaka, T.: Sulphide Capacity Prediction of Molten Slags by Using a Neural Network Approach; ISIJ International, Vol. 50, N. 8. (2010)

DIMITROV, V., Sakka, S.: Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides; Journal of Applied Physics, Vol. 79, N. 3. (1996)

DIMITROV, V., Komatsu, T.: An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in term of the electronic ion polarizability and average single bond strength; Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 45, N.3. (2010)

DUFFY, J. A., Ingham, M. D.: An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept; Journal of Non-Crystalline solids, Vol. 21. (1976)

DUFFY, J. A., Ingham, M. D.: The behavior of basicity indicators ions in relation to the ideal optical basicity of glasses; Physics and chemistry of glasses, Vol. 16.(1975)

DUFFY, J. A., Ingham, M. D., Somerville, I.D.: Acid-base properties of molten oxides and metallurgical slags; Journal of chemical society, Faraday Transactions I, Vol. 74. (1978)

ENGH, T. A.: Principles of Metal Refining; Oxford University, Oxford. (1992)

FINCHAM, C. J., Ricardson, F. D.: The behavior of sulfur in silicate and aluminate melts; Proceedings of the Royal Society of London, Series A (1954)

FRUEHAN, R. J. The Making, Shaping and Treating of Steel – Steelmaking and Refining; Volume 11, Ed. Pittsburgh, PA, AISE Steel Foundation. (1998)

GERDAU: www.gerdau.com/br/pt/media-center (2013)

GHOSH, A.: Secondary Steelmaking – Principles and Applications; Ed. CRC, NY. (2001)

HERSKOVIC, J., Falconi, V., Garcia do Ó, A. M. P., Lellis, L. E., Silveira, R. C., Mundim, M. J.: Elaboração do Aço: Fusão e Refino; ABM, São Paulo, SP, Capítulo I, Teoria da Fabricação do Aço (1976)

HOLAPPA, L. E. K.: Review of ladle metallurgy; Scandinavian Journal of Metallurgy 9. (1980)

JORJENSEN, C. K.: Orbitals in atoms and molecules; Academy Press, NY, 1962.

LEBOUTEILLER, A., Courtine, P.: Improvement of a Bulk Optical Basicity Table for Oxidic Systems; Journal of Solid State Chemistry, Vol. 137, N. 1. (1998)

NZOTTA, M. M., Sichen, D., Seetharaman, S.: Sulphide capacities in Some Multi Component Slag Systems; ISIJ International, Vol. 38, N. 11. (1998)

NZOTTA, M. M., Sichen, D., Seetharaman, S.: Sulphide Capacities of “FeO”-SiO₂, CaO-“FeO” and “FeO”-MnO Slags; ISIJ International , Vol. 39, N. 7. (1999)

OHTA, H., Suito, H.: Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and activity coefficients of Fe₂O and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags; Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 29B. (1998)

PRETORIUS, E.: Fundamentals of EAF and ladle slags and ladle refining principles. (1998)

RIBEIRO, D. B.: Refino Secundário dos Aços, Cursos ABM; Programa de Educação Continuada (2014)

SEETHARAMAN, S.: Fundamentals of Metallurgy; CRC Press, NY, 1^a Ed.. (2005)

SHANKAR, A., Gorerup, M., Lahiri, A. K., Seetharaman, S.: Sulfide capacity of high alumina blast furnace slags; Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 37B. (2006)

SHI, C., Yang X., Jiao J., Li C., Guo H.: A sulphide capacity prediction model of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ ironmaking slag based on the ion and molecule coexistence theory; ISIJ International Vol. 50, N. 10. (2010)

SILVA, A. L. V. C.: Termodinâmica aplicada a aciaria, desfosforação de aço. UFF (1998)

SLOVIC, Z., Raic K. T., Nedeljkovic L., Volkov-Husovic T.: Relationship between the calculated oxygen activity and the sulfur partition ratio for CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag during ladle refining; Materials and technology, Vol. 46, N. 6. (2012)

SOSINSKY, D. J., Sommerville, I. D.: The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags; Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 17B. (1986)

SOMMERVILLE, I. D., Sosinsky, D. J.: The application of basicity concept to metallurgical slags; Second International Symposium on Metallurgy Slags and Fluxes, Nevada, USA. (1984)

TAKAHASHI, K., Utagawa, K., Shibata, H., Kitamura, S., Kikuchi, N., Kishimoto: Influence of Solid CaO and Liquid Slag on Hot Metal Desulfurization; ISIJ International, Vol. 52, N. 1. (2012)

TANIGUCHI, Y., Sano, N., Seetharaman, S.: Sulphide capacities of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-MnO in the temperature range 1673-1773K; ISIJ international Vol. 49, N. 2. (2009)

TURKDOGAN, E. T.: Slags and fluxes for ferrous ladle metallurgy; Ironmaking and Steelmaking Vol. 12 (1985).

VAN NIEKERK, W. H., Dippenaar, R. J.: Thermodynamic Aspects of Na₂O and CaF₂ Containing Lime-Based Slags Used for the Desulphurization of Hot-Metal; ISIJ International, Vol. 3, No. 1. (1993)

VDEH: Slag Atlas, 2^o Ed. (1995)

YANG, X., Jiao, J., Ding, R. Shi, C., Guo, H.: A Thermodynamic Model for Calculating Sulphur Distribution Ratio between CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Ironmaking Slags and Carbon Saturated Hot Metal Based on the Ion and Molecule Coexistence Theory; ISIJ International Vol. 49, N. 12. (2009)

YOUNG, R., Duffy, J. A., Hassal, G., Xu, Z.: Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag-metal partitions; Ironmaking and Steelmaking, Vol. 19. (1992)

ZHANG, L., Thomas, B. G.: State of Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness; ISIJ International , Vol. 43, N. 3 (2003)