FELIPE FARDIN GRILLO

# ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DA FLUORITA POR ALUMINA OU SODALITA E DE CAL POR RESÍDUO DE MÁRMORE EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES

São Paulo 2015 FELIPE FARDIN GRILLO

# ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DA FLUORITA POR ALUMINA OU SODALITA E DE CAL POR RESÍDUO DE MÁRMORE EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Denise Crocce Romano Espinosa

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo 2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.
São Paulo, 16 de <u>Stembro</u> de <u>2015</u>
Assinatura do autor:
Assinatura do orientador:

#### Catalogação-na-publicação

Grillo, Felipe Fardin

Estudo da substituição da fluorita por alumina ou sodalita e de cal por resíduo de mármore em escórias sintéticas dessulfurantes / F. F. Grillo – versão corr. – São Paulo, 2015. 156 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Dessulfuração 2.Resíduo de mármore 3.Escórias sintéticas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Agradeço a minha família, meu pai João Pedro Grillo, Minha Mãe Rosa Amélia Fardin Grillo e meus irmãos Flávia e Fabrício, por todo apoio e incentivo em realizar mais um projeto na minha carreira.

À Prof. Dr<sub>a</sub>. Denise Crocce Romano Espinosa, pela orientação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela coorientação e ajuda durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto de Oliveira pela colaboração inestimável sempre que solicitado.

Ao Prof. Dr. Rudiger Deike pela coorientação na parte experimental realizada no *Institut für Technologien der Metalle (ITM)*.

À Karla pelo carinho, paciência e compreensão.

Aos amigos da Escola Politécnica de São Paulo, em especial: Jorge Coleti, Eduardo Junca, Victor Bridi, Carlos, Marcos e André Melado.

Aos técnicos do PMT-USP, Danilo, Rubens, Vera, Patrícia, Suellen, Ivo, Lívio e Rafael pela sempre prontidão em ajudar.

Aos os amigos do *Institut für Technologien der Metalle (ITM)* da Alemanha pela paciência e aprendizado, destaco: Andrés, Aron, Gustavo, Manuel, Half e Genaro.

Ao CNPq pela bolsa concedida durante o período sanduíche. A Capes pela bolsa durante a realização desse trabalho no Brasil. A FAPESP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho pelo projeto 2012/50213-8.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram. Muito obrigado

## RESUMO

A siderurgia vem sofrendo transformações que buscam inovação e matérias-primas alternativas. Dentro deste contexto, o uso de resíduos industriais para a formação de escórias sintéticas é tido como alternativa na busca de novos materiais e rotas de reaproveitamento de resíduos. Portanto, este trabalho teve como objetivo estudar o uso de escórias sintéticas na etapa de dessulfuração do ferro-gusa, aço e ferro fundido. Assim como, propor a utilização da sodalita e da alumina em substituição à fluorita e o resíduo de mármore em substituição à cal convencional. Inicialmente, o resíduo foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: análise química, análise granulométrica, área de superfície específica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os resultados da caracterização mostraram que aproximadamente 90% das partículas do resíduo de mármore estão abaixo de 100µm e sua área superficial foi de 0,24m²/g. Através da difração de raios-X foi observado que o resíduo é composto por CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>. Na sequência, foram feitas simulações com o software Thermo-Calc para obter dados termodinâmicos das fases presentes nas misturas e compará-los com os resultados experimentais. Além disso, também foram calculados dados de capacidade de sulfeto ( $C_s$ ), partição de enxofre ( $L_s$ ) e basicidade ótica ( $\Lambda$ ) das misturas iniciais. Posteriormente, foram realizados os ensaios experimentais em escala laboratorial para ferro-gusa, ferro fundido e aço, respectivamente nas temperaturas de 1400°C, 1550°C e 1600°C. Nos ensaios de dessulfuração do aço e do ferro-gusa, utilizou-se um rotor de alumina com o objetivo de favorecer a agitação no metal e aumentar a remoção de enxofre. Na etapa de dessulfuração do ferro-gusa, constatou-se que a fase sólida de CaO é a responsável pela remoção de enxofre e que a presença das fases silicato tricálcio e aluminato tricálcio (3CaO.SiO<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) limitam a reação, sendo maiores suas concentrações nas escórias que utilizaram o resíduo de mármore e sodalita, devido a presença de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nestas matérias-primas. Já para o aco e o ferro fundido, que foram estudados com escórias à base de CaO e observou-se aumento da líquida  $AI_2O_3$ , que 0 fase favoreceu а dessulfuração. Verificou-se que a dessulfuração no ferro fundido foi por escória de topo e no aço por um processo misto, onde a fase líquida e fase sólida participaram da dessulfuração.

Palavras-chave: Dessulfuração, resíduo de mármore, fluorita.

## ABSTRACT

The steel industry is going through transformations aiming at innovation and use of alternative raw materials. In this context, the use of industrial waste in the production of synthetic slag is considered an important option on the search for new materials and waste reuse. Therefore, the aim of this work was to study the use of synthetic slags at the desulfurization of hot metal, steel and cast iron. It was proposed the use sodalite and alumina instead of fluorite and the use of marble waste instead of lime. Marble waste was characterized by chemical analysis, particle size analysis, specific surface area, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), analysis with energy dispersive spectroscopy (EDS). The characterization results showed that almost 90% of the particles are smaller than 100 µm and its specific surface area was 0.2406m<sup>2</sup>/g. The XRD has showed the presence of compounds such as CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. Further, simulations using Thermo-Calc were performed in order to obtain thermodynamic data of the present phases, and to compare with experimental data. Furthermore, sulfide capacity (Cs), sulfur partition (Ls) and optical basicity ( $\Lambda$ ) were determined. The experimental procedures were carried out at 1400°C, 1550°C and 1600°C for hot metal, cast iron and steel, respectively. In addition, steel and hot metal tests were performed using an alumina rotor to raise the desulphurization. In hot metal desulphurization, solid CaO phase was responsible for sulfur removal. Furthermore, 3CaO.SiO<sub>2</sub> and 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases limited the reaction, being their concentration higher in the slags with marble waste and sodalite, due to the presence of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in these raw materials. Slags composed mainly of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used in steel and cast iron desulphurization. It was observed that when increasing liquid phase, the reaction of desulphurization was favored. Besides, it was found that cast iron desulfurization occurs by top slag mechanism and steel desulfurization by a mixed process where the liquid phase and solid phase have influence on the desulfurization.

Keyword: Desulfurization, marble waste, fluorspar

LISTA	A DE FIGURAS	. X
LISTA	A DE TABELAS	XV
1 1	NTRODUÇÃO	1
2 R	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	MERCADO MUNDIAL DE AÇO	3
2.2	PROCESSOS DE DESSULFURAÇÃO	4
2.3	TERMODINÂMICA DA DESSULFURAÇÃO	7
2.4	MODELOS EMPÍRICOS TERMODINÂMICOS PARA O PROCESSO DE	
DESS	SULFURAÇÃO	11
2.4	.1 Basicidade ótica	11
2.4	.2 Capacidade de sulfeto	13
2.4	.3 Partição de enxofre	15
2.5	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS PARA O PROCESSO I	ЭE
DESS	SULFURAÇÃO	17
2.5	.1 Importância da desoxidação para o processo de dessulfuração	17
2.5	.2 Influência de fases líquidas e sólidas em escórias dessulfurantes de	
ferr	ro-gusa e aço	21
2.5	.3 Viscosidade de escórias	28
2.6	ESCÓRIAS À BASE DE CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
2.7	ESTUDOS SOBRE A SUBSTITUIÇÃO DA FLUORITA EM ESCÓRIAS	
DESS	SULFURANTES	36
2.8	CINÉTICA DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO	38
2.9	USO DO RESÍDUO DE MÁRMORE EM ETAPAS DO PROCESSO DE	
FABR	RICAÇÃO DE AÇO	43
2.10	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL APLICADA AO PROCESSO DE	
DESS	SULFURAÇÃO	44
3 O	)BJETIVOS	45
4 N	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	AQUISIÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	50
4.2	.1 Análise química	50
4.2	.2 Análise granulométrica	50
4.2	.3 Difração de raios-X	51
4.2	.4 Microscopia eletrônica de varredura e EDS	51
4.2	.5 Análise de superfície específica e de porosidade	51
4.3	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DESSULFURANTES	52
4.3	.1 Preparação de misturas dessulfurantes de aço	52
4.3	.2 Escórias sintéticas dessulfurantes de ferro-gusa	55
4.3	.3 Escórias sintéticas dessulfurantes de ferro fundido	56
4.4	ETAPAS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.4	.1 Aparato experimental utilizado da dessulfuração de ferro-gusa e aço.	59
4.4	.2 Aparato experimental utilizado na dessulfuração de ferro fundido	62

# SUMÁRIO

4.5	CÁLCULOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS	65
4.	.1 Cálculos termodinâmicos por modelos de Cs, Ls e Λ	65
4.	.2 Simulações termodinâmicas computacionais	66
4.	.3 Cálculo de eficiência dessulfurante	67
4.	.4 Cálculo de viscosidade	68
4.	.5 Cálculo da constante de velocidade (k)	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MÁRMORE, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> e	
SO	ALITA	70
5.	.1 Análise Química	70
5.	.2 Análise Mineralógica por difratometria	71
5.	.3 Análise termogravimétrica do resíduo de mármore	72
5.	.4 Análise Granulométrica e Area Superficial Pelo Método de BET	72
5.	.5 Análise Microscópica Eletrônica de Varredura com EDS	74
5.2	ANALISES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	75
5.	.1 Avaliação dos resultados encontrados para escórias dessulfurantes	de
te	ro-gusa	76
	5.2.1.1 Analise dos resultados experimentais com o uso das misturas	70
	lessulturantes de terro-gusa	76
	5.2.1.2 Analise dos parametros termodinamicos de basicidade otica,	
	apacidade e sulleto e partição de enxoire	//
	5.2.1.3 Analise dos testes experimentais atraves da termodinamica	70
	$2.1.4$ Efeite des compostes sélides $2C_{0}O_{1}S_{0}$ = $2C_{0}O_{1}A_{1}O_{1}$ as taxe de	79
	$5.2.1.4$ Eleito dos compositos solidos $5CaO.SiO_2 \in 5CaO.Al_2O_3$ ha taxa de	01
	2.1.5. Efeite de viesesidade des mistures iniciais	04
	2.2.6. Efeite de freção de fere líquida o sólida em escórios dessulfurentes	05
	lo forro-queso	86
	5.2.1.7 Metodologia de análise para prever a eficiência das misturas	00
	lessulfurantes de ferro-quisa	۹N
	2 1 8. Cálculo da constante de velocidade (k)	
5	2 Avaliação dos resultados encontrados para as escórias dessulfurant	tes
no.	ferro fundido	96
	5.2.2.1 Análise dos resultados experimentais com o uso das misturas	
	lessulfurantes de ferro fundido	96
	5.2.2.2 Resultados dos cálculos de Cs. Ls e A para as misturas dessulfurant	es
	le ferro fundido	98
	5.2.2.3 Utilização da termodinâmica computacional na análise dos resultados	5
	la dessulfuração de ferro fundido	101
	5.2.2.4 Efeito da fase líquida e da fase sólida na dessulfuração de ferro	
	undido	104
	5.2.2.5 Análise comparativa da substituição da cal convencional por resíduo	de
	nármore	109
	226 Análise comparativa da substituição da fluorita por Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	111

5.2.2.7 Efeito da viscosidade na dessulfuração de ferro fundido
fundido
5.2.2.9 Cálculo da constante de velocidade (k) para escórias de ferro
fundido116
5.2.3 Avaliação dos resultados encontrados para escórias dessulfurantes de
aço117
5.2.3.1 Análise dos resultados experimentais para as misturas dessulfurantes
aço
5.2.3.3 Análise comparativa da substituição de resíduo de mármore por cal
convencional e fluorita por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 121
5.2.3.4 Análise dos parâmetros termodinâmicos de basicidade ótica,
capacidade de sulfeto e partição de enxofre122
5.2.3.5 Utilização da termodinâmica computacional na análise dos resultados
da dessulfuração do aço125
5.2.3.6 Efeito da fração da fase líquida e sólida na dessulfuração
5.2.3.7 Efeito da viscosidade na dessulfuração de aço
5.2.3.8 Cálculo da constante de velocidade (k) para escórias dessulfurantes
de aço
CONCLUSÕES141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS144

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção brasileira de aço nos últimos 10 anos	3
Figura 2. Desenho esquemático mostrando a geometria do carro torpedo e o	
processo de injeção de agente dessulfurante	5
Figura 3. Métodos industriais do processo de dessulfuração na panela	6
Figura 4. Procedimento de adição de escória durante o vazamento para a panela	
de transferência no refino secundário	7
Figura 5. Influência no carbono e silício na atividade Henriana do enxofre	9
Figura 6. Correlação entre a basicidade óptica e a capacidade de sulfeto para	
escórias na temperatura de 1500°C	.15
Figura 7. Diagrama de equilíbrio entre o Al e o O no aço líquido com 0,45%C a	
1600°C via Thermo-Calc	.18
Figura 8. Desoxidação em aço na temperatura de 1600°C	.18
Figura 9. Valores de Oxigênio medidos por Kor e Glaws e calculados por	
Turkdogan	.19
Figura 10. Relação entre a partição de enxofre com o alumínio dissolvido no metal	I
em escórias do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.20
Figura 11. Seção isotérmica do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO a 1600°C	.21
Figura 12. Restrição do transporte de massa do enxofre até a partícula de CaO	
imposta pelo CaS formado	.22
Figura 13. Variação do enxofre em função do tempo para diferentes porcentagens	S
de alumínio na temperatura de 1450°C (A) e 1350°C (B)	.23
Figura 14. Relação entre o consumo de CaO e a taxa de dessulfuração	.24
Figura 15. Representação do processo de dessulfuração em escórias não foi	
realizada o emprego do alumínio(a) e escórias com o uso do Al(b)	.24
Figura 16. Foto tirada após 30 segundos de experimento, mostrando a formação	
de CaS ao redor da patícula de CaO.	.25
Figura 17. Formação de CaS ao redor da partícula de CaC <sub>2</sub> , mas sem a formação	
de 2CaO.SiO <sub>2</sub>	.26
Figura 18. Espessura da camada de CaS medido em função do tempo para os	~-
agentes dessulturante flucal e CaC <sub>2</sub> .	.27
Figura 19. Demonstração do processo de capilaridade em escorias com fase	~~
solida(CaO) e fase liquida	.28
Figura 20. Diagramas de isoviscosidade para o sistema SiO <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a	~~
1450 °C.	.29
Figura 21. Ensaio de viscosidade utilizando o metodo do cilindro rotativo	.30
Figura 22. Dinario do sistema CaU-Al $_2$ U <sub>3</sub>	.31
Figura 23. Relação entre a capacidade de sulfeto em função do teor de $Al_2O_3$ na	
escona e Temperatura. Os outros componentes da escoria são constante a 8%	<u> </u>
	.32

Figura 24. Relação entre a partição de enxofre em função da concentração de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> presente na escória. A temperatura é de 1550 °C, o teor de alumínio no	
aço é 0,04% e os outros componentes da escória são constante a 8% de MgO e	
7% de SiO <sub>2</sub>	32
Figura 25. Coeficiente de partição de enxofre do equilibro entre metal e escória.	
Teor de alumínio de 0.03%; sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (5%) MgO a 1625°C	33
Figura 26. Relação entre a concentração de $Al_2O_2$ e CaO na taxa de	
dessulfuração de aco	34
Eigura 27. Efeito de escárias do sistema $C_2O_1C_2E_1(A) \in C_2O_1AI_1O_1(B)$ no	54
rigula 27. Eletto de escollas do sistema CaO-Cal $_2(A)$ e CaO-Al $_2O_3(B)$ no	25
processo de dessuluração de aço na temperatura de 1600 C	30
Figura 28. Relação entre CaF <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no coenciente de transporte de massa	20
giobal(A) e coeficiente de transporte de massa na escoria(B).	36
Figura 29. Efeito da basicidade binaria, (%) $AI_2O_3$ e $IIO_2$ na partição de enxofre e	
viscosidade de escória	38
Figura 30. Comparação entre os teores de enxofre calculados pelo modelo	
proposto e os encontrados nos experimentos	40
Figura 31. Comparação entre os teores de enxofre calculados e os encontrados	
experimentalmente	42
Figura 32. Fluxograma simplificado das principais etapas desenvolvidas neste	
trabalho	46
Figura 33. Sequência de procedimentos para a fabricação dos cadinhos de	
MgO-C	47
Figura 34. Croqui dos cadinhos de MgO carbono (A) Vista lateral (B) Vista seção	
cortada.	48
Figura 35. Agitador mecânico, vista frontal e lateral	49
Figura 36. Impeller de alumina de alta pureza e croqui	49
Figura 37. Relação entre o CaO na escória e enxofre de equilíbrio no metal para	-
escórias sintéticas dessulfurantes de aco	52
Figura 38. Relação entre o teor de alumínio e porcentagem de oxigênio no	
metal	53
Figura 30 Forno de resistência elétrica utilizado para os ensajos de	00
desculturação (A) o desenho osquemático de forno (B)	50
Eigure 40. Eluvegreme detelhade de realização des experimentos de forra gues e	39
Figura 40. Fluxografila detalitado da fealização dos experimentos de ferro-gusa e	60
aço. Figure 44. Decisionemente decentralizado de esitedor masênico no motol	60
Figura 41. Posicionamento descentralizado do agitador mecanico no metal	~
	61
Figura 42. Retirada das amostras durante os experimentos de dessulfuração	
de aço e terro-gusa.	62
Figura 43. Esquema do aparato experimental utilizado para realizar a etapa de	
dessulfuração de ferro fundido no Instituto de Tecnologia em Metalurgia (ITM) na	
Alemanha	63
Figura 44. Momento de aferir a temperatura antes de realizar a adição da	
escória	64

Figura 45. Esquema de amostragem do metal com o auxílio de um tubo Venturi6 Figura 46. Procedimento de adição de escória com auxílio de uma espátula de	54
metale	35
Figura 47. Materiais utilizados para realizar os ensaios: Amostrador, termopar.	
cadinho, ferro-fundido e escória	35
Figura 48 Tela inicial de entrada de dados no Thermo-Calc	37
Figura 49 Análise difratométrica do resíduo de mármore	71
Figura 50. Análise dinatometrica do residuo de marmore apresentando a	I
riguia 50. Analise termogravimenca do residuo de marmore apresentando a	70
Figure 51. Distribuição granulamétrico do resíduo do mérmoro	72
Figura 51. Distribuição granulométrica do fesido de marmore	い 70
Figura 52. Distribuição granulometrica do oxido de calcio.	3
Figura 53. Imagem de eletrons retroespainados obtida em microscopio eletronico	
de varredura do residuo de marmore e analise de microrregioes por dispersao de	
energia (EDS) da regiao em destaque.	(4
Figura 54. Imagem de elétrons retroespalhados obtida em microscópio eletrônico	
de varredura da sodalita e análise de microrregiões por dispersão de energia	
(EDS) da região em destaque7	75
Figura 55. Variação do enxofre no ferro-gusa em função do tempo de	
experimento para as escórias com a cal convencional7	76
Figura 56. Variação do enxofre no ferro-gusa em função do tempo de	
experimento para escórias com o resíduo de mármore	76
Figura 57. (A) Influência da (%) de CaO na basicidade (Λ) e (B) influência da	
basicidade (Λ) na capacidade de Sulfeto (Cs)7	78
Figura 58. Relação entre a basicidade ótica(A), partição de enxofre (B) e	
capacidade de sulfeto (C) em função do teor de enxofre de equilíbrio para as	
misturas dessulfurantes de ferro-gusa7	79
Figura 59. Comparação entre a concentração de fase líguida com o uso da	
fluorita e sodalita na dessulfuração de ferro-gusa	31
Figura 60. Influência da concentração de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na formação do composto	
silicato tricálcio e aluminato tricálcio das escórias iniciais na temperatura de	
1400 °C	31
Figura 61 Eases presentes nas misturas iniciais de ferro-gusa com o aumento	
da temperatura	34
Figura 62. Influência dos compostos 3CaO SiOs e 3CaO AlsOs na eficiênciada	
dessulfuração das misturas dessulfurantes de ferro-quisa	35
Figura 63. Efeito da viscosidade das misturas iniciais no comportamento da	,0
desculfuração do forro-ques na tomporatura do 1400°C	26
El construction de la constructi	00
riguia 04. Relação entre a enciencia dessulturante em função da porcentagem	20
cie fase fiquida para as misturas dessulturantes de ferro-gusa.	30
FIGURA DO. REIAÇÃO ENTRE O SILICATO TRICAICIO E TASE INQUIDA DAS ESCORIAS TINAIS	~~
aos experimentos de dessuituração de terro-gusa	39
Figura 66. Relação entre o CaS e fase líquida das escórias finais dos	
experimentos de dessulfuração de ferro-gusa	39

Figura 67. Influência dos parâmetros (%)CaO <sub>SD</sub> e (%)CaO <sub>TD</sub> em função da eficiência dessulfurante, (A) e (C) escórias com a cal convencional e (B) e (D) escórias com o resíduo de mármore	12
Figura 68. Relação entre a constante de velocidade em função do trisilicato	. –
dicalcio, aluminato tricalcio e da eficiencia dessulfurante para escorias dessulfurantes de ferro-gusa	95
Figura 69. Relação entre a constante de velocidade e CaO sólido para escórias	96
Figura 70. Teor de enxofre no ferro fundido em função do tempo de experimento	Ū
para as escórias com a cal convencional9	)7
Figura /1. Leor de enxotre no ferro fundido em função do tempo de experimento	20
Figura 72, Relação entre a partição de enxofre (A), basicidade ótica(B).	0
capacidade de sulfeto (C), e função d eficiência (n%) obtida nos testes de	
dessulfuração10	0
Figura 73. Fases presentes nas misturas iniciais dessulfurantes utilizadas na	
dessulfuração de ferro fundido10	13
Figura 74. Relação entre a eficiência e a quantidade de fase líquida para	~
Escorias dessulfurantes a base de cal (A) e residuo de marmore (B)10	10
eficiência dessulfurante para escórias dessulfurantes à base de cal (A) e resíduo	
de mármore (B)	)7
Figura 76. Relação entre a concentração de MgO em função da fase líquida e	
eficiência dessulfurante para as escórias formuladas com resíduo de mármore10	)7
Figura 77. Porcentagem de dessulfuração dos experimentos de ferro fundido11 Figura 78. Remoção do enxofre em função do tempo, utilizando as escórias	0
CICAF11, CIRM8, CIRMF12 e CICA311	1
Figura 79. Comparação entre a fração de fase líquida das misturas e a eficiência	
de dessulfuração dessulfurante para as misturas utilizadas no ferro fundido11	2
Figura 80. Relação entre a viscosidade em função da eficiência (%) para escórias	
dessulfurantes de ferro fundido11	3
Figura 81. Análise da influência da granulometria do CaO em função do teor de	٨
Figure 82 Foto tirada aos 5 minutos de experimento com a Cal <100 um	4
apresentado a adomeração das partículas	5
Figura 83. Foto tirada aos 5 minutos de experimento com a Cal 0,5-1,0 mm,	Ŭ
mostrando que não ocorreu o processo de aglomeração das partículas	5
Figura 84. Efeito do tamanho de partícula na remoção do enxofre11	5
Figura 85. Relação entre constante de velocidade em função da (%) de fase	
líquida	7
Figura 86. Variação do enxotre e relação ao tempo de experimento para as	
misturas dessuirurantes com o uso de Cai e alumina (A) e	0
	Э

Figura 87. Variação do enxofre em função do tempo de experimento das
misturas dessulfurantes de aço com o uso de resíduo calcinado e não
calcinado120
Figura 88. Análise comparativa entre o uso do resíduo de mármore e cal
convencional com o uso de fluorita e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 121
Figura 89. Relação entre a capacidade de sulfeto, partição e basicidade ótica
em função do rendimento de misturas dessulfurantes de aço
Figura 90. Curvas de equilíbrio das misturas iniciais a diferentes temperaturas
para as escórias dessulfurantes de aço128
Figura 91. Influência da porcentagem $Al_2O_3$ e SiO <sub>2</sub> na fração de fase líquida das
escórias com resíduo e cal convencional130
Figura 92. Relação entre a fração de fase líquida em função da eficiência
dessulfurante das misturas formuladas com cal convencional (A) e com resíduo
de mármore (B)
Figura 93. Relação entre a (%) de CaO na composição inicial e (%) de CaO
sólido calculado pelo Thermo-Calc em função da eficiência dessulfurante das
escórias (A) e (B) cal convencional e (C) e (D) resíduo de mármore132
Figura 94. Relação entre a concentração de CaO sólido em função da eficiência
dessulfurante e da atividade do CaO nas escórias finais produzidas com cal
convencional (ACAD1 – ACAD6)
Figura 95. Relação entre a concentração de CaO sólido em função da eficiência
dessulfurante e da atividade do CaO nas escórias finais produzidas com resíduo
de mármore (ARMD7 – ARMD10)134
Figura 96. Influência da basicidade sobre a fase líquida e viscosidade efetiva das
misturas produzidas com resíduo de mármore (ARMD7 - ARMD10) e cal
convencional (ACAF1 - ACAF6)136
Figura 97. Viscosidade e eficiência das escórias com cal convencional em
função da fase sólida de CaO presente137
Figura 98. Viscosidade e eficiência das escórias com resíduo de mármore em
função da fase sólida de CaO presente138
Figura 99. Relação entre a constante de velocidade em função da eficiência das
escórias dessulfurantes de aço139

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de consumo de aço por pessoa em alguns países	4
Tabela 2. Principais reações de dessulfuração do ferro-gusa e aço quando é	
utilizado CaO	.10
Tabela 3. Outros insumos dessulfurantes utilizados no processo de	
dessulfuração	.10
Tabela 4. Eletronegatividade, caráter do óxido e basicidade ótica de alguns	
óxidos	.12
Tabela 5. Modelos de capacidade de sulfeto para escórias à base de	
CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	.14
Tabela 6. Composição de escórias dessulfurantes	.21
Tabela 7. Composição das escórias sintéticas dessulfurantes utilizadas no aço	.54
Tabela 8. Misturas dessulfurantes à base de cal convencional e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.54
Tabela 9. Misturas dessulfurantes à base de resíduo de mármore e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.55
Tabela 10. Misturas dessulfurantes produzidas com resíduo de mármore, cal	
convencional e fluorita	.55
Tabela 11. Composição guímica (% massa) das escórias dessulfurantes,	
massa em gramas de CaO, massa total das misturas e de resíduo calcinado	.56
Tabela 12. Composição das escórias utilizadas para o processo de dessulfuração	
de ferro fundido.	.57
Tabela 13. Composição das misturas produzidas com cal convencional, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e	
Na <sub>2</sub> O	.57
Tabela 14. Composição das misturas dessulfurantes de ferro fundido formuladas	
com o resíduo de mármore.	.57
Tabela 15. Composição das misturas com o uso de fluorita, resíduo de mármore,	
cal convencional e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.58
Tabela 16. Variação da granulometria de CaO nas misturas utilizadas na etapa	
de dessulfuração do ferro fundido	.58
Tabela 17. Composição química inicial do ferro-gusa e aço utilizada nos testes	
experimentais.	.59
Tabela 18. Composição química inicial do ferro fundido	.63
Tabela 19. Etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental de	
dessulfuração de ferro fundido	.64
Tabela 20. Modelos termodinâmicos da literatura utilizados na avaliação das	
misturas dessulfurantes	.66
Tabela 21. Resultados das análises químicas das matérias-primas	.70
Tabela 22. Variação do enxofre no ferro-gusa durante o processo de	
dessulfuração	.76
Tabela 23. Valores da basicidade ótica ( $\Lambda$ ) e capacidade de sulfeto (Cs) das	
misturas dessulfurantes de ferro-gusa a 1400°C.	.78
Tabela 24. Concentração de equilíbrio do ferro-gusa a 1400 °C	.80
	.00

na temperatura de 1400 °C.       80         Tabela 26. Composição da fase líquida das escórias iniciais geradas no software         Thermo-Calc e suas respectivas massas (gramas).       87         Tabela 27. Teor de enxofre inicial e composição de equilíbrio após o cálculo no       87         Tabela 28. Composição das fases formadas nas escórias finais dos experimentos de ferro-gusa.       88         Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias de ferro-gusa.       94         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento com escórias de ferro-gusa.       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do tempo.       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (A) e capacidade de sulfeto (Cs) das escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C.       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química do forro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre no tempo de experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias inais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias f	Tabela 25 Fases formadas nas misturas dessulfurantes utilizando o Thermo-Calc
Tabela 26. Composição da fase líquida das escórias iniciais geradas no software         Thermo-Calc       esuas respectivas massas (gramas).	na temperatura de 1400 °C80
Thermo-Calc       e suas respectivas massas (gramas).       87         Tabela 27. Teor de enxofre inicial e composição de equilíbrio após o cálculo no       87         Tabela 28. Composição das fases formadas nas escórias finais dos experimentos       88         Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias       91         Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias       91         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       99         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       105         do ferro fundido.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       105         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       118         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de ex	Tabela 26. Composição da fase líquida das escórias iniciais geradas no software
Tabela 27. Teor de enxofre inicial e composição de equilíbrio após o cálculo no       87         Tabela 28. Composição das fases formadas nas escórias finais dos experimentos       88         Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias       91         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento       94         Com escórias de ferro-gusa       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       95         escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc       109         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retirada de amostras para cada experimento.       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 44. Cálculo do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         <	Thermo-Calc e suas respectivas massas (gramas)
Tabela 28. Composição das fases formadas nas escórias finais dos experimentos de ferro-gusa.       88         Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias dessulfurantes.       91         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento com escórias de ferro-gusa.       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do tempo.       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C.       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retirada de amostras para cada experimento.       118         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore com o us do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .       118         Tabela 44. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120	Tabela 27. Teor de enxofre inicial e composição de equilíbrio após o cálculo noThermo-Calc
de ferro-gusa.       88         Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias       91         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       97         Tabela 32. Valores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       105         dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.         105       Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         resíduo de mármore cano uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas do base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de exp	Tabela 28. Composição das fases formadas nas escórias finais dos experimentos
Tabela 29. Resultados dos cálculos do CaO <sub>SD</sub> e CaO <sub>TD</sub> para as escórias         dessulfurantes.       91         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento       94         Com escórias de ferro-gusa.       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       99         Escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C.       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       105         dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retirada de amostras para cada experimento.       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .       118         Tabela 44. Cálculo da constore no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.       120	de ferro-gusa
dessulfurantes.       91         Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento com escórias de ferro-gusa.       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do tempo.       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C.       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retriarda de amostras para cada experimento.       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com cal convencional e resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.       120         Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas desase de resíduo	Tabela 29. Resultados dos cálculos do Ca $O_{SD}$ e Ca $O_{TD}$ para as escórias
Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       101         Tabela 35. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       109         Cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       120         Tabela 49. Resultados dos cálcu	dessulfurantes
com escórias de ferro-gusa.       94         Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do tempo.       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C.       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retirada de amostras para cada experimento.       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.       120         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas       123         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas       123         Tabela 50. Concentração de equilíb	Tabela 30. Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento
Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       101         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       105         Cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       109         Cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       118         Tabela 46. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       120         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),	com escórias de ferro-gusa
tempo.       97         Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das       99         Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       101         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       109         Cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       116         Tabela 46. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       121         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       123         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       123	Tabela 31. Teor de enxofre dos experimentos de ferro fundido em função do
Tabela 32. Valores da basicidade ótica (Λ) e capacidade de sulfeto (Cs) das         escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C	tempo
escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C	Tabela 32. Valores da basicidade ótica ( $\Lambda$ ) e capacidade de sulfeto (Cs) das
Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química         do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais         dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       109         cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         retirada de amostras para cada experimento.       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento er notemento em       118         ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Cabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       120         Tabela 42. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Tabela 43. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (A),	escórias dessulfurantes de ferro-gusa a 1400 °C99
do ferro fundido.       101         Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       109         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       116         Tabela 46. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       121         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       123         Tabela 45. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.       126         Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.       123	Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química
Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais         dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.       105         Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       105         cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       118         Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e       120         resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       121         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       123         capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas       123         Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.       126         Tabela 51. Cálculos	do ferro fundido
dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc	Tabela 34. Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais
Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de       105         equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.       105         Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e       109         cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         retirada de amostras para cada experimento.       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       118         ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.       118         Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e       120         resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       120         Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Calconvencional e resíduo de mármore.       121         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       123         capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas       123         Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.       126         Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas de	dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc105
equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.105Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e109Cálculo no Thermo-Calc.109Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de116Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em116Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em118Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e118Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base120Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base120Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base120Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com121Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com121Tabela 42. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com121Tabela 43. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),123Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),123Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.126Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.129Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.129	Tabela 35. Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de
Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e         cálculo no Thermo-Calc.       109         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de       116         Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em       118         Ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.       118         Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e       118         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas a base       120         Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       120         Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com       121         Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),       123         Capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas       123         Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.       126         Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.       129         Tabela 52. Concentração de faço (faço a célido das case) fincia ativi	equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc
cálculo no Thermo-Calc.109Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de116Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em116Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em118Ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.118Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e118Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base120Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base120Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com120Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com121Calconvencional e resíduo de mármore.121Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),123Capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas123Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.126Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.129Tabela 52. Concentração de fase líquida e sólida dos casírias fincia atividade	Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e
Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retirada de amostras para cada experimento.116Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço.118Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .118Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.120Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com cal convencional e resíduo de mármore.121Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas dessulfurantes de aço.123Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.126Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.129Tabela 52. Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 53. Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 54. Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 55.Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 55.Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 55.Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 55.Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129Tabela 55.Concentração de fase frae fraudo de secura de secura de aço.129	cálculo no Thermo-Calc
retirada de amostras para cada experimento	Tabela 44. Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de
Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço	retirada de amostras para cada experimento116
ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço	Tabela 45. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em
Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ordem descrescente dos experimentos de dessulfuração do aço118
resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tabela 46. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e
Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à basede resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.120Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com121cal convencional e resíduo de mármore.121Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ),121capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas123Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C.126Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.129Tabela 52. Concentração de fase líquida e sólida das assórias finais atividade	resíduo de mármore com o uso do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 118
de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado	Tabela 47. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base
Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com cal convencional e resíduo de mármore	de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado
cal convencional e resíduo de mármore	Tabela 41. Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com
Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas dessulfurantes de aço	cal convencional e resíduo de mármore121
capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas dessulfurantes de aço	Tabela 49. Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica ( $\Lambda$ ),
dessulfurantes de aço	capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas
Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C126         Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço129         Tabela 52. Concentração do faso líquido o sólido dos ossórios finais etividado	dessulfurantes de aço
Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço129	Tabela 50. Concentração de equilíbrio do aço na temperatura de 1400 °C126
Tabala 52. Concentração de face líquida o sólido dos espérios finais etividade	Tabela 51. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço129
Tabela 52. Concentração de lase líquida e solida das escollas ilhais atividade	Tabela 52. Concentração de fase líquida e sólida das escórias finais atividade
final e enicial do CaO	final e enicial do CaO
Tabela 53. Valores da constante de velocidade para as escórias de	Tabela 53. Valores da constante de velocidade para as escórias de
dessulfurantes de aço	dessulfurantes de aço139

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de aços conhecidos como ultra baixo enxofre (*Ultra-Low-Sulfur-ULS*)<sup>(1)</sup> e aços com maior grau de limpidez (aços ligados para forjamento e aços resistentes à fratura induzida pelo Hidrogênio-HIC), têm levado as siderúrgicas a adotarem um melhor controle do processo de produção, bem como a otimização do ajuste químico de escórias sintéticas. Estes fatores contribuem para o desenvolvimento de aços com teores de enxofre menores que 10ppm, possibilitando o desenvolvimento de aços, nesta linha de produtos, com melhores propriedades mecânicas<sup>(2, 3, 4)</sup>.

O alto-forno é responsável por 97% da remoção do enxofre<sup>(5)</sup> na redução de minérios de ferro. Contudo, esta remoção não é suficiente para os requisitos de aplicação exigidos pelo mercado. Além disso, devem ser consideradas as novas políticas das empresas em diminuir custos de produção nos altos-fornos<sup>(6)</sup>.

A dessulfuração em forno panela (aço) e em Reator Kambara (KR) são as mais utilizadas. Entretanto, algumas empresas não possuem o forno panela, sendo necessário, nestes casos, um controle das matérias-primas ou que seja efetuada a remoção do enxofre do aço durante o vazamento do conversor para a panela de transferência.

No caso do ferro fundido, o processo de dessulfuração é realizado em fornos de indução. O magnésio metálico é utilizado como agente dessulfurante. No entanto, a China responde por 75% de todo o magnésio metálico produzido no mundo. Com isso, empresas produtoras de ferro fundido ficam dependetes do preço chinês<sup>(7)</sup>. Dessa forma, esta pesquisa propõe a substituição do magnésio metálico por escória a base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aliado ao processo de refino, é necessário que as indústrias siderúrgicas atendam as novas exigências ambientais. A gestão ambiental está ligada à gestão da qualidade, uma vez que todo desperdício (resíduo) é visto como custo do processo. Portanto, a reutilização de resíduos pode ser uma alternativa para diminuir os custos e os impactos ambientais.

Os principais agentes dessulfurantes utilizados nas escórias dessulfurantes são o óxido de cálcio (CaO), (carbureto de cálcio) CaC<sub>2</sub> e magnésio (Mg). Estes materiais podem ser utilizados individulamente ou por muitas vezes em adição conjunta com um fluidificante, como o fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>) e óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O)<sup>(8)</sup>. O fluoreto de cálcio é utilizado ainda com algum receio, tendo em vista a agressão que pode causar no revestimento refratário. Outra restrição a este material é o flúor disponível na escória, que agride o meio ambiente<sup>(9)</sup>.

A fluorita encontrada no Brasil, possui teores de sílica (SiO<sub>2</sub>) acima de 20%, o que prejudica o uso da fluorita em escórias dessulfurantes<sup>(10)</sup>. Além disso, as reservas de fluoreto de cálcio no Brasil correspondem apenas 0,4% das reservas mundiais. Estima-se que as reservas mundias de fluoreto de cálcio cheguem a 230 milhões de toneladas. Os principais países com maiores percentuais das reservas são: África do Sul (17,1%), México (13,3%), China (8,8%) e Mongólia (5,0%)<sup>(10)</sup>.

Outra opção é a utilização de resíduos que possuam agentes dessulfurantes em sua composição. Neste quesito, o resíduo de mármore pode ser uma alternativa, visto que, o material é composto por: CaO, MgO e SiO<sub>2</sub>. Estes óxidos são utilizados na fabricação de escórias sintéticas.

Desta forma, este trabalho busca realizar o ajuste de escórias sintéticas dessulfurantes para o processo de dessulfuração de ferro-gusa, aço e ferro fundido, visando a substituição da fluorita e cal convencional. Além disso, comparar os resultados obtidos por *software* termodinâmico computacional e por modelos da literatura (Cs, Ls e  $\Lambda$ ) com os resultados experimentais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordadas as principais propriedades das escórias sinéticas utilizadas no processo de dessulfuração. Além disso, serão apresentados e discutidos os fundamentos termodinâmicos e cinéticos relevantes na definição de uma escória ideal para a etapa de dessulfuração. Foram adicionados também, estudos que empregaram o uso de escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que despontam como alternativa para a substituição da fluorita. Por fim, foi incluída uma breve discussão sobre o uso do resíduo de mármore em processos de fabricação de aço.

#### 2.1 MERCADO MUNDIAL DE AÇO

A produção mundial de aço bruto em janeiro de 2015, caiu 2,9% em relação ao ano de 2014. Já a produção brasileira foi de 33,9 milhões de toneladas em 2014<sup>(1)</sup>, 0,75% menor que a produção de 2013. A produção brasileira de aço bruto dos últimos 10 anos é mostrada na Figura 1.



Figura 1. Produção brasileira de aço nos últimos 10 anos<sup>(1)</sup>.

Analisando a Figura 1, observa-se que após a crise mundial de 2008 e 2009, o Brasil atingiu o recorde de produção de aço em 2011, mas nos anos seguintes a produção brasileira de aço decresceu. Entretanto, na contramão da produção mundial de aço, em janeiro de 2015, a produção brasileira de aço bruto somou 2,9 milhões de toneladas, o que corresponde a uma alta de 12,8% em relação ao volume fabricado em dezembro de 2014 (2,6 milhões de toneladas) e a uma expansão de 7,7% ante a quantidade registrada em igual mês de 2014 (2,7 milhões de toneladas)<sup>(1)</sup>.

Atrelado ao baixo crescimento de produção de aço em 2014 está o baixo consumo de aço por habitante no Brasil. Em 2013, o consumo por pessoa foi de 146kg, valor menor em relação a média de alguns países também considerados emergentes, conforme apresentado na Tabela 1.

País	Per capta(kg)
México	173
Turquia	382
Brasil	127
Tailândia	234
China	488
Indonésia	51
Índia	57
Vietnã	122

**Tabela 1.** Relação de consumo de aço por pessoa em alguns países<sup>(1)</sup>.

Aliado a produção de aço, estima-se que o uso de escorificantes brutos para o ano 2013 foi de 13,8 milhões de toneladas, cujo crescimento ocorre proporcionalmente ao da produção de aço. Para o Brasil, mantendo-se as mesmas proporções, caso o consumo *per capita* passar para 240 kg, em 2025, com uma população de 230 milhões, estima-se que o consumo interno de aço será de 55 milhões de toneladas<sup>(1)</sup>.

### 2.2 PROCESSOS DE DESSULFURAÇÃO

O enxofre presente no ferro-gusa é oriundo principalmente do coque, utilizado como combustível nos altos-fornos. Apesar de o alto-forno possuir um ambiente redutor e eliminar 97% do enxofre, os valores atingidos não atendem às exigências dos aços<sup>(11)</sup>.

O enxofre está presente no aço na forma de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) e sulfeto de ferro I e II (FeS, FeS<sub>2</sub>). Essas inclusões apresentam

mais plasticidade que o aço e, durante um processo de deformação, agem como ponto de início de trinca<sup>(12, 13)</sup>.

O processo de dessulfuração pode ser realizado em diferentes etapas do processo de fabricação de aço. Um desses processos bastante difundido no Brasil é a dessulfuração em carro torpedo. Porém, devido à geometria do carro torpedo para preservar a temperatura, há dificuldades de homogeneização, o que torna o processo pouco eficaz. Através de uma lança é injetado material dessulfurante no seio do metal (Figura 2)<sup>(13)</sup>.



**Figura 2.** Desenho esquemático mostrando a geometria do carro torpedo e o processo de injeção de agente dessulfurante<sup>(13)</sup>.

Após o processo de dessulfuração no carro torpedo, o ferro-gusa pode ser direcionado para a aciaria a oxigênio. Dependendo do aço a ser fabricado e os teores de enxofre exigidos, o ferro-gusa pode ser submetido à etapa de dessulfuração na panela de gusa<sup>(13)</sup>. A Figura 3 apresenta três possíveis processos de dessulfuração do ferro-gusa na panela.



Figura 3. Métodos industriais do processo de dessulfuração na panela de ferro-gusa<sup>(14)</sup>.

Na Figura 3(a) pode-se observar o processo de injeção pneumaticamente de escória no seio do metal líquido, provocando agitação suficiente ao misturar o material. A Figura 3(b) apresenta o processo de injeção de gás pela parte inferior da panela, visando aumentar a agitação da interface metal/escória, e por fim, a Figura 3(c) mostra o processo de agitação com o uso de um agitador, processo conhecido como KR(kambara reator). Escórias à base de CaO-CaF<sub>2</sub> são utilizadas neste processo. O processo KR é utilizado quando são exigidos aços de melhor qualidade, que possuem teores de enxofre menores do que 50 ppm (X70 e X80). Estes aços são geralmente aplicados na indústria petroquímica<sup>(14)</sup>.

Após o processo de dessulfuração, o ferro-gusa é direcionado para a aciaria a oxigênio. Nesta etapa é realizado o sopro de oxigênio para transformar o ferro-gusa em aço. Entretanto, devido à dificuldade em controlar matérias-primas com menores teores de enxofre, ocorre o aumento do enxofre no aço. Empresas que não possuem forno panela, têm aproveitado o vazamento do LD para a panela do refino secundário para promover a remoção do enxofre. A Figura 4 apresenta o procedimento de vazamento do aço na panela do refino secundário.



**Figura 4.** Procedimento de adição de agente dessulfurantes durante o vazamento para a panela de transferência no refino secundário<sup>(13)</sup>.

Durante o vazamento é adicionado alumínio, CaO e CaF<sub>2</sub>. O alumínio é utilizado para promover a desoxidação do metal. O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido após adição de Al e os demais óxidos que foram adicionados formam uma escória líquida à base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>.

## 2.3 TERMODINÂMICA DA DESSULFURAÇÃO

A equação geral de remoção do enxofre entre metal-escória (Equação 1) e gás-escória (Equação 2) são representadas pelas reações a seguir<sup>(11)</sup>:

$$[S] + (O^{2-}_{escoria}) = (S^{2-}) + [O_{aco}]$$
 (Equação 1)

$$\frac{1}{2}S_{g\acute{a}s} + (O^{2-}_{esc\acute{o}ria}) = (S^{2-}) + \frac{1}{2}O_{g\acute{a}s}$$
(Equação 2)  
$$\Delta G_{2}^{\circ} = 118535 - 58,8157.T(J / mol)$$

Onde, [] representa o elemento dissolvido no metal (diluição infinita no estado padrão) e () representa o elemento dissolvido na escória. Analisando a reação 1, observa-se que o oxigênio vai ser o doador de elétron, reduzindo o enxofre. Portanto, o processo de remoção do enxofre no metal é favorecido em ambientes redutores.

A constante de equilíbrio da Equação 2 é expressa pela Equação 3:

$$K_{2} = \frac{a_{S^{-2}}}{a_{O^{-2}}} \cdot \sqrt{\frac{PO_{2}}{PS_{2}}} = \frac{f_{S^{-2}} \cdot (\%S)_{escoria}}{a_{O^{-2}}} \cdot \sqrt{\frac{PO_{2}}{PS_{2}}}$$
(Equação 3)

Onde:  $a_{S^{-2}} e a_{O^{-2}}$  são respectivamente as atividades do oxigênio e do enxofre na escória,  $PO_2 e PS_2$  são as pressões parciais do enxofre e do oxigênio,  $f_{S^{-2}}$ representa o coeficiente de atividade do enxofre na escória e por fim,  $(\% S)_{escória}$  é a porcentagem de enxofre presente na escória. Com a Equação 3, Richardson e Fincham<sup>(15)</sup>, em 1954, desenvolveram o conceito de capacidade de sulfeto (Cs) que será descrito no capítulo 2.4.2.

Devido às dificuldades em descrever as atividades das espécies na forma iônica (O<sup>2-</sup> e S<sup>2-</sup>), a determinação é realizada através do equilíbrio escória-metal. Para que a dessulfuração ocorra de fato, é necessário a formação de um sulfeto estável. Quando é empregado CaO no processo de dessulfuração, a Equação 4 é válida:

$$(CaO)_{(S)} + [S] = (CaS)_{(S)} + [O]$$
 (Equação 4)  
 $\Delta G_4^{\circ} = 115358 - 38,66.T(J / mol)$ 

Quando considerados os teores de carbono e silício contidos no ferro-gusa e ferro fundido, são válidas as reações das Equações 5 e 6 <sup>(16, 17)</sup>.

$$(CaO)_{(S)} + [S] + [C] = (CaS)_{(S)} + CO_{(g)}$$

$$\Delta G_5^{\circ} = 87550 - 68,50.T(J/mol)$$
(Equação 5)

$$(CaO)_{(S)} + [S] + \frac{1}{2}[Si] = (CaS)_{(S)} + \frac{1}{2}(SiO_2)_{(S)}$$
(Equação 6)  
$$\Delta G_6^{\circ} = 1280543 - 32, 4.T(J/mol)$$

A Figura 5 apresenta a influência do carbono e do silício sobre a atividade henriana do enxofre  $[f_s]$ .



Figura 5. Influência no carbono e silício na atividade Henriana do enxofre.

Analisando a Figura 5, nota-se que o carbono e o silício aumentam o coeficiente de atividade do enxofre. Tal fato evidencia a superioridade do processo de dessulfuração no ferro-gusa sobre o processo de dessulfuração no aço. Quando se considera a dessulfuração em aço acalmado ao AI<sup>(11)</sup>, a Equação 7 é válida:

$$3(CaO) + 2[Al] + 3[S] = 3(CaS)_{(s)} + Al_2O_{3(s)}$$

$$\Delta G_7^0 = -319,343 + 111,3T(J/mol)$$
(Equação 7)

A Equação 7 pode ser reescrita na forma iônica, de acordo com a Equação 8.

$$\frac{2}{3}\underline{Al} + \underline{S} + (O^{2^{-}}) = (S^{2^{-}}) + \frac{1}{3}(Al_2O_3)$$
(Equação 8)  

$$\Delta G_8^{^0} = -319343 + 111,3T(J/mol)$$

A reação tem o equilíbrio químico afetado no sentido de formação dos produtos pela redução no teor de oxigênio, que é possibilitada pela presença de alumínio metálico. Com base nessas equações, é possível perceber que o oxigênio proveniente do convertedor LD prejudicará o processo de dessulfuração.

Em resumo, na Tabela 2 constam as principais reações envolvidas na dessulfuração do aço e ferro-gusa quando é utilizado CaO.

N°	Reações	Delta G (J)
1	$\frac{1}{2} \{O_2\} = [O]_{1\%}$	ΔG <sup>0</sup> <sub>1</sub> =–114361 - 5,57T
2	$\frac{1}{2} \{S_2\} = [S]_{1\%}$	ΔG <sup>0</sup> <sub>2</sub> =–131880+22,05T
3	$CaS + \frac{1}{2} \{O_2\} = CaO + \frac{1}{2} \{S_2\}$	ΔG <sup>0</sup> <sub>3</sub> =–92000+2,55T
4	$2[AI] + 3[O] = \langle AI_2O_3 \rangle$	ΔG <sup>0</sup> <sub>4</sub> =–1287760+429,25T
5	$[S] + \frac{1}{2}\{O_2\} = [O] + \frac{1}{2}\{S_2\}$	$\Delta G_{5}^{0} = \Delta G_{1}^{0} - \Delta G_{2}^{0} = 17519 - 27,62T$
6	<cas> + [O]= <cao> + [S]</cao></cas>	$\Delta G_{6}^{0} = -\Delta G_{1}^{0} + \Delta G_{2}^{0} + \Delta G_{3}^{0} = -109519 + 30,17T$
7	<cao> + 2/3 [Al]+[S] = <cas> + 1/3<al<sub>2O<sub>3</sub>&gt;</al<sub></cas></cao>	ΔG <sup>0</sup> <sub>7</sub> =1/3 ΔG <sup>0</sup> <sub>4</sub> - ΔG <sup>0</sup> <sub>6</sub> = -319734+11,91T

**Tabela 2.** Principais reações de dessulfuração do ferro-gusa e aço quando é utilizado CaO<sup>(18, 19)</sup>.

De acordo com Shevchenko *et al*<sup>(20),</sup> além do uso de CaO como principal agente dessulfurante, outros insumos são utilizados para remover o enxofre, conforme apresentado na Tabela 3.</sup>

<b>Tabela 3.</b> Outros insumos dessulfurantes utilizados no processo de dessulfuração <sup>(21)</sup> .				
Elementos	Reação			
Carbureto de Cálcio	$CaC_2 + [S] = CaS + 2C$ $CaC_2 + [FeS] = (CaS) + [Fe] + 2[C]$			
Barrilha	$\begin{array}{l} Na_{2}CO_{3(s)}+[S]+[C]=Na_{2}S_{(l)}+CO_{2(g)}+CO_{(g)}\\ Na_{2}CO_{3(s)}+[S]+[Si]=Na_{2}S_{(l)}+CO_{(q)}+(SiO_{2}) \end{array}$			
Magnésio	$\begin{array}{l} Mg_{(g)} + CaO_{(s)} + [S] = CaS_{(s)} + MgO_{(s)} \\ Mg_{(q)} + [S] = MgS_{(s)} \end{array}$			

Em outra pesquisa, Kumar e Liu<sup>(22)</sup> apresentaram a possibilidade de usar ZnO para a dessulfuração de ferro-gusa, de acordo com a Equação 9:

$ZnO + [S] = 3ZnS_{(g)} + [O]$	(Equação 9)

 $\Delta G_9^0 = -368987 - 173,61(J / mol)$ 

Entretanto, este trabalho sofreu críticas de David *et al*<sup>(23)</sup>. Segundo os autores, o zinco em nada interfere na dessulfuração. O estudo de David *et al*<sup>(24)</sup> indica que os dados iniciais (energia de Gibbs e oxigênio de equilíbrio) utilizados por Kumar e Liu<sup>(22)</sup> não representam a realidade dos experimentos. Os autores realizaram um novo cálculo utilizando os dados corretos e verificaram que o zinco em nada remove o enxofre do metal<sup>(24)</sup>.

Por fim, independentes do agente dessulfurante utilizado, existem fatores termodinâmicos e cinéticos que devem ser considerados para máxima remoção do enxofre do metal. Estes fatores foram abordados por Silva<sup>(25)</sup> e Takano<sup>(26)</sup>, são eles:

• Escórias básicas e saturadas com CaO;

- Escórias com baixo potencial de oxigênio;
- Escórias fluidas (com adições de fluorita que fluidifica a escória sem alterar muito seu potencial dessulfurante);
- Composição de escória que favorece as capacidades de sulfeto ou de enxofre;
- Composição do metal que conduz o aumento do coeficiente de atividade de enxofre e a diminuição da atividade de oxigênio (desoxidação com Si ou AI);
- Mecanismos que auxiliam o transporte de enxofre do metal até a interface metal-escória.

# 2.4 MODELOS EMPÍRICOS TERMODINÂMICOS PARA O PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

Com a necessidade de obtenção de aços com teores de enxofre e fósforo cada vez menores, surgem novas escórias com multicomponentes. Para uma compreensão melhor das propriedades dessas escórias, alguns modelos empíricos são utilizados, tais como: capacidade de sulfeto ( $C_s$ ), basicidade ótica ( $\Lambda$ ) e o coeficiente de partição do enxofre ( $L_s$ ). Portanto, neste capítulo serão descritos modelos empíricos para verificar o potencial dessulfurante das escórias.

### 2.4.1 Basicidade ótica

O conceito de basicidade ótica foi desenvolvido por Duffy e Ingram<sup>(27, 28)</sup> em 1970. Este conceito é caracterizado por utilizar uma escala de acidez relacionada com o O<sup>2-</sup>. Duffy<sup>(28)</sup> notou que um íon traçador introduzido na estrutura do óxido, produz um desvio na frequência da banda de absorção ultravioleta durante a transição entre os subníveis 6s e 6p. Essas mudanças podem ser relacionadas à basicidade de um vidro ou escória<sup>(29)</sup>.

A basicidade ótica de um determinado óxido puro é função da eletronegatividade de Pauling ( $\xi$ ). Conforme apresentado na Equação 10.

$$\Lambda_{\acute{Oxido}} = \frac{0.74}{\xi - 0.26}$$
(Equação 10)

A Tabela 4 mostra a eletronegatividade, o caráter do óxido e a basicidade ótica de alguns óxidos:

<b>Tabela 4.</b> Eletronegatividade, caráter do óxido e basicidade ótica de alguns óxidos <sup>(30)</sup> .				
Caráter do Óxido	Óxido	Eletronegatividade do Cátion ( $\xi$ )	Basicidade Ótica ( $\Lambda$ )	
	K <sub>2</sub> O	0,8	1,37	
Décies	Na <sub>2</sub> O	0,9	1,16	
Basico	BaO	0,9	1,16	
	CaO	1,0	1,00	
	MnO	1,4	0,65	
	FeO	1,7	0,51	
Intermediário	MgO	1,2	0,79	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	0,48	
		1,5	0,60	
	TĪO2	1,6	0,55	
Ácida	SiO2	1,8	0,48	
ACIOO	$B_2O_3$	-	0,43	
	$P_2O_5$	2,1	0,40	

Para escórias que contenham fluorita em sua composição química, o valor da basicidade ótica ( $\Lambda$ ) é 0,67. Com os dados fornecidos na Tabela 4 é possível determinar a basicidade de escórias a partir da Equação 11 e 12:

$$\Lambda_{Escória} = X_1 \cdot \Lambda_1 + X_2 \cdot \Lambda_2 + \dots$$
 (Equação 11)

Onde:

$$X_{i} = \frac{n^{\circ}_{AtomosOxigênio} A_{i}}{\sum n^{\circ}_{AtomosOxigênio} A_{i}}$$
(Equação 12)

Onde: X<sub>i</sub> é um parâmetro relacionado ao número de átomos de oxigênio e fração molar do óxido na escória;

A<sub>i</sub>: Fração molar do óxido na escória.

Segundo Ghosh *et al*<sup>(31)</sup>, a viscosidade do sistema de escória é reduzida com o aumento da basicidade ótica.

### 2.4.2 Capacidade de sulfeto

O conceito de capacidade de sulfeto ( $C_s$ ) foi desenvolvido na década de 1950, por Richardson e Fincham<sup>(15)</sup>, e representa a capacidade de uma escória remover enxofre do aço.

A capacidade de sulfeto de uma escória ( $C_s$ ) é o termo utilizado para descrever a capacidade de uma escória remover o enxofre do metal<sup>(32)</sup>.

Fincham e Richardson<sup>(15)</sup> definiram a capacidade de sulfeto (C<sub>S</sub>) como o potencial de uma escória fixar o enxofre como sulfeto, e pode ser descrita de acordo com a reação de equilíbrio gás-escória mostrada na Equação 13.

$$\frac{1}{2}S_{2(g)} + (O^{-2}) = \frac{1}{2}O_{2(g)} + (S^{-2})$$
 (Equação 13)

A capacidade de sulfeto proposta por Fincham e Richardson<sup>(15)</sup> baseada na reação gás-escória é mostrada na Equação 14.

$$C_{s} = \left(\% S^{-2} \ na \ esc \circ ria\right) x \left(\frac{p_{o_{2}}}{p_{s_{2}}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(Equação 14)

Observa-se que a capacidade de sulfeto é proposta com base no equilíbrio das fases do sistema gás/escória. Entretanto, industrialmente as escórias siderúrgicas são muito mais complexas. Portanto, é necessário calcular a capacidade de sulfeto através de equações que considerem essas escórias. Por isso, diversas pesquisas<sup>(33, 34, 35, 36, 37)</sup> desenvolveram relações para obter a capacidade de sulfeto a partir da temperatura do processo e da composição química da escória dessulfurante.

Neste contexto, Sosinsky e Sommerville<sup>(38)</sup> descrevem que as escórias dessulfurantes possuem uma relação mútua com a temperatura e composição química. Com isso, os autores visaram obter uma correlação para a capacidade de sulfeto de escórias em função da composição química, da temperatura do processo, da fácil aplicação e que possa ser usada, desde o pré-tratamento de ferro-gusa até o refino secundário, esta relação é apresentada na Equação 15:

$$\log C_s = \left(\frac{22690 - 54640.\Lambda}{T}\right) + 43, 6.\Lambda - 25, 2$$
 (Equação 15)

Estimulada por uma relação empírica entre capacidade de sulfeto, temperatura, basicidade óptica e interação entre os elementos da escória, muitos modelos de predição da capacidade de sulfeto têm sido desenvolvidos<sup>(39, 40)</sup>.

Nessas circunstâncias, Shankar *et al*<sup>(34)</sup> e Taniguchi *et al*<sup>(35)</sup> propuseram recentemente dois modelos para prever com precisão a capacidade de sulfeto para escórias à base de CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes e outros modelos de capacidade de sulfeto podem ser vistos na Tabela 5.

<b>Tabela 5.</b> Modelos de capacidade de sulfeto para escórias à base de CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> <sup>(41)</sup> .				
Autor	Modelo			
Young <sup>(33)</sup> (Λ	$\log C_s = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223.\% SiO_2$			
< 0,8)	$-0,02275.\% Al_2O_3$			
Young <sup>(33)</sup>	$C_s = -0.6261 + 0.4808\Lambda + 0.7917\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T}$			
(∧ ≥ 0,8)	+ 0,0005144.% <i>FeO</i>			
Shankar <sup>(34)</sup>	$C_s = 9,852x10^{-6}(\% Al_2O_3) + 0,010574\Lambda - (16,2933/T) + 0,002401$			
	$-\log C_s = 7,350 + 94,89 \log \land -(10051 + \land (-388(\% MgO) +$			
Tanigushi <sup>(35)</sup>	$0,0841(\% MnO))/T) + 0,2284(\% SiO_2) + 0.1379(AL_2O_3) - 0.0000000000000000000000000000000000$			
	0,0587(% MgO) + 0,0841(% MnO)			
	$RTLnC_s = 58.8157T - 118535 - (157705.28X_{Al2O3} - 33099.43X_{CaO})$			
Modelo	$+9573.07X_{MgO} + 168872.59X_{SiO_2}) - (\xi^{Al2O3-CaO}_{interação} + \xi^{Al2O3-SiO2}_{interação} +$			
KTH <sup>(36, 37)</sup>	$\xi_{\text{int}eração}^{CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{MgO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-MgO} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-MgO} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-MgO} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-MgO} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-MgO} + \xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-CaO-SiO2} + \xi_{\text{int}$			
	$\xi_{\text{int}eração}^{Al2O3-M_gO-SiO2} + \xi_{\text{int}eração}^{CaO-M_gO-SiO2}$			
	$\log C_{S,CaO} = \lg(16k_{CaS}N_{CaO}\sum n_i) + \frac{935}{T} - 1,375$			
Modelo IMCT <sup>(41)</sup>	$\log C_{S,MgO} = \lg(16k_{MgS}N_{MaO}\sum n_i) + \frac{935}{T} - 1,375$			
	$\log C_{S} = \left[ \lg(16k_{CaS}N_{CaO} + k_{MgS}N_{MaO}) \sum n_{i} \right] + \frac{935}{T} - 1,375$			

Em um esforço para melhorar a precisão das correlações com basicidade óptica em regimes específicos de composição das escórias, foram propostos vários

ajustes ou correções. A aplicabilidade destas equações provavelmente está limitada a composições das escórias próximas das composições originais utilizadas para obter estas correlações. A correlação entre basicidade e capacidade de sulfeto pode ser observada na Figura 6.



Figura 6. Correlação entre a basicidade óptica e a capacidade de sulfeto para escórias na temperatura de 1500°C.

#### 2.4.3 Partição de enxofre

O coeficiente de partição do enxofre expressa à relação de equilíbrio entre a concentração de enxofre na escória e a concentração de enxofre no metal. Tal relação é mostrada na Equação 16.

$$L_{S} = \frac{(\% S_{eq})}{[\% S_{eq}]}$$
(Equação 16)

O conceito de partição de enxofre foi determinado e explanado de acordo com equação gás-metal e gás-escória (Equações 1 e 2)<sup>(41)</sup>. Quando se realiza a combinação entre as duas equações, temos a Equação 17:

$$[S] + \frac{1}{2}O_{2(g)} = \frac{1}{2}S_{2(g)} + [O]$$

$$\Delta G_{17}^{0} = 17907,96 - 26,3355(J / mol)$$
(Equação 17)

A constante K de equilíbrio da Equação 17 pode ser expressa de acordo com a Equação 18<sup>(42)</sup>:

$$\lg K = \lg \left(\frac{a_0}{a_s} \cdot \sqrt{\frac{P_{s_2}}{P_{o_2}}}\right) = \lg \left(\frac{a_0}{[\% S] \cdot f_s} \cdot \sqrt{\frac{P_{s_2}}{P_{o_2}}}\right) = -\frac{935}{T} + 1,375$$
(Equação 18)

Derivando a Equação e inserindo a capacidade de sulfeto, chega-se na Equação 19<sup>(34)</sup>.

$$\log L_{s} = \log C_{s} - \frac{935}{T} + 1,375 + \log f_{s} - \log h_{o}$$
(Equação 19)

O termo  $\log f_s$  é obtido mediante a Equação 20:

$$\log f_{s} = \% S.e_{s}^{S} + \% C.e_{s}^{C} + \% Si.e_{s}^{Si} + \% Mn.e_{s}^{Mn} + \% P.e_{s}^{P} + \% O.e_{s}^{O}$$
(Equação 20)

Onde:

 $e_i^j$ : Coeficiente de interação do elemento *j* sobre o elemento *i*, ambos dissolvidos no metal. Observa-se que a diminuição na atividade de oxigênio no metal contribui para o aumento do coeficiente de partição do enxofre. O termo  $h_o$  pode ser obtido da seguinte maneira:  $h_o = \% O.f_o$ .

Em outro estudo, Inoue e Suito<sup>(43)</sup> estimaram uma relação para prever o coeficiente de partição do enxofre como função da capacidade de sulfeto, temperatura e coeficiente de atividade do enxofre no metal ( $f_s$ ), conforme apresentado na Equação 21:

$$\log L_s = \log C_s - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_s$$
 (Equação 21)

Por fim, Mitsutaka<sup>(44)</sup> estudou a capacidade de sulfeto para escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 1550°C a 1650°C para aplicação no refino secundário do aço. Segundo o autor, com a desoxidação do aço no refino secundário, e adição de escórias à base de CaO, surgem escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Portanto, após este estudo foi proposto o modelo de partição apresentado na Equação 22:

 $\log L_{s} = \log C_{s} - (\frac{1}{3}) \log a_{Al_{2}O_{3}} + (2/3) \log [\% massaAl] + (21168/T) - 5,703$  (Equação 22)

Em escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando ocorre o aumento do MgO na escória, provavelmente proveniente do desgaste refratário do reator, ocorre o aumento da partição de enxofre. Por outro lado, o aumento do SiO<sub>2</sub> oriundo de etapas anteriores diminuiu a partição de enxofre.

# 2.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS PARA O PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

### 2.5.1 Importância da desoxidação para o processo de dessulfuração

O oxigênio e o enxofre são elementos químicos da mesma família na tabela periódica, por isso, apresentam semelhança em seu comportamento físico-químico e competem entre si por ligantes disponíveis no aço líquido, onde o oxigênio predomina sobre o enxofre.

O processo de dessulfuração é dependente da atividade do oxigênio no banho metálico. A quantidade de Al necessário é dependente do teor de oxigênio inicial no aço e do oxigênio visado no final da desoxidação. A Figura 7 ilustra a desoxidação pela adição de Al no aço com 0,45% de C a 1600°C, onde o Al consumido forma o óxido, cuja quantidade pode ser calculada com base na estequiometria da reação.



**Figura 7.** Diagrama de equilíbrio entre o Al e o O no aço líquido com 0,45%C a 1600°C via Thermo-Calc<sup>(45)</sup>.

Observa-se na Figura 7 que 0,01% de Al reduz o teor de oxigênio para valores próximos de 10ppm<sup>(5)</sup>.

Por outro lado, Turkdogan<sup>(46)</sup> apresenta um limite no teor de alumínio, onde após certo teor, o oxigênio aumenta com o aumento do AI, conforme apresentado na Figura 8.



Figura 8. Desoxidação em aço na temperatura de 1600°C.

Comparando os elementos, observa-se que o Mn é um desoxidante mais fraco e o Al e o Ti são fortes desoxidantes, sendo o silício de eficiência intermediária. O titânio é um elemento de liga, devido ao maior custo, não é empregado como desoxidante na etapa de metalurgia da panela ou mesmo no refino secundário. Pode-se observar ainda que, a desoxidação do aço líquido com o Al é mais eficiente em termos de reduzir o teor de oxigênio em solução do que a desoxidação com Si e Mn. Pode-se atingir teores de oxigênio dissolvido na faixa de 2 a 3 ppm com Al<sup>(46)</sup>.

A Figura 9 apresenta os teores de oxigênio dissolvidos no equilíbrio para diferentes teores de alumínio, valores calculados por Turkdogan<sup>(12)</sup> e medidos experimentalmente por Kor e Glaws<sup>(47)</sup>.



**Figura 9.** Valores de Oxigênio medidos por Kor e Glaws<sup>(47)</sup> e calculados por Turkdogan<sup>(12)</sup>.

Observa-se na Figura 9, que a atividade do alumínio tem impacto sobre a magnitude do oxigênio no banho. Quanto maior o teor de desoxidante no metal, menor será a atividade do oxigênio. Por outro lado, quanto menor for a atividade do oxigênio no metal, maior a partição de enxofre ( $L_s$ ), como consequência, melhor dessulfuração. Esta relação pode ser expressa pela Equação 19, que descreve a partição de enxofre ( $L_s$ ):

$$\log L_{s} = \log C_{s} - \frac{935}{T} + 1,375 + \log f_{s} - \log h_{o}$$
(Equação 19)

Nota-se que a partição de enxofre é dependente da atividade do oxigênio, de modo que sua variação altera a partição de enxofre. A Figura 10 apresenta a relação entre a partição de enxofre com o alumínio dissolvido no metal em escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 10.** Relação entre a partição de enxofre com o alumínio dissolvido no metal em escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(11)</sup>.

Observa-se na Figura 10, que o aumento da massa de AI, promove um aumento na partição, como consequência uma maior dessulfuração do aço.

Fruehan<sup>(48)</sup> realizou um estudo sobre os mecanismos de dessulfuração com CaO em ligas Fe-Al e Fe-Si. Segundo o autor, em ligas Fe-Al a dessulfuração é muito rápida, enquanto para ligas de Fe-Si é mais lenta. A diferença básica é que as ligas Fe-Al geram como produto um óxido simples (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), enquanto que para as ligas Fe-Si é necessária a formação de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, onde a sua formação é complexa e lenta. Além disso, a taxa de dessulfuração de ligas de Fe-Si é controlada pela formação dos intermediários gasosos, por outro lado, a taxa de dessulfuração de ligas Fe-Al é aparentemente controlada pela difusão do enxofre até a interface metal escória.

Outros estudos<sup>(49, 50)</sup> têm sido realizados com o intuito de elucidar fenômenos mal compreendidos na desoxidação para o processo de dessulfuração.
# 2.5.2 Influência de fases líquidas e sólidas em escórias dessulfurantes de ferro-gusa e aço

Um dos aspectos mais importantes, que é frequentemente negligenciado quando se avalia a capacidade de uma escória dessulfurante é a fração da fase líquida e sólida. A fluidez de escórias básicas é controlada por essas duas frações. Quanto maior for o teor de fração sólida, menor é a fluidez da escória. Por outro lado, a escória completamente líquida possui fluidez máxima<sup>(51)</sup>. A Tabela 6 apresenta a composição de duas escórias.

Tabela 6. Composição de escórias dessulfurantes.									
Compostos	Escória O(% massa)	Escória K (% massa)							
SiO <sub>2</sub>	38	35							
CaO	45	50							
MgO	17	15							
% Fases	100% líquido	56% líquido, 39% Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 5% MgO							

A fração de líquido na escória (O) tem composição idêntica à escória (K), ou seja, a adição de cal, apenas resultou em um decréscimo na quantidade de líquido disponível para realizar a dessulfuração. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 11.



Figura 11. Seção isotérmica do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO a  $1600^{\circ}C^{(102)}$ .

Este aumento do CaO, que teoricamente melhoraria a dessulfuração, deslocou a escória para uma região com a presença de fase sólida e líquida, prejudicando o processo de dessulfuração, visto que, a fase responsável pelo processo de dessulfuração no aço é a fase líquida. Além disso, esse aumento de cal contribui para a formação dos compostos 2CaO.SiO<sub>2</sub>, 3CaO.SiO<sub>2</sub> e CaS. Estes compostos possuem pontos de fusão em torno de 1480°C e se formam ao redor da partícula de CaO, impedindo a transferência dos íons de S<sup>2-</sup> e limitando a reação de dessulfuração. Conforme apresentado na Figura 12.



**Figura 12.** Restrição do transporte de massa do enxofre até a partícula de CaO imposta pelo CaS formado<sup>(52)</sup>.

Niedringhaus e Fruehan<sup>(53)</sup> estudaram o efeito do AI na dessulfuração de ferro-gusa. As experiências foram realizadas para determinar se o aumento da dessulfuração pelo AI é devido a redução do potencial de oxigênio ou a formação de uma fase líquida que aumenta a transferência de enxofre na interface de reação. O efeito do AI na dessulfuração por CaO pode ser visualizado na Figura 13.



**Figura 13.** Variação do enxofre em função do tempo para diferentes porcentagens de alumínio na temperatura de 1450°C (A) e 1350°C (B).

Verifica-se que o aumento do alumínio favorece a dessulfuração na temperatura de 1450°C. Por outro lado, este comportamento não é observado na temperatura de 1350°C, uma vez que, o Al forma um produto líquido (aluminato de cálcio) na temperatura de 1450°C e um produto sólido a 1350°C.

A dessulfuração diminui com o aumento do alumínio acima de 0,23%. De acordo com Niedringhaus e Fruehan<sup>(53)</sup>, pode ter ocorrido a formação de aluminatos de cálcio sólido rico em alumina, tais como: CaAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (CaO.AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Com a formação desses sólidos, diminui a concentração de CaO sólido disponível para reagir com o enxofre.

Em outra pesquisa, Shoji *et al*<sup>(54)</sup> avaliou a adição de Al para o processo de dessulfuração de ferro-gusa. Os resultados mostraram que a taxa de dessulfuração foi aumentada, mantendo a concentração de alumínio superior a 0,005% no metal. Os resultados comparativos dos ensaios com e sem a adição de Al podem ser visualizados na Figura 14.



Figura 14. Relação entre o consumo de CaO e a taxa de dessulfuração.

De acordo com os autores, foi observado que quando não houve adição de alumínio no metal, formou-se uma camada de silicato de cálcio de alto ponto de fusão e baixa solubilidade na superfície da partícula de cal, retardando a transferência de S<sup>2-</sup>. Por outro lado, quando alumínio é adicionado, é formado uma camada de escória do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO. Esta camada de escória possui menor ponto de fusão, facilitando o transporte de massa dos íons de enxofre. A Figura 15 representa o processo descrito neste parágrafo.



**Figura 15.** Representação do processo de dessulfuração em escórias sem a utilização do alumínio(a) e escórias com o uso do Al(b).

Lindstrom e Sichen<sup>(55)</sup> realizaram um estudo cinético sobre a dessulfuração de ferro-gusa utilizando CaO e CaC<sub>2</sub>. A fusão do ferro-gusa foi realizada em um cadinho de grafite. Para isso, um forno com atmosfera controlada foi utilizado e a agitação do metal e da escória promovida por um rotor. Foram utilizados dois agentes dessulfurantes. O primeiro é identificado por flucal, composto basicamente por CaO, 0,5% de SiO<sub>2</sub> e traços de CaF<sub>2</sub>. O segundo agente dessulfurante é o carboneto de cálcio (95% em massa de CaC<sub>2</sub>).

Os resultados mostraram que as partículas de CaO (<50 µm) foram completamente transformadas em CaS, favorecendo o processo de dessulfuração. Por outro lado, em partículas maiores de CaO, houve a formação de uma camada de CaS com maior espessura e formação da fase 2CaO.SiO<sub>2</sub>, dificultando o processo. A Figura 16 apresenta a formação do CaS ao redor da partícula de CaO.



**Figura 16.** Foto tirada após 30 segundos de experimento, mostrando a formação de CaS ao redor da patícula de CaO<sup>(55)</sup>.

Os autores notaram que a formação de 2CaO.SiO<sub>2</sub> foi favorecido por um elevado potencial de oxigênio e a concentração local de oxigênio em torno de maiores partículas de CaO (>50 µm) foi maior do que em torno de partículas

menores. Quando foi utilizado CaC<sub>2</sub> como agente dessulfurante não foi observada a formação de fase 2CaO.SiO<sub>2</sub> conforme mostrado na Figura 17.



Figura 17. Formação de CaS ao redor da partícula de CaC<sub>2</sub>, mas sem a formação de 2CaO.SiO<sub>2</sub>.<sup>(55)</sup>

Lindstrom e Sichen<sup>(55)</sup> também mediram a espessura da camada de CaS formada ao redor da partícula em função do tempo. O comportamento da espessura de CaS pode ser visualizado na Figura 18.



**Figura 18.** Espessura da camada de CaS medido em função do tempo para os agentes dessulfurante flucal e CaC<sub>2</sub>.

Verifica-se que quando foi utilizado Flucal, a espessura da camada de CaS cresce até 3 minutos de experimentos e depois não é observada alteração. Por outro lado, quando se utilizou CaC<sub>2</sub> a espessura de CaS se manteve crescente com o decorrer dos experimentos. Segundo os autores, a flucal teve melhor desempenho na dessulfuração do que o CaC<sub>2</sub>. Isto se deve ao fato da menor granulometria das partículas de CaO, o que facilitou a interação da reação com o enxofre.

Kawai *et al*<sup>(56)</sup> realizaram ensaios para verificar a influência da fase sólida, principalmente a fase sólida CaO em escórias dessulfurantes. Segundo estes autores, a velocidade de reação é controlada pela transferência de massa de enxofre pela camada de CaS sólido formado sobre a superfície de CaO. Além disso, eles mostraram que a taxa de dessulfuração diminuiu com o aumento de Si do metal, devido ao aumento da formação de fase  $Ca_2SiO_4$  na superfície da partícula de CaO. Notou-se que a dessulfuração foi influenciada pelas características geométricas da partícula de CaO, sendo que a presença de poros (maior que 20 µm) melhoraram a cinética da dessulfuração.

Tanaka *et al*<sup>(57)</sup> também estudaram o efeito da fase sólida(CaO) no processo de dessulfuração em escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo os autores, as partículas de CaO, em sua grande maioria, não são fundidas nas escórias e incorporadas na fase líquida para realizar o processo de refino. No entanto, as partículas de CaO sólido presente nas escórias, possuem

tubos de capilares de sua superfície para o interior. Quando a fase líquida da escória entra em contato com as partículas de CaO sólido, as impurezas de CaS ou  $P_2O_5$  são removidos pela força capilar. A Figura 19 exemplifica este conceito.



Figura 19. Demonstração do processo de capilaridade em escórias com fase sólida (CaO) e fase líquida.

Em um trabalho mais recente, Takahashi *et al*<sup>(58)</sup> analisaram não somente o efeito da fase sólida na escória, mas a influência da fase líquida, visto que, essas duas fases coexistem em escórias dessulfurantes de ferro-gusa.

Os autores concluíram, que a taxa de dessulfuração é lenta quando cal sólida é utilizada, uma vez que, ocorre a formação de uma camada interfacial que inibe a transferência de massa de enxofre. Além disso, não foi encontrado enxofre no CaO sólido presente na escória, o que levou a concluir que a transferência de massa de enxofre a partir da escória líquida para o CaO sólido é lenta.

Por fim, os autores concordaram com o que foi apresentado por Tanaka *et al*<sup>(57)</sup>. Quando forma-se silicato de cálcio na interface, a dessulfuração diminui. Por outro lado, quando é formado aluminato de cálcio, a dessulfuração aumenta, visto que, esta camada não impede a transferência de massa.

## 2.5.3 Viscosidade de escórias

A viscosidade é a medida da habilidade de movimentação de uma camada de moléculas sobre uma camada adjacente de moléculas. É medida em *poise (SI)*,

segundo a lei da viscosidade Newton<sup>(59)</sup>. É uma propriedade física que caracteriza a resistência ao escoamento simples e pode ser representada pela Equação 23.

$$\mu = -\tau \left(\frac{dV}{dy}\right)^{-1}$$
(Equação 23)

Onde:

$$\tau$$
 = [dina/cm<sup>2</sup>]; V = [cm/s]; y = [cm] e  $\mu$  = [poise].

A título de exemplo, em escórias metalúrgicas líquidas a viscosidade varia em torno de 50 a 1500 centipoise [cp].

Campos<sup>(59)</sup> afirma que a viscosidade influi no processamento do aço por meio da velocidade de reação através do transporte de massa metal/escória, assim como, na velocidade de escoamento, por exemplo, no alto-forno, em que se deseja separar rapidamente a escória do metal e ainda na velocidade de decantação das fases, atuando na eliminação de inclusões do aço.

Rosenqvist<sup>(60)</sup> afirma, que para uma temperatura constante, a viscosidade decresce com o aumento da concentração de CaO e adição de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Figura 20 ilustra curvas de isoviscosidade para o sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1450°C.



Figura 20. Diagramas de isoviscosidade para o sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1450 °C.

Shahbazian, Sichen e Seetharaman<sup>(61)</sup> estudaram a viscosidade de escórias do sistema CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> com adições de alumina na temperatura de 1500°C. Nesta temperatura as escórias apresentaram somente fase líquida. Segundo os autores, as viscosidades das escórias sempre aumentaram com o aumento da alumina. Outros estudos<sup>(62, 63, 64, 65)</sup> também encontraram esses resultados.

Mills *et al*<sup>66)</sup> propuseram um modelo para cálculo da viscosidade por meio de basicidades óticas, que tem a vantagem de ser aplicado a qualquer tipo de escória e não apenas às composições estudadas. Já Shankar *et al*<sup>67)</sup> estudaram experimentalmente a viscosidade de escórias dos sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> utilizando o método do cilindro rotativo, como ilustrado na Figura 21. Foi demonstrado que a viscosidade decresce com o aumento da basicidade de 0,46 para 0,8. Nas escórias estudadas com basicidade de 0,8, a viscosidade diminui mesmo com uma mínima quantidade de TiO<sub>2</sub> (2%) na composição. Além disso, ilustram também, que um aumento na atividade da sílica de 0,1 para 0,4 a viscosidade também se eleva.



Figura 21. Ensaio de viscosidade utilizando o método do cilindro rotativo.

Song *et al*<sup>(68)</sup> utilizaram o mesmo método com o cilindro rotativo para calcular viscosidades do sistema  $AI_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> e também mostram que a viscosidade decresce com o aumento da temperatura e com a diminuição da

porcentagem de sílica na composição da escória. Propuseram também, um novo modelo para cálculo das viscosidades através de um banco de dados, e este, se mostrou uma ótima ferramenta para a análise da viscosidade. Os autores mostraram ainda, que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem efeito muito similar ao SiO<sub>2</sub>, e age como formador de rede no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.

## 2.6 ESCÓRIAS À BASE DE CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O volume de escória gerada e os impactos ambientais estão sendo cada vez mais mitigados no setor siderúrgico. Portanto, o uso da fluorita está sendo evitado. Deste modo, as escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm sido apontadas como alternativa. Na Figura 22 observa-se um diagrama binário de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 22. Binário do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Analisando a Figura 22, observa-se que o aumento de  $AI_2O_3$  favorece a diminuição da temperatura de fusão da escória dessulfurates de aço, em uma faixa de composição, assim como os dados encontrados por Gaye *et al*<sup>(69)</sup>.

Andersson *et al*<sup>(70)</sup> estudaram a variação da composição química e temperatura na capacidade de sulfeto de escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 23 e 24.



**Figura 23.** Relação entre a capacidade de sulfeto em função do teor de  $Al_2O_3$  na escória e temperatura<sup>(70)</sup>. Os outros componentes da escória são constantes a 8% de MgO e 7% de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 24.** Relação entre a partição de enxofre em função da concentração de  $Al_2O_3$  presente na escória. A temperatura é de 1550 °C, o teor de alumínio no aço é 0,04% e os outros componentes da escória são constante a 8% de MgO e 7% de SiO<sub>2</sub>.

Observa-se na Figura 23, que com a diminuição da temperatura de 1600°C (ponto A) para 1535°C (ponto B), concomitante com o aumento da porcentagem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 27 para 32%, ocorre a diminuição da capacidade de sulfeto. Na Figura 24

pode ser visualizado, que o aumento na proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca a diminuição da partição de enxofre. Segundo os autores, a diminuição da capacidade de sulfeto afeta negativamente a partição de enxofre. Além disso, o aumento da atividade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta a atividade do oxigênio em equilíbrio no metal, favorece a diminuição da partição de enxofre.

Concomitante a estes resultados, Gaye *et al*<sup>(69)</sup> também verificaram que o aumento de  $AI_2O_3$  em escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prejudica o coeficiente de partição de enxofre, conforme mostra a Figura 25.



**Figura 25.** Coeficiente de partição de enxofre do equilibro entre metal e escória. Teor de alumínio de 0,03%; sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (5%) MgO a 1625°C.

Segundo Iwase *et al*<sup>(71)</sup> as escórias do sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 35% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sempre vão coexistir com uma fase sólida de CaO na temperatura de 1400-1450°C.

Basicamente, a escória consiste em duas frações: uma fração de líquido e outra fração de sólido. A viscosidade de escórias básicas é controlada por essas duas frações. Quanto maior for o teor da fração sólida, maior é a viscosidade da escória. Por outro lado, a escória completamente líquida possui menor viscosidade<sup>(72)</sup>.

A Figura 26 apresenta a relação entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO e a eficiência dessulfurante desenvolvida por Pretorius<sup>(51)</sup>.



Figura 26. Relação entre a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO na taxa de dessulfuração de aço<sup>(51)</sup>.

Observa-se que escórias com concentração de CaO acima de 60%, tendem a não ser completamente líquidas, o que limita o processo de remoção de enxofre do metal, conforme mostra a Figura 26. Além disso, o aumento da concentração de  $Al_2O_3$  diminui a capacidade de sulfeto das escórias<sup>(42)</sup>.

Carlsson *et al*<sup>(73)</sup>, por sua vez, realizaram um estudo sobre dessulfuração do aço em uma panela de 6 toneladas. Segundo os autores, os melhores resultados de dessulfuração foram atingidos com composição inicial saturada em CaO. Com isso, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proveniente da desoxidação do aço pode incorporar na escória e promover o aumento da fase líquida. Além disso, melhores condições termodinâmicas foram obtidas com adição de fluoreto de cálcio, uma vez que, houve aumento dos íons Ca<sup>2+</sup> na escória.

Matsuzawa e Harada<sup>(74)</sup> realizaram experimentos em um forno de resistência, visando comparar escórias do sistema CaO-CaF<sub>2</sub> e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no processo de dessulfuração. O comportamento da dessulfuração com as escórias pode ser observado na Figura 27.



**Figura 27.** Efeito de escórias do sistema CaO-CaF<sub>2</sub>(A) e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) no processo de dessulfuração de aço na temperatura de 1600°C.

Analisando a Figura 27 e comparando os resultados obtidos nas escórias com fluorita e com  $AI_2O_3$ , nota-se que dessulfuração com  $AI_2O_3$  é mais lenta do que  $CaF_2$ . Além disso, escórias com 40% de  $AI_2O_3$  (C-40A) apresentaram os melhores resultados. Valores acima de 40% de  $AI_2O_3$  a dessulfuração foi mais lenta<sup>(74)</sup>.

Neste mesmo trabalho, foi analisado o coeficiente de transporte de massa e a partição de enxofre para as escórias do sistema CaO-CaF<sub>2</sub> e CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados podem ser analisados na Figura 28.



**Figura 28.** Relação entre  $CaF_2$  e  $Al_2O_3$  no coeficiente de transporte de massa global(A) e coeficiente de transporte de massa na escória(B).

Observa-se que o valor máximo encontrado do coeficiente de transporte de massa global foi sempre próximo a composição de saturação de CaO em ambas as escórias (CaF<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, é possível observar que o coeficiente de transporte de massa na escória, aumenta com o aumento da fase líquida, em ambas escórias de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO-CaF<sub>2</sub>. Este resultado sugere que o CaO sólido afeta negativamente a transferência de enxofre para escória<sup>(75, 76)</sup>.

# 2.7 ESTUDOS SOBRE A SUBSTITUIÇÃO DA FLUORITA EM ESCÓRIAS DESSULFURANTES

Como descrito no capítulo 2.6, escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> despontam como principal alternativa para a substituição da fluortia. Entretanto, alternativas foram propostas em estudos que serão destacados a seguir.

Tribe *et al*<sup>(77)</sup> desenvolveu uma série de ensaios em laboratórios, através dos quais propôs a substituição parcial ou total da fluorita por sienito nefelínico (feldspato alcalino, nefelina e clinopiroxênio), comumente conhecido por sodalita. Verificou-se que o comportamento reológico da escória foi semelhante ao de escórias com fluorita.

Segundo Maclean *et al*<sup>(78)</sup>, a sodalita tem como principal função a redução da viscosidade da escória. Em outro estudo, Volkmann<sup>(79)</sup> aplicou a sodalita no convertedor e na panela de refino secundário. Em ambos os casos, não houve nenhuma alteração dos resultados nas reações de refino. Segundo o autor, o teor de sílica presente na sodalita impede a utilização em excesso nas escórias, para não prejudicar a capacidade dessulfurante das escórias.

Segundo Silva<sup>(80)</sup>, a sodalita é, essencialmente, um sílico-aluminato enriquecido em álcalis (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O). Apresenta teores em torno de 50% de SiO<sub>2</sub>, 23% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12% de Na<sub>2</sub>O, 5% de K<sub>2</sub>O e teores residuais de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO e TiO<sub>2</sub>. Silva<sup>(80)</sup> também realizou ensaios em uma estação de tratamento de uma usina semi-integrada. Os resultados indicaram que a substituição de fluorita por sodalita apresentou vantagem econômica, devido à diferença de preço entre os dois materiais (sodalita custa em média 60% do valor da fluorita). Além disso, a escória gerada no tratamento de dessulfuração está livre de flúor, o que se trata de uma vantagem no aspecto ambiental.

Singh *et al*<sup>(81)</sup> realizaram ensaios industriais para mostrar o efeito do uso do ilmenite (mineral de ferro-titânio FeTiO<sub>3</sub>) no processo de dessulfuração. Segundo os autores, o FeTiO<sub>3</sub> pode ser utilizado como substituto da fluorita. Poggi e Lee<sup>(82)</sup> também constataram que a fluorita e FeTiO<sub>3</sub> tem ponto de fusão próximos (1360 e 1365°C, respectivamente), além de garantir fluidez da escória com a alteração da temperatura.

Amini *et al*<sup>(83)</sup> compararam o uso de sodalita, fluorita e ilmenite na dissolução do CaO em escória do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. As escórias foram analisadas por Microssonda Eletrônica (EPMA). Segundo os autores, a ilmenite é mais eficaz que a sodalita. Além disso, na temperatura de 1500°C uma camada de trissilicato dicálcio sólida é observada na interface CaO/escória, fato este não encontrado na temperatura de 1600°C. Por fim, os autores concluem que tanto a ilmenite quanto a sodalita podem ser utilizados no aumento da dissolução do CaO.

Em outro estudo, Dong *et al*<sup>(84)</sup> realizaram ensaios com escórias do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, visando aproveitar resíduos à base de óxidos de titânio. A influência encontrada da basicidade, concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> na partição e viscosidade é mostrada na Figura 29.



**Figura 29.** Efeito da basicidade binária, (%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> na partição de enxofre e viscosidade de escória.

Segundo os autores, à medida que ocorre o aumento de óxido básico (CaO), ocorre à divisão das redes de SiO<sub>2</sub> em grupos de ânions menores e a proporção de íons de oxigênio aumenta ( $O^{2-}$ ), tendo como efeito o aumento da viscosidade e partição. Também foi observado que o aumento da quantidade de alumina diminui a partição de enxofre. Por fim, verificou-se que não ocorre nenhuma mudança substancial na partição e na viscosidade com o aumento do óxido de titânio. Por outro lado, este mesmo óxido, em maiores basicidades tende a existir na forma de  $TiO_6^{8-}$ . Portanto, o TiO<sub>2</sub> em escórias forma os ânions que fazem os íons de  $O^{2-}$ diminuirem, atuando como óxido ácido em escórias básicas, ou seja, diminuindo a atividade do CaO e prejudicando o processo de dessulfuração. Resultado também compartilhado por Sommerville e Bell<sup>(85, 86)</sup>.

## 2.8 CINÉTICA DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

A velocidade em que o enxofre é removido do metal até atingir o equilíbrio, é função da diferença entre a concentração instantânea de enxofre, teor de enxofre final e de equilíbrio de acordo com a Equação 24<sup>(87)</sup>.

$$\frac{dS}{dt} = K(\underline{S} - \underline{S}_{eq})$$
(Equação 24)

Onde: <u>S</u> = Concentração ou porcentagem de enxofre no aço, no tempo t; <u>S</u><sub>eq</sub> = Concentração ou porcentagem de enxofre, no aço no equilíbrio; k = constante cinética

A partir da integração da Equação 25, é possível obter a relação para o cálculo do coeficiente de transporte de massa global do enxofre (k), conforme mostrado a Equação 25.

$$\ln\left(\frac{\left[\%S_{0}\right] - \left[\%S_{eq}\right]}{\left[\%S_{t}\right] - \left[\%S_{eq}\right]}\right) = k.t$$
(Equação 25)

Onde,

%S<sub>0</sub>: Concentração de enxofre inicial no metal;

%S<sub>eq</sub>: Concentração de enxofre de equilíbrio no metal;

%S<sub>T</sub>: Concentração de enxofre no tempo "t" no metal.

Derivando a Equação 25 é possível determinar a porcentagem de enxofre (Equação 26).

$$\%S_{t} = \%S_{eq} + (\%S_{0} - \%S_{eq}).e^{-kt}$$
(Equação 26)

Com isso, a constante cinética (k) pode ser determinada experimentalmente para um determinado processo e temperatura. A mesma terá influência no grau de oxidação do metal. Quanto maior o teor de oxigênio, menor será a velocidade da reação. Por outro lado, guanto mais rápida a reação, maior o valor da constante (k).

Choi *et al*<sup>(88)</sup> avaliaram o transporte de massa do enxofre desde o seio do banho metálico até a interface metal-escória usando escórias do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O e propuseram o seguinte modelo, conforme Equação 27:

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \left(k_m + k_s \cdot L_s + k_f\right) \left(\frac{A}{V_m}\right) \cdot \left[\%S\right] - \left[\%S\right]_{eq}$$
 (Equação 27)

Onde:

*k* : Coeficiente de transferência de massa do enxofre (m/s).

m, s, f: Denotam a fase metal, a fase escória e a interface metal-escória, respectivamente.

A: Área Interfacial (m<sup>2</sup>).

 $V_m$  = Volume de metal (m<sup>3</sup>).

De acordo com os autores<sup>(88)</sup>, o coeficiente global de transferência de massa (*k*') o qual é representado pelo termo ( $k_m + k_s L_s + k_f$ ), é dependente da temperatura e composição química da escória. Os valores de *k*' encontrados pelos autores variaram de 0,5.10<sup>-5</sup> a 5.10<sup>-5</sup>m/s, na temperatura dos testes realizados (1350 °C). A Figura 30 mostra uma comparação entre os valores calculados pelo modelo (Equação 28) e medidos experimentalmente.



**Figura 30.** Comparação entre os teores de enxofre calculados pelo modelo proposto e os encontrados nos experimentos<sup>(88)</sup>.

Os dados de Choi *et al*<sup>(88)</sup> mostram que os resultados da taxa de dessulfuração calculados pelo modelo matemático estão próximos dos resultados obtidos pelos experimentos práticos.

Seshadri *et al*<sup>(89)</sup> aplicaram um modelo cinético ao processo de dessulfuração de ferro-gusa através da injeção de mistura contendo CaO pulverizada. De acordo com os autores, a dessulfuração é melhorada com o aumento da temperatura, do volume de escória de topo, da área interfacial metal-escória, da profundidade de injeção da mistura e diminuição do tamanho da partícula.

Em estudo mais recente, Muhmood *et al*<sup>(90)</sup> analisaram a difusividade do enxofre na escória do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O3-SiO<sub>2</sub>. Para o desenvolvimento do modelo foram utilizados parâmetros como: coeficiente de difusão, capacidade de sulfeto, partição de enxofre e densidade de escória. Os resultados levaram a concluir que o decréscimo do SiO<sub>2</sub> na escória, aumentou o coeficiente de difusão do enxofre e proporcionou o aumento da taxa de dessulfuração.

Yan *et al*<sup>(91)</sup> desenvolveram um modelo cinético para prever a evolução do teor de enxofre em função do tempo no aço. Segundo os autores, os valores encontrados pelo modelo apresentaram concordância com os valores experimentais. O modelo simplificado proposto é apresentado na Equação 28:

$$\ln = \left\{ \left( Ls + \frac{W_m}{W_s} \right) [S]^t - \frac{W_m}{W_s} [S]^0 \right\} = -\frac{A \cdot p_s \cdot k_s}{W_m} \left( Ls + \frac{W_m}{W_s} \right) t + \ln \left\{ Ls \cdot [S]^0 \right\}$$
(Equação 28)

Onde:

Ls: partição de enxofre;

A: Área de contato entre metal e escória  $(m^2)$ ;

 $W_m$ ;  $W_s$ : massa de metal e escórias, respectivamente (kg);

- $p_s$ : Densidade da escória (kg/m<sup>3</sup>);
- t : Tempo (s);
- $k_s$ : Coeficiente de transporte de massa (m/s);

O  $k_s$  pode ser calculado utilizando as seguintes reações (Equações 29 e 30):

$k_s = \frac{Sh.D_s}{L}$	(Equação 29)
e	

 $D_s = \frac{k_B T}{\mu \lambda}$ (Equação 30)

Onde: Sh: número de Sherwood;

- $D_s$ : Coeficiente de difusão de enxofre na escória (m<sup>2</sup>/s);
- L: Comprimento característico (m);
- $k_{B}$ : Constante de *Boltzmann* (J/K);
- $\mu$ : Viscosidade da escória (Pa/s);
- $\lambda$  : Distancia interatômica(m).

Os resultados da aplicação do modelo em comparação com os dados experimentais podem ser visualizados na Figura 31.



Figura 31. Comparação entre os teores de enxofre calculados e os encontrados experimentalmente.

Observa-se que os resultados calculados estão próximos aos encontrados nos experimentos, mostrando a possibilidade de aplicar este modelo ao processo de dessulfuração de aço na panela.

Por fim, Xu *et al*<sup>(92)</sup> estudaram a taxa de dessulfuração de escórias à base de CaO-CaF<sub>2</sub>. Verificaram que o aumento da fluorita até 10%, proporcionou o aumento da taxa de remoção do enxofre no ferro-gusa.

# 2.9 USO DO RESÍDUO DE MÁRMORE EM ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE AÇO

O resíduo de mármore é gerado durante o processo de beneficiamento do mármore nas serrarias. É composto basicamente de carbonatos de cálcio e magnésio. Devido aos seus teores de CaO e MgO presentes e sua baixa granulometria, o resíduo de mármore apresenta características que permitem sua utilização em substituição a cal convencional e cal dolomítica.

Aguiar<sup>(93)</sup> aplicou o resíduo de mármore em escórias dessulfurantes de ferro-gusa. Em misturas de resíduo de mármore com barrilha e fluorita, a eficiência dessulfurante foi de 48,2 e 54%, respectivamente. Segundo o autor, essas escórias com resíduo reúnem características termodinâmicas para serem utilizadas no processo de dessulfuração de ferro-gusa durante o pré-tratamento.

Aguiar<sup>(93)</sup>, em seu estudo, apresenta que uma possível restrição do uso do resíduo seria a decomposição dos carbonatos de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e de magnésio (MgCO<sub>3</sub>). Isto porque, esta decomposição é endotérmica e afetaria a temperatura do metal, retardando a reação. As reações de decomposição dos carbonatos são apresentadas nas Equações 31 e 32.

 $CaCO_{3(S)} = (CaO) + CO_{2(g)}$ (Equação 31)  $\Delta G_{31}^{0} = 41769 - 36,19T(cal)$ (Equação 32)  $MgCO_{3(S)} = (MgO) + CO_{2(g)}$ (Equação 32)  $\Delta G_{32}^{0} = 27237 - 39,72T(cal)$ 

Entretanto, foi observado que a decomposição dos carbonatos aumenta a agitação do sistema metal/escória, favorecendo o transporte de massa, o que pode compensar a redução da taxa de transporte de massa causada pela queda da temperatura. Além disso, a presença do MgO no resíduo de mármore também é um ponto favorável à sua utilização em escórias, pois este diminui o desgaste de refratários durante o processo de desfosforação, que também são à base de MgO.

# 2.10 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL APLICADA AO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO.

Bielefeld<sup>(94)</sup> aborda que nos últimos anos ocorreu o aumento do uso dos *softwares* termodinâmicos. Entretanto, em muitos casos não é realizada uma formulação correta do problema que se deseja analisar. Parte dos problemas é decorrente da falta de conhecimentos termodinâmicos para analisar os resultados fornecidos.

Oertel e Silva<sup>(95)</sup> indicam que o equilíbrio entre metal/escória ou gás/escória é um cálculo que apresenta certa complexidade. Sendo assim, os *softwares* de termodinâmica computacional atuam de forma a facilitar as análises do equilíbrio, bem como identificar as fases presentes no metal e na escória.

Moraes *et al*<sup>(96)</sup> destacam que *softwares* de termodinâmica computacional tem sido empregados na avaliação de fenômenos que ocorrem nas interfaces metal líquido-escória, metal líquido-inclusões e escória-inclusões no processo de refino do aço.

Grillo *et al*<sup>(97, 98)</sup> realizaram uma análise termodinâmica de misturas dessulfurantes à base de cal convencional através do uso da termodinâmica computacional. Os resultados mostraram que a utilização apenas de parâmetros termodinâmicos clássicos ( $C_s$ ,  $L_s \in \Lambda$ ), em algumas situações, pode levar à conclusões precipitadas sobre a eficiência dessulfurante de diferentes misturas. Além disso, os modelos de  $C_s$ ,  $L_s$  e basicidade ótica ficam restritos a composição e temperatura em que foram criados, limitando sua aplicação.

Sampaio<sup>(99)</sup> realizou análise comparativa entre os resultados obtidos pelos *softwares* de termodinâmica computacional (Thermo-Calc e Factsage) e os modelos termodinâmicos presentes na literatura ( $C_s$ ,  $L_s \in \Lambda$ ) nas etapas de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação no pré-tratamento do ferro-gusa. Segundo o autor, os *softwares* de termodinâmica computacional mostraram-se úteis na avaliação da etapa de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação de ferro-gusa, uma vez que, na ausência de parâmetros termodinâmicos que visam a análise deste processo, tais *softwares* auxiliam tanto na avaliação termodinâmica quanto na identificação de variáveis cinéticas (fase líquida e sólida, viscosidade) que podem vir a limitar a reação de dessiliciação.

## 3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo propor escórias sintéticas para o processo de dessulfuração de ferro-gusa, aço e ferro fundido, visando a substituição da fluorita por  $AI_2O_3$  ou sodalita e o resíduo de mármore em substituição a cal convencional. Além disso, comparar os resultados obtidos por *software* termodinâmico computacional e por modelos da literatura ( $C_s$ ,  $L_s \in \Lambda$ ) com os dados experimentais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e as condições adotadas para a obtenção dos resultados. Inicialmente, é apresentada a metodologia experimental para a caracterização das matérias-primas que compõem as escórias. Em seguida, descritas as escórias desenvolvidas neste trabalho. Por fim, o aparato experimental e as condições adotadas serão detalhados. Na Figura 32 pode ser visualizada as principais etapas da metodologia deste trabalho.



Figura 32. Fluxograma simplificado das principais etapas desenvolvidas neste trabalho.

Cada etapa descrita no fluxograma da Figura 32 será detalhada nos próximos itens.

## 4.1 AQUISIÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Neste estudo, foram utilizados tijolos de magnésio carbono (MgO-C) normalmente usados em linha de escória de conversores LD, fornecidos pela empresa ArcellorMittal Tubarão. Com esses tijolos foram fabricados os cadinhos utilizados na fusão do aço e ferro-gusa. Para isso, foram efetuados furos nos tijolos de magnésio carbono (MgO-C) com broca do tipo serra copo. Na Figura 33 pode-se observar, sequencialmente, as etapas de fabricação dos cadinhos.



Figura 33. Sequência de procedimentos para a fabricação dos cadinhos de MgO-C.

Os cadinhos foram produzidos com dimensões de 70mm de diâmetro interno, 90mm de diâmetro externo e 110mm de altura. Um croqui dos cadinhos pode ser visto na Figura 34.



Figura 34. Croqui dos cadinhos de MgO carbono.

O resíduo de mármore foi fornecido pela empresa Mineração Capixaba, sendo o mesmo coletado em um tanque de decantação. Após a coleta, o resíduo foi seco em temperatura ambiente e, em seguida, homogeneizado e quarteado.

A fluorita, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO foram fornecidos pela ArcelorMittal Tubarão.

A sodalita e a cal convencional foram fornecidas pela empresa Tecnosulfur.

Para promover a agitação mecânica do banho metálico, foi adquirido um agitador mecânico, conforme mostrado na Figura 35.



Figura 35. Agitador mecânico, vista frontal e lateral.

Utilizou-se um rotor de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por experimento, com dimensões apresentadas na Figura 36. O rotor foi dimensionado de forma que fosse possível promover uma melhor agitação do metal líquido.



Figura 36. Rotor de alumina de alta pureza e croqui.

Outros materiais também foram utilizados no desenvolvimento da etapa experimental, a saber:

- > Tubos de Alumina para injeção de argônio sobre a superfície do banho;
- > Funil de aço inoxidável: para adicionar as escórias sintéticas;
- > Tenaz: para fazer a movimentação do cadinho de MgO-C no forno.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os insumos utilizados na fabricação das escórias sintéticas foram submetidos a seguintes técnicas de caracterização:

- 1) Análise química;
- 2) Análise granulométrica;
- 3) Difração de raios-X;
- 4) Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 5) Análise por dispersão de energia (EDS); e
- 6) Análise de superfície específica e porosidade (ASAP).

Nenhum dos materiais que compõem as misturas sofreu qualquer tipo de pré-tratamento (físico, químico ou mecânico), com exceção da retirada da umidade. Todos os resíduos foram secos em estufa a 100°C, durante três horas, para a eliminação da umidade.

## 4.2.1 Análise química

A análise química foi realizada para confirmar os teores dos elementos presentes no resíduo de mármore e nos demais materiais (Sodalita, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e MgO). O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), da marca PANalytical, modelo Epsilon 3-XL anodo de Ag. Utilizou-se o método semi-quantitativo utilizando o software Omnian<sup>(100)</sup>. Os resultados destas análises foram comparados com os dados sobre a composição química dos materiais fornecidos pelas empresas que cederam as amostras.

## 4.2.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica dos materiais utilizados neste trabalho foi necessária para avaliar a distribuição dos tamanhos das partículas, assim como o diâmetro médio destas. O equipamento empregado consistiu em um analisador de tamanho de partículas (MALVERN Mastersizer 2000), que utiliza difração de raio "*laser*" para medir o diâmetro das partículas. A amostra foi exposta ao ultrassom durante cinco minutos, sendo a água o meio de dispersão utilizado.

### 4.2.3 Difração de raios-X

Utilizou-se a difração de raios-X para a determinação dos compostos presentes no resíduo de mármore usadas na fabricação das misturas. Para a análise mineralógica difratométrica, foi utilizado um difratômetro X'PERT da marca PHILLIPS com radiação cobre Kα.

### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Para este tipo de análise foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo XL - 30 Philips, que possui acoplado um detector de microssonda para análise de energia dispersiva de fluorescência de raios - X. Através deste equipamento, foi possível observar a morfologia das partículas e o aspecto topográfico dos materiais. Amostras de resíduo de mármore e sodalita foram colocadas numa fita dupla face e em seguida inseridas no porta amostra.

## 4.2.5 Análise de superfície específica e de porosidade

Os materiais utilizados na formulação das escórias sintéticas foram submetidos à análise de superfície específica e porosidade. O equipamento utilizado foi o Micrometics ASAP 2020.

Neste tópico serão detalhadas as etapas desenvolvidas para formular as misturas dessulfurantes.

### 4.3.1 Preparação de misturas dessulfurantes de aço

Inicialmente, foram realizadas simulações no *software* termodinâmico Thermo-Calc, visando obter misturas dessulfurantes com potencial termodinâmico para diminuir o teor de enxofre no aço entre 1 a 10 ppm. Para isso, a curva apresentada na Figura 37 foi gerada pelo Thermo-Calc e utilizada para dimensionar as escórias sintéticas.



**Figura 37.** Relação entre o CaO na escória e enxofre de equilíbrio no metal para escórias sintéticas dessulfurantes de aço.

Nota-se na Figura 37, a presença de 3 fases. Na região 1, a variação da porcentagem de CaO de 0 a 45% pouco interfere no teor enxofre de equilíbrio. Na região 2, verifica-se que o aumento da porcentagem de CaO de 45 até 60% interfere significativamente na diminuição do teor de enxofre de equilíbrio. Por fim, na região 3, acima dos 60% de CaO, observa-se que o aumento da quantidade de CaO

mantém constante o enxofre de equilíbrio, mantendo o CaO em excesso na composição da escória. Dessa forma, para os experimentos físicos de aço, foram formuladas escórias dentro das regiões 2 e 3.

Para o estudo de dessulfuração do aço, é importante conhecer o teor de equilíbrio de oxigênio no metal, sendo este um dos principais empecilhos para a obtenção de menores valores de enxofre na composição do metal. Portanto, com o uso do Thermo-Calc, foi gerada a curva da porcentagem de oxigênio em função da porcentagem de alumínio no metal (Figura 38).



Figura 38. Relação entre o teor de alumínio e porcentagem de oxigênio no metal.

Observa-se na Figura 38, que para a máxima desoxidação do metal, o teor de alumínio deve estar entre 0,1 e 0,2 (% em massa) no metal. Desta forma, foi realizado o ajuste da concentração de alumínio na composição do aço, visando uma máxima desoxidação.

Para todas as escórias dessulfurantes de aço apresentadas neste estudo, é válida a seguinte identificação: A primeira letra (A) representa que a escória foi utilizada na dessulfuração de aço. As duas próximas letras (CA ou RM) representam que foi utilizada cal convencional (CA) ou resíduo de mármore (RM). A quarta letra

identifica a utilização de fluorita (F) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D). A letra (C) foi utilizada para identificar misturas com resíduo de mármore calcinado. Os números inseridos após as letras representam a sequência de experimento.

Na Tabela 7, pode ser visualizada a composição química, quantidade em gramas de CaO e  $AI_2O_3$  e a massa total das misturas utilizadas no processo de dessulfuração de aço.

Tabela 7. Composição das escórias sintéticas dessulfurantes utilizadas no aço.											
Micturae	Composição dos compostos (% em massa)								Massa (g)		
พารณาสร	$AI_2O_3$	CaO	$Fe_2O_3$	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	$CaF_2$	CaO	$AI_2O_3$	Total	
ACAD1	20,1	72,3	0,38	6,04	0,07	1,24	-	7,9	2,14	10,95	
ACAD2	23,1	69,1	0,37	6,00	0,07	1,20	-	7,5	2,54	10,95	
ACAD3	26,8	65,5	0,37	5,96	0,07	1,16	-	7,2	2,93	10,95	
ACAD4	29,5	62,9	0,36	5,94	0,07	1,11	-	6,8	3,2	10,95	
ACAD5	33,2	59,3	0,35	5,9	0,07	1,05	-	6,5	3,63	10,95	
ACAD6	36,8	55,8	0,34	5,9	0,07	0,9	-	6,1	4,0	10,95	
ARMD7	21,8	54,1	-	19,6	-	4,5	-	7,2	2,9	21,0	
ARMD8	24,4	52,3	-	18,9	-	4,4	-	6,8	3,20	20,4	
ARMD9	27,6	50,1	-	18,1	-	4,2	-	6,5	3,6	20,0	
ARMD10	28,9	49,2	-	17,8	-	4,1	-	6,1	4,0	19,4	
ARMF11	20,27	50,31		18,24	-	4,20	7,0	7,2	2,9	22,0	
ACAF12	19,54	65,58	0,37	5,96	0,07	1,15	7,0	7,2	2,23	10,95	
ARMDC13	21,78	54,15		19,43		4,51	-	7,2	2,9	13,31	
ARMFC14	20,26	50,37		18,17	-	4,2	7,0	7,2	2,9	14,31	

Para melhor compreensão dos ensaios dessulfurantes de aço, a Tabela 7 foi dividida e organizada em baterias de experimentos. A primeira bateria de ensaios realizados para aço é mostrada na Tabela 8.

**Tabela 8.** Misturas dessulfurantes à base de cal convencional e  $Al_2O_3$ .

Mictures	Со	mposição		Massa (g)					
Misturas	$AI_2O_3$	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	$AI_2O_3$	Total
ACAD1	20,1	72,3	0,38	6,04	0,07	1,24	7,9	2,14	10,95
ACAD2	23,1	69,1	0,37	6,00	0,07	1,20	7,5	2,54	10,95
ACAD3	26,8	65,5	0,37	5,96	0,07	1,16	7,2	2,93	10,95
ACAD4	29,5	62,9	0,36	5,94	0,07	1,11	6,8	3,2	10,95
ACAD5	33,2	59,3	0,35	5,9	0,07	1,05	6,5	3,63	10,95
ACAD6	36,8	55,8	0,34	5,9	0,07	0,9	6,1	4,0	10,95

As misturas apresentadas na Tabela 8, foram construídas visando encontrar a melhor mistura dessulfurante à base de cal e alumina. Essas misturas foram definidas após simulações no Thermo-Calc. Com os dados gerados no *software*, foram formuladas misturas com fração de fase líquida na faixa de 58% (ACAD1) até 100% (ACAD6) e atividade inicial do CaO menor ou igual a 1. A massa de escória foi

mantida constante, enquanto que, a massa de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sofreram alterações. Na Tabela 9 pode ser visualizada a segunda bateria de ensaios para aço.

Mieturae	Co	omposição	Ν	Massa (g)						
เพารเนาสร	$AI_2O_3$	CaO	$Fe_2O_3$	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	$AI_2O_3$	Total	
ARMD7	21,8	54,1	-	19,6	-	4,5	7,2	2,9	21	
ARMD8	24,4	52,3	-	18,9	-	4,4	6,8	3,20	20,4	
ARMD9	27,6	50,1	-	18,1	-	4,2	6,5	3,6	20	
ARMD10	28,9	49,2	-	17,8	-	4,1	6,1	4,0	19,4	
ARMDC13	21,78	54,15	-	19,43	-	4,51	7,2	2,9	13,31	

Tabela 9. Misturas dessulfurantes à base de resíduo de mármore e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Este conjunto de ensaios foi desenvolvido para comparar a substituição da cal convencional por resíduo de mármore. Deste modo, manteve-se as massas de CaO das novas misturas iguais às formuladas com cal convencional (ACAD3 - ACAD6). Para isso, variou a massa de resíduo e consequentemente a massa da mistura. A mistura ARMDC13 foi realizada com o resíduo de mármore previamente calcinado. Esta mistura pode ser comparada com a ARMD7 e verificada a influência da decomposição dos carbonatos na dessulfuração de aço. A Tabela 10 mostra a terceira bateria de experimentos para misturas dessulfurantes de aço.

 Tabela 10. Misturas dessulfurantes produzidas com resíduo de mármore, cal convencional e fluorita.

Misturas		Composi	ção dos	Massa (g)						
	$AI_2O_3$	CaO	$Fe_2O_3$	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	$CaF_2$	CaO	$AI_2O_3$	Total
ARMF11	20,27	50,31		18,24	-	4,20	7,0	7,2	2,9	22
ACAF12	19,54	65,58	0,37	5,96	0,07	1,15	7,0	7,2	2,23	10,95
ARMFC14	20,26	50,37		18,17	-	4,2	7,0	7,2	2,9	14,31

Essas misturas foram formuladas para analisar o uso de fluorita com resíduo de mármore, resíduo de mármore calcinado e cal convencional. Além disso, essas misturas possuem a mesma massa de CaO que as formuladas com alumina (ACAD3, ARMD7 e ARMDC13). Desta forma, foi possível realizar uma análise comparativa sobre a substituição da fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.3.2 Escórias sintéticas dessulfurantes de ferro-gusa

Foi realizado um estudo sobre o uso de um agente fluidificante alternativo, sodalita, em substituição a fluorita. Assim como, o uso de resíduo de mármore em

substituição a cal convencional para utilização em escórias sintéticas dessulfurantes de ferro-gusa. Com base na composição química das matérias-primas, as seguintes misturas foram propostas.

	0	Composi	ção Quím	_	Massa (g)					
Misturas	CaO	Na <sub>2</sub> O	$CaF_2$	$AI_2O_3$	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Total mistura	Resíduo calcinado
CAF5	92,2	-	4,65	0,42	0,50	1,8	0,4	9,22	10	0
CAF10	87,4	-	9,29	0,4	0,51	1,99	0,35	8,74	10	0
CAS5	92,2	0,7	-	1,63	0,53	4,4	0,53	9,22	10	0
CAS10	87,4	1,39	-	2,82	0,50	7,19	0,7	8,73	10	0
RMF5	66,8	-	3,36	-	24,07	5,75	0	9,22	23,55	13,3
RMF10	64,3	-	6,83	-	23,14	5,73	0	8,74	22,90	12,6
RMS5	66,7	0,50	-	0,87	24,07	7,64	0,12	9,22	23,55	13,3
RMS10	64,2	1,02	-	1,78	23,8	9,56	0,24	8,74	22,90	12,6

**Tabela 11.** Composição química (% massa) das escórias dessulfurantes, massa total das misturas e de resíduo calcinado.

Com relação à primeira coluna da Tabela 11, as duas primeiras letras (CA e RM) representam o material utilizado, sendo (CA) cal convencional e (RM) resíduo de mármore. A terceira letra seguida de um número identifica o fluidificante usado, sendo (F) fluorita e (S) sodalita e suas respectivas porcentagens (5% e 10% da massa total para escória com cal convencional). Para as escórias com resíduo de mármore, manteve-se a mesma massa (g) de CaF<sub>2</sub> e Sodalita que foi utilizado nas misturas com cal convencional.

Os objetivos destes ensaios consistiram em comparar o uso da sodalita em substituição à fluorita e comparar a substituição da cal convencional por resíduo de mármore.

### 4.3.3 Escórias sintéticas dessulfurantes de ferro fundido

A Tabela 12 apresenta os ensaios de dessulfuração de ferro fundido realizados no laboratório de Tecnologia em Metalurgia da Universidade de Duisburg-Essen, Alemanha.

Nesta bateria de ensaios é válida a seguinte nomenclatura: As duas primeiras letras (CI) representam escórias dessulfurantes de ferro fundido. As duas próximas letras (CA ou RM) representam a utilização de cal convencional (CA) ou resíduo de
mármore (RM). A quinta letra (F) indica que foi utilizado fluorita. Por fim, os números apresentam a sequência de realização dos experimentos.

	C	composiç	ão dos c	compos	tos (%)		Massa (g)			
Misturas	$AI_2O_3$	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	CaO	$AI_2O_3$	Total	Resíduo Calcinado
CICA1	20,0	65,0	0,00	0,00	15,0	0,00	27,3	8,4	42	0
CICA2	25,0	65,0	0,00	0,00	10,0	0,00	27,3	10,5	42	0
CICA3	30,0	60,0	0,00	0,00	10,0	0,00	25,2	12,6	42	0
CICA4	25,0	60,0	0,00	0,00	15,0	0,00	25,2	10,5	42	0
CICA5	15,0	75,0	0,00	0,00	10,0	0,00	31,5	6,3	42	0
CIRM6	15,49	50,47	18,21	4,21	11,62	0,00	27,3	8,4	83,2	39,5
CIRM7	19,37	50,47	18,21	4,21	7,74	0,00	27,2	10,5	83,2	39,5
CIRM8	23,54	47,46	17,13	3,96	7,91	0,00	25,2	12,6	80,0	36,5
CIRM9	19,74	47,38	17,08	3,96	11,84	0,00	25,2	10,5	80,0	36,5
CIRM10	11,25	56,26	20,29	4,69	7,50	0,00	31,5	6,3	89,4	45,6
CICAF11	30,0	60,0	0,00	0,00	0,00	10,0	25,2	12,6	42	0
CIRMF12	23,68	47,37	17,08	3,95	0,00	7,89	25,2	12,6	80,0	36,5

Tabela 12. Composição das escórias utilizadas para o processo de dessulfuração de ferro fundido.

Para melhor compreensão dos ensaios dessulfurantes de ferro fundido, a Tabela 12 foi dividida e organizada em baterias de experimentos. A primeira bateria é representada por misturas de cal convencional e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e consta na Tabela 13.

Misturas	С	Composição dos compostos (%)							Total		
	$AI_2O_3$	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	CaO	$AI_2O_3$	TOLAI		
CICA1	20,0	65,0	0,00	0,00	15,0	0,00	27,3	8,4	42		
CICA2	25,0	65,0	0,00	0,00	10,0	0,00	27,3	10,5	42		
CICA3	30,0	60,0	0,00	0,00	10,0	0,00	25,2	12,6	42		
CICA4	25,0	60,0	0,00	0,00	15,0	0,00	25,2	10,5	42		
CICA5	15,0	75,0	0,00	0,00	10,0	0,00	31,5	6,3	42		

Tabela 13. Composição das misturas produzidas com cal convencional, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O.

Esta bateria de experimentos foi realizada com o objetivo de obter a eficiência dessulfurante com as misturas à base de cal convencional e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A segunda bateria de experimentos é mostrada na Tabela 14.

 Tabela 14. Composição das misturas dessulfurantes de ferro fundido formuladas com o resíduo de mármore.

_	C	Composição dos compostos (%)						Massa (g)			
Misturas		$C_{2}O$	MaO	SiO		CaF <sub>2</sub>	CaO	$AI_2O_3$	Total	Resíduo	
	$A_{12}O_3$	CaO	NigO	302	Na <sub>2</sub> O					Calcinado	
CIRM6	15,49	50,47	18,21	4,21	11,62	0,00	27,3	8,4	83,2	39,5	
CIRM7	19,37	50,47	18,21	4,21	7,74	0,00	27,2	10,5	83,2	39,5	
CIRM8	23,54	47,46	17,13	3,96	7,91	0,00	25,2	12,6	80,0	36,5	
CIRM9	19,74	47,38	17,08	3,96	11,84	0,00	25,2	10,5	80,0	36,5	
CIRM10	11,25	56,26	20,29	4,69	7,50	0,00	31,5	6,3	89,4	45,6	

Esta bateria de experimentos foi formulada mantendo a mesma massa de CaO utilizada nas misturas com cal convencional, visando realizar uma análise comparativa dos resultados de misturas com cal convencional e com o resíduo de mármore. Na Tabela 15, consta a terceira bateria de experimento para ferro fundido.

	(	Composi	ção dos	elemen	Massa (g)					
Misturas	$AI_2O_3$	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	CaO	$AI_2O_3$	Total	Resíduo Calcinado
CICA3	30,0	60,0	0,00	0,00	10,0	0,00	25,2	12,6	42	0
CIRM8	23,54	47,46	17,13	3,96	7,91	0,00	25,2	12,6	80,0	36,5
CICAF11	30,0	60,0	0,00	0,00	0,00	10,0	25,2	12,6	42	0
CIRMF12	23,68	47,37	17,08	3,95	0,00	7,89	25,2	12,6	80,0	36,5

**Tabela 15.** Composição das misturas com o uso de fluorita, resíduo de mármore, cal convencional e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Esta bateria foi formulada para comparar a substituição do resíduo de mármore por cal convencional e a substituição da fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para isso, manteve-se a mesma massa de CaO para as misturas.

A quarta e última bateria de ensaios foi concentrada para verificar a influência da granulometria da cal no processo de dessulfuração de ferro fundido. A Tabela 16 mostra os ensaios realizados nesta etapa.

 Tabela 16. Variação da granulometria de CaO nas misturas utilizadas na etapa de dessulfuração do ferro fundido.

Ensaios	Granulometria
CaO-1	0,5-1,0mm
CaO-2	100 µm
CaO-3	20 µm

Nesta bateria, utilizou-se CaO com diferentes tamanhos de partículas. Desta forma, foi possível analisar a influência da granulometria na etapa de dessulfuração por escória de topo.

#### 4.4 ETAPAS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho é composto por dois arranjos experimentais. O primeiro arranjo foi construído na Universidade de São Paulo, onde realizaram-se as etapas de dessulfuração em ferro-gusa e aço. O segundo aparato experimental foi montado no Instituto de Tecnologia em Metalurgia da Universidade de Duisburg-Essen, na Alemanha. Este último foi utilizado para realizar a dessulfuração em ferro fundido.

#### 4.4.1 Aparato experimental utilizado da dessulfuração de ferro-gusa e aço

Inicialmente, o ferro-gusa e aço foram cortados e pesados em amostras de 1000 gramas/experimento. As amostras foram colocadas dentro do cadinho de MgO-C para fusão. A composição química do ferro-gusa e aço pode ser visualizada na Tabela 17.

Tabela 17. Composição química inicial do ferro-gusa e aço utilizada nos testes experimentais.

Idantifianaão		Compo		Magga (kg)			
Identincação -	С	Mn	Si	Р	S	AI	wassa (ky)
Ferro-gusa	4,5	0,21	0,5	0,13	0,030	0	1
Aço	0,2	0,7	0,25	0,02	0,008	0,2	I

Este cadinho foi levado até um forno vertical. Em seguida, injetou-se argônio na câmara de aquecimento para evitar a oxidação do ferro-gusa ou do aço. Na Figura 39 pode-se observar o forno utilizado nos experimentos.



**Figura 39.** Forno de resistência elétrica utilizado para os ensaios de dessulfuração (A) e desenho esquemático do forno (B).

O forno de resistência elétrica modelo FE50RP, possui uma potência de 5500W, voltagem de 220 VOLTS, entrada de termopar tipo "S" e temperatura máxima alcançável de 1700°C.

O forno é dotado de uma plataforma que se movimenta verticalmente para abrir e fechar o mesmo. O forno possui um tubo de material refratário que isola a câmara de reação e garante um ambiente inerte. Quando a temperatura do banho atingiu a temperatura de trabalho, de 1400°C para ferro-gusa e 1600°C para aço, a tampa superior do forno foi removida e as misturas foram adicionadas. Na Figura 40 pode-se observar os passos adotados na realização dos experimentos de dessulfuração de aço e ferro-gusa.



Figura 40. Fluxograma detalhado da realização dos experimentos de ferro-gusa e aço.

Cada experimento de dessulfuração envolveu os seguintes passos:

1- Posicionamento do cadinho de MgO-C sobre a plataforma refratária móvel do forno;

2- Posicionamento do agitador mecânico sobre o forno;

3- Posicionamento do rotor dentro do cadinho, permanecendo constante sua posição de agitação e de profundidade dentro do metal líquido. Todos os experimentos foram realizados mantendo os mesmos parâmetros;

 4- Abertura do rotâmetro para entrada de gás argônio na câmara do forno, na vazão de 1NL/minuto;

5- Atingida a temperatura de trabalho e verificada a completa fusão do metal, realizou-se as adições das escórias sintéticas dessulfurantes. O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento;

6- Após a adição das escórias, o agitador mecânico foi ligado com uma rotação de 200rpm para aço e 400rpm para ferro-gusa.

A velocidade de rotação do rotor foi determinada após a realização de ensaios em água. Na velocidade de rotação de 400rpm, não foi observada a projeção de água para fora do cadinho. Verificou-se também, que quando o agitador foi posicionado descentralizado, um vortex foi produzido e como consequência, houve aumento da turbulência e agitação do banho. Com isso, esta posição foi utilizada. Por outro lado, durante os ensaios com aço no forno a 1600°C, notou-se que o rotor não suportava rotação de 400rpm, predeterminada em água, sofrendo uma ruptura e comprometendo os ensaios. Portanto, optou-se em fixar a rotação do rotor em 200rpm para experimentos no aço e 400rpm para o ferro-gusa. Após estas constatações, o agitador foi posicionado descentralizado conforme Figura 41. O rotor foi posicionado na metade do raio interno do cadinho.



Figura 41. Posicionamento descentralizado do agitador mecânico no metal líquido.

Para a amostragem do metal, um amostrador a vácuo foi encaixado em um tubo de aço inoxidável, permitindo que o amostrador fosse imerso no metal líquido, conforme apresentado na Figura 42.



Figura 42. Retirada das amostras durante os experimentos de dessulfuração de aço e ferro-gusa.

Após o final de cada experimento, o cadinho foi retirado do forno e um novo cadinho foi inserido na câmara de reação.

## 4.4.2 Aparato experimental utilizado na dessulfuração de ferro fundido

Os experimentos de dessulfuração em ferro-fundido foram realizados no laboratório de Tecnologia em Metalurgia da Universidade de Duisburg-Essen, na Alemanha. A Figura 43, apresenta o aparato experimental utilizado para realizar os experimentos.



**Figura 43.** Esquema do aparato experimental utilizado para realizar a etapa de dessulfuração de ferro fundido no Instituto de Tecnologia em Metalurgia (ITM) na Alemanha.

Inicialmente, 1,4kg de ferro fundido foram colocados em um cadinho de grafita e inserido no cadinho suceptor de alumina. A composição inicial do ferro fundido é apresentada na Tabela 18.

Mieturae	С	omposição	Quimica (%	6)	Massa (kg)					
Misturas -	С	Si	Р	S	Massa (Kg)					
CICA1	3,26	1,64	0,054	0,103						
CICA2	3,18	1,64	0,054	0,084						
CICA3	3,20	1,61	0,050	0,090						
CICA4	3,28	1,68	0,056	0,103						
CICA5	3,22	1,68	0,056	0,096						
CIRM6	3,20	1,72	0,057	0,084	1,4					
CIRM7	3,16	1,72	0,053	0,084						
CIRM8	3,24	1,69	0,052	0,082						
CIRM9	3,32	1,73	0,057	0,087						
CIRM10	3,37	1,7	0,064	0,091						
CICAF11	3,25	1,71	0,064	0,101						
CIRMF12	3,28	1,73	0,059	0,091						

Tabela 18. Composição química inicial do ferro fundido.

Para evitar a perda de calor, uma manta cerâmica de carbono foi inserida entre o cadinho de grafita e alumina. O processo de agitação foi promovido pela indução do forno. Portanto, não foi utilizado um rotor de alumina para promover a agitação do metal/escória. Após atingir a temperatura de experimento (1550°C) e aferida a temperatura (Termopar 1), retirou-se uma amostra inicial de metal a fim de analisar a

composição química. A cada 5 minutos de experimento, uma amostra de metal foi coletada e o tempo total de cada experimento correspondeu a 45 minutos. Na Tabela 19, podem ser vistas as etapas desenvolvidas durante os experimentos.

Tempo (min)	Procedimentos experimentais
-	Aferição da temperatura
-	Amostragem inicial
0	Adição da primeira batelada de mistura
5	Amostra 2
10	Amostra 3
15	Amostra 4
15	Adição da segunda batelada de mistura
20	Amostra 5
25	Amostra 6
30	Amostra 7
30	Adição da terceira batelada de mistura
35	Amostra 8
40	Amostra 9
45	Amostra 10
45	Término do experimento

Tabela 19. Etapas desenvolvidas durante o procedimento experimental de dessulfuração de ferro fundido.

As amostras foram retiradas com o auxílio de um amostrador acoplado em um tubo venturi. A Figura 44 e a Figura 45 mostram o momento da aferição da temperatura e amostragem do ferro fundido, respectivamente.



Figura 44. Momento de aferir a temperatura Figura 45. Esquema de amostragem do metal antes de realizar a adição da escória.

com o auxílio de um tubo venturi.

A adição da escória foi realizada em 3 momentos distintos (0, 15 e 30 min), sendo a mesma realizada com auxílio de uma espátula de metal, conforme a Figura 46. A Figura 47 apresenta os materiais utilizados nesta etapa (escória, amostrador, metal, termopar e cadinho).



**Figura 46.** Procedimento de adição de escória com auxílio de uma espátula de metal.



**Figura 47.** Materiais utilizados para realizar os ensaios: Amostrador, termopar, cadinho, ferro-fundido e escória.

Ao término dos experimentos, as amostras de metal foram analisadas por espectrometria ótica de massa.

## 4.5 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS

## 4.5.1 Cálculos termodinâmicos por modelos de Cs, Ls e A

Os cálculos termodinâmicos por modelos de Cs, Ls e Λ foram utilizando a composição química das misturas e temperatura inicial. Os modelos de capacidade de sulfeto e partição de enxofre utilizado constam na Tabela 20.

Autor	Modelo
Young <sup>(33)</sup> (Λ < 0,8)	$\log C_s = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223.\% SiO_2 - 0,02275.\% Al_2O_3$
Young <sup>(33)</sup> (Λ ≥ 0,8)	$\begin{split} \log C_s &= -0.6261 + 0.4808\Lambda + 0.7917\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} \\ &+ 0.0005144.\% FeO \end{split}$
Shankar <sup>(34)</sup>	$C_s = 9,852x10^{-6}(\% Al_2O_3) + 0,010574\Lambda - (16,2933/T) + 0,002401$
Tanigushi <sup>(35)</sup>	$\begin{split} &-\log C_s = 7,350 + 94,89 \log \Lambda - (10051 + \Lambda (-388(\% MgO) + 0,0841(\% MnO))/T) + 0,2284(\% SiO_2) + 0.1379(AL_2O_3) - 0,0587(\% MgO) + 0,0841(\% MnO) \end{split}$
Sosinsky e Sommerville <sup>(32)</sup>	$\log C_s = \left(\frac{22690 - 54640.\Lambda}{T}\right) + 43, 6.\Lambda - 25, 2$
Shankar <sup>(34)</sup>	$\log L_{s} = \log C_{s} - \frac{935}{T} + 1,375 + \log f_{s} - \log h_{o}$
Inoue e Suito <sup>(43)</sup>	$\log L_{s} = \log C_{s} - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_{s}$
Mitsutaka <sup>(44)</sup>	$\log L_{s} = \log C_{s} - (\frac{1}{3}) \log a_{Al_{2}O_{3}} + (2/3) \log [\% massaAl] + (21168/T) - 5,703$

Tabela 20. Modelos termodinâmicos de Ls e Cs utilizados na avaliação das misturas dessulfurantes.

#### 4.5.2 Simulações termodinâmicas computacionais

Para a determinação das fases formadas, fração de fase líquida e sólida, teor de enxofre de equilíbrio e atividade do CaO, foi utilizado o *software* Thermo-Calc. O banco de dados utilizado para os cálculos foi o *SLAG3 Database*.

Inicialmente, foram efetuados os cálculos das fases presentes nas misturas iniciais em diferentes temperaturas, a fim de determinar a fração de fase sólida e líquida formada nas misturas. Para calcular os teores de enxofre de equilíbrio, foi necessário realizar um balanço de massa, para que fosse inserida a composição do sistema metal/escória. A tela inicial do programa Thermo-Calc pode ser visualizada na Figura 48.

Alphabetic List Periodic Table Phases Constituents											
		Data	base								
Append Database		SLA	G3			•					
Database Description											
SLAG3 TCS Fe-containing Slag Database v3.1											
		_									
H Z	7 N					Не					
Li Be	Nitrogen		В	CN	0 F	Ne					
Na Mg	14.00674		AI	Si P	S CI	Ar					
K Ca Sc Ti V	Cr Mn Fe	Co Ni I	<b>Cu</b> Zn Ga	Ge As	Se Br	Kr					
Rb Sr Y Zr Nb	Mo To Ru	Rh Pd	<b>\q</b> Cd In	Sn Sb	Te I	Xe					
Cs Ba * Hf Ta	W Re Os	Ir Pt	Au Ha Ti	Pb Bi	Po At	Bn					
Fr Ra 🚧 Rf Db	Sg Bh Hs	Mt	1 - 1								
* Lanthanide series La Ce	Pr Nd Pm	Sm Eu I	Gd Tb Dy	Ho Er	Tm Yb	Lu					
** Actinide series Ac Th	Pa U Np	Pu Am	Cm Bk Cf	Es Fm	Md No	Lr					
Selected Elements:	FE O CA										
Clear											
Material		N	ext	Cancel	Ŀ						

Figura 48 Tela inicial de entrada de dados no Thermo-Calc.

Verifica-se que na tela inicial é possível escolher o banco de dados e os elementos que estão presentes no sistema metal/escória. Após a identificação das fases formadas nas escórias dessulfurantes, foi realizado o cálculo de equilíbrio entre metal/escória.

O software FactSage 6.3 foi utilizado para o cálculo da viscosidade de todas as escórias. O banco de dados utilizado nesta análise foi o *melts database.* 

#### 4.5.3 Cálculo de eficiência dessulfurante

Para o cálculo da eficiência de dessulfuração, foi considerada a Equação 33.

$$Eficiência (\%) = \frac{\left( \left[\% S_i\right] - \left[\% S_f\right] \right)}{\left[\% S_i\right]} x100$$
(Equação 33)

Onde:

Eficiência será abreviada em  $\eta(\%)$ ;

[%S<sub>i</sub>] é a concentração de enxofre inicial; e

[%S<sub>f</sub>] é a concentração final de enxofre.

#### 4.5.4 Cálculo de viscosidade

O modelo de viscosidade do FactSage 6.3, calcula apenas a viscosidade da fase líquida<sup>(101)</sup>. No entanto, com a fração de fase sólida da escória e com os dados da viscosidade da fase líquida, pode ser calculada a viscosidade efetiva da escória de acordo com a equação desenvolvida por Pretorius e Carlisle<sup>(102)</sup>, como mostra a Equação 34.

$$\eta_e = \eta^* (1-1.35^* X \text{sol})^{-\frac{5}{2}}$$
 (Equação 34)

Onde:

 $\eta_e$  = Viscosidade efetiva da escória; η = Viscosidade da escória líquida; e Xsol = Fração da fase sólida.

Este modelo foi utilizado para calcular a viscosidade efetiva de todas as escórias produzidas neste trabalho.

#### 4.5.5 Cálculo da constante de velocidade (k)

A constante de velocidade (k) foi calculada de acordo com Equação 35.

$$k = \ln \left( \frac{\left[\% S_0\right] - \left[\% S_{eq}\right]}{\left[\% S_t\right] - \left[\% S_{eq}\right]} \right) / (t)$$
 (Equação 35)

Onde,

%S<sub>0</sub>: Concentração de enxofre inicial no metal;

%Seq: Concentração de enxofre de equilíbrio no metal;

%St: Concentração de enxofre no tempo "t" no metal.

Substituindo os valores de enxofre inicial, de equilíbrio e com o enxofre obtido nos experimentos, foram determinados os valores da constante de velocidade (k).

#### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico foi dividido em duas partes: Na primeira, foram discutidos os resultados de caracterização química, física e mineralógica das matérias-primas que compõem as escórias. Na segunda etapa, foram apresentados os resultados experimentais do (ferro-gusa, ferro fundido e aço) e comparados com dados termodinâmicos.

# 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MÁRMORE, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> e SODALITA.

#### 5.1.1 Análise Química

Na Tabela 21 pode ser visualizada a composição química da cal convencional, sodalita, fluorita, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e do resíduo de mármore. Estes materiais foram utilizados na formulação das misturas dessulfurantes.

Elementos	Cal Calcítica	Sodalita	Resíduo mármore	Resíduo calcinado	$AI_2O_3$	MgO	Fluorita*	Fluorita**	CaO
SiO <sub>2</sub>	1,56	51,73	3,33	5,75	-	1	-	6,89	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	3,05	-	-	-	2	-	-	-
$AI_2O_3$	0,43	21,87	-	-	98,4	1	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	4,76	-	-	-	-	-	-	-
Na₂O	-	12,61	-	-	-	-	-	-	-
CaF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	98,6	88,6	-
PF	4,23	4,33	42,08	-	-	-	-	2,6	-
CaO	92,87	0,98	39,80	68,72	-	0,8	-	1,85	99,9
MgO	0,54	-	14,40	24,86	-	94	-	-	-
Outros	-	-	0,39	0,67	1,6	-	1,4	-	-

Tabela 21. Resultados das análises químicas das matérias-primas (% massa).

\* Fluorita utilizada nas misturas dessulfurantes de aço.

\*\* Fluorita utilizado nas misturas dessulfurantes de ferro-gusa.

PF: Perda ao fogo.

Verifica-se que a cal convencional possui 92,9% de CaO. A sodalita é composta basicamente por SiO<sub>2</sub>,  $AI_2O_3$  e  $Na_2O$ . Estes óxidos também foram encontrados por Silva<sup>(80)</sup> na composição da sodalita.

Nota-se que o resíduo de mármore possui 39,8% de CaO e 14,4% de MgO. Esse teor de CaO (39,8%) foi considerado nos cálculos das misturas dessulfurantes. Com a adição das misturas com resíduo de mármore no metal, ocorre a decomposição dos carbonatos, liberando 42,08% da massa total na forma de CO<sub>2</sub>. Por fim, considerando apenas a massa de resíduo que chega ao metal e fazendo a normalização para 100%, o resíduo possui 68,7% de CaO. A composição química do resíduo de mármore está de acordo com os teores encontrados por Cocchi<sup>(103)</sup>.

Para as escórias de ferro fundido foi utilizada CaO analítico com 99,9% em massa de CaO.

#### 5.1.2 Análise Mineralógica por difratometria



Na Figura 49 consta a análise difratométrica do resíduo de mármore.

Figura 49. Análise difratométrica do resíduo de mármore.

Os resultados mostraram que o resíduo é composto de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio e sílica (Quartzo). Os carbonatos, quando adicionados ao banho metálico, se decompõem em CaO, MgO e CO<sub>2</sub>. Esta decomposição pode favorecer o transporte de massa do enxofre na escória. Por outro lado, a reação de decomposição dos carbonatos é endotérmica, o que pode diminuir a temperatura do metal, desfavorecendo a dessulfuração.

#### 5.1.3 Análise termogravimétrica do resíduo de mármore

Na Figura 50 pode ser visualizada a curva de perda de massa em função do tempo para o resíduo de mármore.



**Figura 50.** Análise termogravimétrica do resíduo de mármore apresentando a variação de massa com a decomposição dos carbonatos.

Nota-se que aproximadamente 100% da perda de massa do resíduo de mármore, ocorreu em temperaturas entre 700°C a 820°C, intervalo em que ocorre a decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio. Não foi observada perda de massa por umidade no resíduo, uma vez que, não houve variação de massa em temperaturas de até 100°C. Aguiar<sup>(93)</sup> realizou o DTA do resíduo de mármore e observou um pico endotérmico entre as temperaturas de 750°C e 870°C, faixa de decomposição dos carbonatos, similar ao encontrado neste trabalho.

#### 5.1.4 Análise Granulométrica e Área Superficial Pelo Método de BET

A Figura 51 apresenta a curva de distribuição granulométrica do resíduo de mármore obtida através do equipamento Malvern - Mastersizer 2000.



Figura 51. Distribuição granulométrica do resíduo de mármore.

Analisando a Figura 51, verifica-se que aproximadamente 90% das partículas estão abaixo de 100µm. A Figura 52 apresenta a distribuição granulométrica das partículas de cal utilizada nos experimentos.



Figura 52. Distribuição granulométrica do óxido de cálcio.

Nota-se que aproximadamente 100% das partículas do CaO possuem diâmetro menor que 100µm. Quando comparada com o resíduo de mármore, a cal apresenta menor diâmetro de partícula.

Fazendo uma correlação entre o diâmetro das partículas e a área superficial, o resíduo de mármore apresentou 0,24 m<sup>2</sup>/g de área superficial, enquanto que, o CaO apresentou 1,52 m<sup>2</sup>/g de área superficial. Estes resultados estão coerentes com as análises granulométricas, ou seja, maior o diâmetro das partículas, menor a área superficial.

O MgO possui 95% das partículas com tamanho inferior a 105 µm. Por fim, a análise granulométrica da alumina mostrou que 100% do diâmetro de partículas estão na faixa de 34 µm a 205 µm.

#### 5.1.5 Análise Microscópica Eletrônica de Varredura com EDS.

Na Figura 53 podem ser visualizados os resultados da análise de MEV e EDS do resíduo de mármore utilizado para formular as misturas dessulfurantes.



Figura 53. Imagem de elétrons retroespalhados obtida em microscópio eletrônico de varredura do resíduo de mármore e análise de microrregiões por dispersão de energia (EDS) da região em destaque.

Nota-se que o resíduo de mármore possui uma morfologia angular e textura rugosa, além de linhas de clivagem. Essas características também foram encontradas na caracterização do resíduo de mármore realizada por Alyamaç *et al*<sup>(104)</sup>. Mansur<sup>(105)</sup> por sua vez, realizou a caracterização de amostras de calcário. Os resultados indicaram formas angulares com uma textura rugosa.

O espectro revelou que os principais picos encontrados foram o Ca, Mg, O e Si. Estes resultados mostram que o cálcio está presente em maior proporção do que os demais constituintes.

Na Figura 54 podem ser visualizados os resultados da análise de MEV e EDS da sodalita.



**Figura 54.** Imagem de elétrons retroespalhados obtida em microscópio eletrônico de varredura da sodalita e análise de microrregiões por dispersão de energia (EDS) da região em destaque.

Verifica-se que a miscrocopia eletrônica da sodalita mostrou que o material possui partículas angulosas e irregulares. É possível observar também, baseado no EDS, que em sua composição estão presentes silício, alumínio, sódio e potássio.

## 5.2 ANÁLISES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Esta seção foi dedicada para descrever os resultados obtidos nos experimentos e compará-los com os dados termodinâmicos. Inicialmente, serão apresentados os dados encontrados para o ferro-gusa, em seguida os de ferro fundido e, por fim, de aço.

## 5.2.1 Avaliação dos resultados encontrados para escórias dessulfurantes de ferro-gusa

5.2.1.1 Análise dos resultados experimentais com o uso das misturas dessulfurantes de ferro-gusa

A Tabela 22 mostra a variação da concentração do enxofre em função do tempo e da eficiência de dessulfuração para cada experimento. Todos os resultados foram organizados em ordem decrescente de eficiência dessulfurante.

 Tabela 22. Variação do enxofre no ferro-gusa durante o processo de dessulfuração.

Misturas		Τe		n(%)		
IVII3tul as	Inicial	10	15	20	30	1(( 70)
CAF10	0,0318	0,0132	0,0094	0,0031	0,0009	97,1
CAF5	0,0286	0,0122	0,0092	0,0045	0,0010	96,5
RMF10	0,0303	0,0177	0,0116	0,0067	0,0029	90,2
RMF5	0,0291	0,0203	0,0142	0,0092	0,0040	86,1
CAS5	0,0360	0,0198	0,0105	0,0068	0,0050	85,9
RMS5	0,0287	0,0189	0,0103	0,0077	0,0053	81,4
RMS10	0,0305	0,0217	0,0158	0,0111	0,0065	78,6
CAS10	0,0282	0,0207	0,0157	0,0111	0,0071	74,5

Com o intuito de melhor avaliar o comportamento dos ensaios, foram construídas curvas de variação do enxofre em função do tempo de experimento nas Figuras 55 e 56.



**Figura 55.** Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo de experimento para as escórias com a cal convencional.

**Figura 56.** Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo de experimento para escórias com o resíduo de mármore.

Nota-se na Figura 55, que as escórias formuladas com cal convencional e com o uso da fluorita (CAF5 e CAF10), obtiveram melhores rendimentos de dessulfuração. Além disso, a adição do dobro de quantidade de fluorita na mistura CAF10 não apresentou influência significativa sobre a eficiência, tendo um aumento de somente 0,6% no mesmo. Verifica-se ainda que as escórias com sodalita e cal convencional (CAS5 e CAS10) apresentaram menores rendimentos, com 85,9% e 75,5%, respectivamente.

Na Figura 56, em que a cal convencional é substituída pelo resíduo de mármore, também é possível observar que as escórias formuladas com a adição de fluorita (RMF5 e RMF10), obtiveram os melhores resultados de remoção do enxofre, com 86,1% e 90,2%, respectivamente.

O efeito negativo na dessulfuração com o aumento da sodalita de 5% para 10%, pode ocorrer devido a formação dos compostos ( $3CaO.SiO_2$ ) e ( $3CaO.Al_2O_3$ ), que segundo Mitsuo<sup>(54)</sup> possuem baixa solubilidade de enxofre, o qual obstrui a transferência dos íons S<sup>2+</sup> e retardam a dessulfuração.

## 5.2.1.2 Análise dos parâmetros termodinâmicos de basicidade ótica, capacidade e sulfeto e partição de enxofre

A Tabela 23 mostra os valores da basicidade ótica, capacidade de sulfeto e partição de enxofre das escórias sintéticas dessulfurantes de ferro-gusa. Para estes resultados, foram considerados os modelos de capacidade de sulfeto de Sosinky e Sommerville<sup>(32)</sup> e Young<sup>(112)</sup>, que estão dentro da faixa de composição e temperatura para essas escórias.

		Capacidade de s	sulfeto (Cs)	Partição de	enxofre (Ls)		
Misturas	٨	Sosinsky e Sommerville <sup>(32)</sup> (Log Cs)	Young <sup>(112)</sup> (Log Cs)	Inoue e Suito <sup>(49)</sup> (Log Ls)	Shankar <sup>(34)</sup> (Log Ls)	η(%)	
CAF10	0,97	0,0131	1,19183	5,515	1,644	97,1	
CAF5	0,97	0,0150	1,19838	5,518	1,655	96,5	
RMF10	0,89	0,0021	1,11858	5,476	1,447	90,2	
RMF5	0,88	0,0022	1,11908	5,476	1,449	86,1	
CAS5	0,95	0,0083	1,17017	5,505	1,604	85,9	
RMS5	0,88	0,0018	1,11384	5,472	1,426	81,4	
RMS10	0,87	0,0022	1,11971	5,467	1,397	78,5	
CAS10	0,92	0,0044	1,14388	5,492	1,542	74,5	

**Tabela 23.** Valores da basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (Cs) e partição de enxofre (Ls) das misturas dessulfurantes de ferro-gusa a 1400°C.

Analisando na Tabela 23, observa-se que as misturas com maior basicidade ótica foram aquelas com maior capacidade de sulfeto. De acordo com Ban-Ya *et al*<sup>(106)</sup>, o aumento da porcentagem de CaO, contribui com o aumento da basicidade ótica e consequentemente com o aumento da capacidade de sulfeto. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 57.



**Figura 57.** (A) Influência da (%) de CaO na basicidade ( $\Lambda$ ) e (B) influência da basicidade ( $\Lambda$ ) na capacidade de Sulfeto (Cs).

A Figura 58 apresenta a relação entre a capacidade de sulfeto, partição de enxofre e basicidade ótica em função da eficiência dessulfurante obtida nos experimentos.



**Figura 58.** Relação entre a capacidade de sulfeto (A), basicidade ótica (B) e partição de enxofre (C) em função da eficiência dessulfurante para as misturas dessulfurantes de ferro-gusa.

Analisando a Figura 58, observa-se que os parâmetros (Cs, Ls e  $\Lambda$ ) não correlacionam com a eficiência dessulfurante. Além disso, nota-se que para o caso de escórias com a mesma basicidade ótica, Cs e Ls, foram obtidos valores de eficiência diferentes. Este comportamento pode dificultar na escolha da melhor escória dessulfurante de ferro-gusa.

5.2.1.3 Análise dos testes experimentais através da termodinâmica computacional.

Na Tabela 24 pode ser visualizada a concentração de equilíbrio do enxofre, silício, carbono e manganês no ferro-gusa.

Escória	[%S <sub>eq</sub> ]	[%Si]	[%C]	[%Mn]	ղ(%)
CAF10	1,60E-05	0,46	4,47	0,18	97,1
CAF5	1,53E-05	0,48	4,50	0,21	96,5
RMF10	1,57E-05	0,47	4,47	0,18	90,2
RMF5	1,46E-05	0,52	4,50	0,21	86,1
CAS5	1,67E-05	0,44	4,44	0,19	85,9
RMS5	1,47E-05	0,51	4,50	0,22	81,4
RMS10	1,65E-05	0,45	4,42	0,19	78,5
CAS10	1,53E-05	0,48	4,52	0,19	74,5

Tabela 24. Concentração de equilíbrio do ferro-gusa a 1400 °C.

Note-se que as misturas possuem valores próximos de enxofre de equilíbrio, o que indica que ambas as escórias possuem o mesmo potencial termodinâmico para remover o enxofre. Sendo assim, fatores cinéticos podem ser preponderantes para descrever qual será a melhor escória sintética dessulfurante. Dessa forma, foram calculadas as fases presentes nas misturas iniciais com o Thermo-Calc. Com isso, foi identificada a fração de fase líquida e sólida, além dos compostos sólidos das misturas. A Tabela 25 apresenta os resultados.

**Tabela 25.** Fases formadas nas misturas dessulfurantes utilizando o Thermo-Calc na temperatura de 1400 °C.

Misturoo	(9/) Líquido	(%) Sólido	_	··· (9/ )			
IVIISIULAS			CaO	3CaO.(SiO <sub>2</sub> )	3CaO.(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	MgO	η(%)
CAF10	16,82	83,18	79,61	3,57	-	-	97,1
CAF5	9,04	90,96	85,43	5,53	-	-	96,5
RMF10	7,41	92,59	50,58	18,21	-	23,79	90,2
RMF5	3,58	96,42	51,85	20,17	-	24,40	86,1
CAS5	2,56	97,44	77,24	16,77	3,42	-	85,9
RMS5	2,31	97,69	48,54	24,42	0,29	24,44	81,4
RMS10	4,78	95,22	43,84	27,00	0,72	23,67	78,5
CAS10	4,76	95,24	63,67	25,18	6,39	-	74,5

Na análise dos dados da Tabela 25, nota-se que as escórias com o uso da cal convencional (CF5, CF10, CAS5, CAS10), apresentaram maiores porcentagens de fase líquida a 1400°C, quando comparadas com as escórias em que o resíduo de mármore foi empregado (RMF5, RMF10, RMS5, RMS10), conforme observado na Figura 59.



**Figura 59.** Comparação entre a concentração de fase líquida com o uso da fluorita e sodalita na dessulfuração de ferro-gusa.

Observa-se que as escórias que tiveram o uso de fluorita, apresentaram maior concentração de fase líquida, quando comparadas com as escórias em que se fez o uso da sodalita. Este comportamento é devido à formação de compostos sólidos com o uso da sodalita, conforme mostra a Figura 60.



**Figura 60.** Influência da concentração de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na formação do composto silicato tricálcio e aluminato tricálcio das escórias iniciais na temperatura de 1400 °C.

Verifica-se que o aumento da concentração de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favoreceu a formação dos compostos sólidos de silicato tricálcio (3CaO.SiO<sub>2</sub>) e aluminato tricálcio (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

De acordo com Niedringhaus e Fruehan<sup>(53)</sup>, Ohya <sup>(107)</sup> e Seok *et al*<sup>(108)</sup>, que estudaram a influência da camada sólida no processo de dessulfuração de ferro-gusa, o aumento da quantidade dos compostos (3CaO.SiO<sub>2</sub>, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO.SiO<sub>2</sub>) na escória, prejudicam a dessulfuração. De acordo com esses estudos, uma camada desses compostos se forma ao redor das partículas de CaO, prejudicando a difusão do enxofre e aumentando a temperatura de fusão da partícula.

A Figura 61 apresenta as fases presentes nas misturas iniciais geradas a partir do Thermo-Calc.





Figura 61. Fases presentes nas misturas iniciais de ferro-gusa com o aumento da temperatura.

Observa-se, através da Figura 61, que todas as misturas dessulfurantes possuem fração de sólidos maior do que a fração de líquido na temperatura em que foram realizados os experimentos (1400°C).

Além disso, nota-se que as misturas formuladas com fluorita (CAF5, CAF10) apresentaram maior quantidade de fase líquida (9,0% e 16,8%). As misturas CS5, CS10, RMS5 e RMS10 possuem um aumento da fração de líquido em temperaturas superiores a 1400°C. Estas misturas foram produzidas com o uso da sodalita em substituição a fluorita. Tal resultado evidencia que a utilização destas misturas, na faixa de temperatura entre 1450°C a 1550°C pode contribuir para que se obtenha melhor eficiência dessulfurante.

## 5.2.1.4 Efeito dos compostos sólidos 3CaO.SiO<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na taxa de dessulfuração

O comportamento da dessulfuração com a presença dos compostos  $3CaO.SiO_2$  e do  $3CaO.Al_2O_3$  é apresentado na Figura 62.



**Figura 62.** Influência dos compostos 3CaO.SiO<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na eficiênciada dessulfuração das misturas dessulfurantes de ferro-gusa.

Os resultados mostraram que o aumento da concentração de 3CaO.SiO<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prejudicou o rendimento dessulfurante. Para as escórias fabricadas com o resíduo de mármore e sodalita, a presença desses compostos é mais acentuada, uma vez que possuem a presença de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição química, o que favoreceu a formação desse composto. De acordo com a literatura <sup>(53, 55, 108)</sup>, esses compostos prejudicam a dessulfuração, pois formam uma camada de fase sólida ao redor da partícula de CaO, limitando o transporte de massa do enxofre. Essa limitação da dessulfuração pela formação dos compostos na fase sólida já foi discutida na revisão bibliográfica, conforme exposto no capítulo 2.5.2.

#### 5.2.1.5 Efeito da viscosidade das misturas iniciais

A Figura 63 apresenta o efeito da viscosidade da fase líquida das misturas em função da eficiência dessulfurante.



**Figura 63.** Efeito da viscosidade das misturas iniciais no comportamento da dessulfuração do ferro-gusa na temperatura de 1400°C.

Ao analisar a Figura 63, verifica-se que o aumento da viscosidade prejudica o rendimento da dessulfuração. Nota-se também, que as escórias produzidas com o resíduo de mármore apresentaram maior viscosidade. De acordo com Seak<sup>(108)</sup>, a diminuição da viscosidade favorece a difusão do enxofre na escória, melhorando a cinética do processo. Com isso, ocorre um aumento da remoção do enxofre do ferro-gusa.

## 5.2.1.6 Efeito da fração de fase líquida e sólida em escórias dessulfurantes de ferro-gusa

Visando conhecer qual fase (líquida ou sólida) é mais efetiva na dessulfuração do ferro-gusa, realizou-se o cálculo de equilíbrio entre metal e escória com a composição e quantidade em massa da fase líquida inicial (fase em equilíbrio com os silicatos e aluminatos) da escória. A Tabela 26 apresenta os resultados da composição de equilíbrio da fase líquida encontrada e a massa utilizada para o cálculo de equilíbrio, obtidos através do Thermo-Calc.

		Composi	ção dos	_ Massa de				
Experimentos	$AI_2O_3$	CaO	MgO	$SiO_2$	$CaF_2$	Na <sub>2</sub> O	escória líquida (gramas)	η(%)
CAF10	3,57	33,63	0,00	11,06	51,74	0,00	1,6815	97,1
CAF5	5,53	35,36	0,00	10,46	48,65	0,00	0,9044	96,5
RMF10	0,00	31,11	1,50	12,90	54,48	0,00	1,0084	90,2
RMF5	0,00	31,11	1,50	12,90	54,48	0,00	0,4939	86,1
CAS5	8,14	37,78	0,00	26,77	0,00	27,32	0,2562	85,9
RMS5	17,31	48,57	2,83	18,73	0,00	12,56	0,3187	81,4
RMS10	17,31	48,57	2,83	18,46	0,00	12,56	0,6498	78,5
CAS10	8,14	37,78	0,00	26,77	0,00	27,32	0,4759	74,5

 Tabela 26. Composição da fase líquida das misturas iniciais geradas pelo Thermo-Calc.

Com a composição das escórias apresentadas na Tabela 26 e a composição inicial do ferro-gusa, foram gerados os dados de equilíbrio somente com a utilização da fração líquida da escória formada. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 27.

 Tabela 27. Teor de enxofre inicial, com 10 minutos de experimento e a composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.

Escória	[%S <sub>inicial</sub> ]	[S <sub>eq</sub> ]	[S <sub>10min</sub> ]	[C <sub>eq</sub> ]	[Si <sub>ea</sub> ]	[Mn <sub>ea</sub> ]	n(%)
CAF10	0,031	0.025	0.0132	4,46	0,47	0,18	97,1
CAF5	0,028	0,024	0,0122	4,5	0,49	0,20	96,5
RMF10	0,030	0,026	0,0177	4,46	0,48	0,18	90,2
RMF5	0,029	0,026	0,0203	4,49	0,53	0,20	86,1
CAS5	0,036	0,030	0,0198	4,42	0,47	0,18	85,9
RMS5	0,0285	0,022	0,0189	4,45	0,52	0,22	81,4
RMS10	0,0305	0,021	0,0217	4,41	4,75	0,19	78,5
CAS10	0,028	0,020	0,0207	4,50	0,50	0,18	74,5

Observa-se que os valores de enxofre de equilíbrio encontrados e mostrados na Tabela 27 são maiores que os valores encontrados em dez minutos de experimento. A relação entre a fase líquida e a eficiência dessulfurante pode ser visualizada na Figura 64.



Figura 64. Relação entre a eficiência dessulfurante em função da porcentagem de fase líquida para as misturas dessulfurantes de ferro-gusa.

Verifica-se que a fase líquida tem papel secundário na dessulfuração do ferro-gusa. Visto que, a fração de fase líquida é menor em relação a fase sólida. Neste caso, a remoção do enxofre no metal é realizada pela partícula sólida do CaO, que através da agitação é levada até o seio do metal, reagindo com o enxofre e formando CaS.

A fase líquida tem o papel de dissolver o CaS e o silicato tricálcio formado, evitando que estas fases se formem em torno da partícula de CaO e prejudiquem o transporte de massa do enxofre até a partícula de CaO.

Este comportamento da fase líquida fica evidente quando é realizado um balanço de massa para conhecer a composição das escórias finais e, posteriormente, o cálculo das fases presentes nas escórias na temperatura de 1400°C. As fases formadas nas escórias finais constam na Tabela 28.

	Líquido	Sólido						
Misturas	(%)	(%)	CaO Livre	3CaO.(SiO <sub>2</sub> )	3CaO.(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	MgO	CaS	η(%)
CAF10	21,48	78,51	72,18	6,33	-	0,0	-	97,0
CAF5	11,37	88,62	75,68	12,29	-	0,0	0,64	96,5
RMF10	9,92	90,07	43,91	22,26	-	23,5	0,38	90,2
RMF5	4,79	95,20	45,57	24,90	-	24,1	0,56	86,1
CAS5	3,88	96,11	66,18	26,06	-	0,0	1,24	85,9
RMS5	2,86	97,13	42,51	29,72	-	24,2	0,66	81,4
RMS10	5,97	94,02	37,68	32,22	-	23,5	0,58	78,5
CAS10	7,23	92,76	56,38	30,73	4,93	-	0,71	74,5

Tabela 28. Composição das fases formadas nas escórias finais dos experimentos de ferro-gusa.

Os resultados mostraram que a porcentagem de fase líquida das escórias finais foi maior do que as iniciais. Com os dados da Tabela 28 foram construídas linhas de tendência que apresentam a relação entre o CaS e silicato tricálcio (3CaO.SiO<sub>2</sub>) presente nas escórias finais em função da fração de fase líquida. Estas linhas de tedência podem ser observadas na Figura 65 e na Figura 66.



Figura 65. Relação entre o silicato tricálcio eFigura 66. Relação entre o CaS e fase líquidafase líquida das escórias finais dos experimentosdas escórias finais dos experimentos dede dessulfuração de ferro-gusa.dessulfuração de ferro-gusa.

Percebe-se que, com o aumento da fase líquida da escória, o teor de CaS e silicato tricálcio formado diminui, o que permite concluir que a fase líquida dissolve essas fases, evitando que as mesmas se formem em torno da partícula de CaO e prejudiquem a dessulfuração.

Desta forma, é possível afirmar que as melhores misturas, serão aquelas que, na temperatura de trabalho, tiverem maior porcentagem de CaO sólido e menor porcentagem das fases (3CaO.SiO<sub>2</sub>) e (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Considerando o exposto, pode-se estabelecer uma metodologia de análise para um criar um parâmetro que possa prever a eficiência das misturas dessulfurantes.

### 5.2.1.7 Metodologia de análise para prever a eficiência das misturas dessulfurantes de ferro-gusa

A idéia principal foi construir uma metodologia, baseada nos resultados obtidos experimentalmente, visando encontrar um parâmetro que possa prever a eficiência de remoção do enxofre das escórias dessulfurantes de ferro-gusa.

Alguns resultados, alcançados neste trabalho e demonstrados nos itens anteriores, foram considerados para o desenvolvimento deste modelo, a saber:

1. Conforme observado, o aumento da quantidade das fases  $3CaO.SiO_2$  e  $3CaO.Al_2O_3$ , prejudica a dessulfuração, uma vez que, estas fases se formam em torno das partículas de CaO, impedindo o transporte de massa do enxofre.

2. Também foi verificado que a fase líquida não possui participação efetiva na dessulfuração. Este é um indicativo de que no processo de dessulfuração no ferro-gusa, a fase líquida formada não tem influência direta na reação de dessulfuração, agindo somente na dissolução de parte da fase sólida formada.

3. Outro ponto observado, foi que o a partícula de CaO<sub>(S)</sub> é o principal agente dessulfurante.

Para a elaboração do parâmetro, foi considerado que o CaO total (CaO<sub>T</sub>) para reagir, corresponde à soma da porcentagem de CaO sólido e líquido presente nas escórias iniciais a 1400°C. A Equação 36 mostra esta dedução.

$$(\% CaO_T) = (\% CaO_s) + (\% CaO_L)$$
(Equação 36)

Como a dessulfuração ocorre pela reação direta entre as partículas de CaO e o enxofre no metal líquido, é preciso levar em consideração as partículas de CaO que estão efetivamente disponíveis para reagir. E como as fases 3CaO.SiO<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se formam em torno das partículas de CaO, a quantidade destas fases deve ser considerada nestes cálculos. Portanto, um novo parâmetro é inserido e denominado de CaO disponível (CaO<sub>D</sub>), que corresponde à quantidade de CaO disponível para reagir com o enxofre. Portanto, dois conceitos de CaO<sub>D</sub> foram introduzidos:

1- Concentração de CaO sólido disponível (%)CaO<sub>SD</sub>: que leva em consideração somente a porcentagem de CaO na fase sólida;

2- Concentração de CaO total disponível (%)CaO<sub>TD</sub>: que leva em conta a porcentagem de CaO na fase sólida e na fase líquida.

Após a definição desses dois parâmetros, surgem duas novas equações (Equação 37 e Equação 38), a saber:

$$(\% CaO_{sD}) = (\% CaO_s) - (\% 3CaO.SiO_2 + \% CaO.Al_2O_3)$$
 (Equação 37)

$$(\% CaO_{TD}) = (\% CaO_T) - (\% 3CaO.SiO_2 + \% CaO.Al_2O_3)$$
 (Equação 38)

Com as equações descritas anteriormente e com os dados das escórias iniciais obtidas pelo Termo-Calc, foram calculados os valores de  $CaO_{SD}$  e  $CaO_{TD}$ , os mesmos podem ser visualizados na Tabela 29.

**Tabela 29.** Resultados dos cálculos do  $CaO_{SD}$  e  $CaO_{TD}$  para as escórias dessulfurantes.

Experimentos	ղ(%)	%CaO <sub>SD</sub>	%CaO <sub>TD</sub>
CAF10	97,0	76,0	76,6
CAF5	96,4	79,9	80,2
RMF10	90,3	32,4	32,6
RMF5	86,2	31,7	31,8
CAS5	85,9	57,0	57,1
RMS5	81,4	23,8	23,9
RMS10	78,6	17,1	17,2
CAS10	74,4	32,1	32,3

As misturas com maiores concentrações de  $%CaO_{SD}$  e  $%CaO_{TD}$  disponível apresentaram melhores resultados de eficiência de dessulfuração. A relação entre o  $CaO_{SD}$  e o  $CaO_{TD}$  em função da eficiência dessulfurante pode ser visualizada na Figura 67.



**Figura 67**. Influência dos parâmetros (%)CaO<sub>SD</sub> e (%)CaO<sub>TD</sub> em função da eficiência dessulfurante, (A) e (C) escórias com a cal convencional e (B) e (D) escórias com o resíduo de mármore.

Verifica-se que quanto maior a concentração de (%)CaO<sub>SD</sub> ou (%)CaO<sub>TD</sub> nas escórias dessulfurantes, maior o rendimento obtido nos testes experimentais. Em uma análise comparativa entre os parâmetros, observa-se que a concentração do CaO líquido presente no parâmetro (%)CaO<sub>TD</sub>, pouco interfere na correlação. Este comportamento confirma a condição de que, nos processos abordados neste estudo, a fase líquida formada não possui influência direta na reação de dessulfuração, agindo somente na dissolução de parte da fase sólida formada.

As concentrações de  $CaO_{SD}$  e  $CaO_{TD}$  para as misturas com o resíduo de mármore foram menores, e mesmo assim, em alguns casos, as misturas com resíduo de mármore obtiveram melhores índices de eficiência dessulfurante. Esta diferença é provavelmente oriunda da agitação proporcionada pela decomposição dos carbonatos presentes no resíduo de mármore, que neste caso, aumentou a cinética do processo.
Aguiar<sup>(109)</sup> realizou experimentos com o resíduo de mármore calcinado e com o resíduo de mármore *in natura*. Segundo o autor, a decomposição dos carbonatos pode aumentar a eficiência dessulfurante em até 11%.

Por fim, os parâmetros de cal disponível (CaO<sub>TD</sub> e CaO<sub>SD</sub>) para calcular a eficiência das escórias dessulfurantes de ferro-gusa à base de cal convencional, podem ser descritos de acordo com as Equações 39 e 40.

$$\eta(\%) = 0.4832[(\%CaO_T) - (\%3CaO.SiO_2 + \%CaO.Al_2O_3)] + 58,68$$
(Equação 39)

$$\eta(\%) = 0.4957[(\% CaO_s) - (\% 3CaO.SiO_2 + \% CaO.Al_2O_3)] + 57.91$$
 (Equação 40)

Para escórias com resíduo de mármore são válidas as Equações 41 e 42:

$$\eta(\%) = 0.6439[(\%CaO_s + \%CaO_L) - (\%3CaO.SiO_2 + \%CaO.Al_2O_3)] + 67.24$$
 (Equação 41)

$$\eta(\%) = 0.6805[(\% CaO_s) - (\% 3CaO.SiO_2 + \% CaO.Al_2O_3)] + 66.27$$
 (Equação 42)

As Equações podem ser reescritas em função do teor de enxofre final, conforme reação global descrita na Equação 43.

$$S_F = S_I - (S_I * n(\%)/100)$$
 (Equação 43)

Onde:

S<sub>F</sub> é o enxofre final;

Si é o enxofre inicial; e

 $\eta(\%)$  é a eficiência dessulfurante.

Com estes parâmetros, é possível estimar a porcentagem de dessulfuração para qualquer escória dessulfurante de ferro-gusa, com o uso do resíduo de mármore ou com a cal convencional. Para tanto, é necessário que sejam mantidos os mesmos parâmetros (temperatura, faixa de composição química, agitação e massa de escória) utilizadas neste trabalho. 5.2.1.8 Cálculo da constante de velocidade (k).

O cálculo da constante de velocidade foi realizado utilizando a Equação 24, abordada no capítulo 4.5.5. A Tabela 30 presenta os resultados do coeficiente de transferência de enxofre.

**Tabela 30.** Constante de velocidade em função do tempo de cada experimento com escórias de ferro-gusa.

Experimentos	<b>k</b> <sub>(10 min)</sub>	k <sub>(15 min)</sub>	k <sub>(20 min)</sub>	k <sub>(30 min)</sub>	k <sub>(médio)</sub>	η(%)
CAF10	1,47E-03	1,36E-03	1,94E-03	1,97E-03	1,684E-03	97,0
CAF5	1,42E-03	1,26E-03	1,54E-03	1,87E-03	1,524E-03	96,4
RMF10	8,97E-04	1,07E-03	1,26E-03	1,30E-03	1,131E-03	90,3
RMF5	6,01E-04	7,98E-04	9,61E-04	1,10E-03	8,651E-04	86,2
CAS5	9,97E-04	1,37E-03	1,39E-03	1,09E-03	1,212E-03	85,9
RMS5	6,97E-04	1,14E-03	1,10E-03	9,40E-04	9,684E-04	81,4
RMS10	5,68E-04	7,31E-04	8,43E-04	8,58E-04	7,501E-04	78,6
CAS10	7,25E-05	6,51E-04	7,78E-04	7,61E-04	5,656E-04	74,4

Analisando a Tabela 30 é possível observar que a cinética da dessulfuração com o uso da fluorita e cal convencional é maior, comparando com a utilização da sodalita e resíduo de mármore. Visto que, escórias produzidas com fluorita e cal convencional apresentaram maiores valores da constante de velocidade (k<sub>médio</sub>). Os valores da constante de velocidade encontrados nesta pesquisa estão coerentes com os encontrados em outros estudos <sup>(11, 93, 109)</sup>.

Além disso, quando são comparados os valores do  $(k_{médio})$  com a porcentagem de fase líquida, é possível observar que o aumento da fase líquida favoreceu o aumento da constante de velocidade.

A Figura 68 apresenta a relação entre a influência da fase silicato tricálcio na constante de velocidade (k).



**Figura 68.** Relação entre a constante de velocidade em função do trisilicato dicálcio, aluminato tricálcio e da eficiência dessulfurante para escórias dessulfurantes de ferro-gusa.

Observa-se na Figura 68, que o aumento da fase sólida de silicato tricálcio e aluminato de cálcio afeta negativamente a constante de velocidade, e como consequência, diminui a remoção do enxofre no metal. Neste caso, a literatura<sup>(46)</sup> cita que o silicato tricálcio forma-se ao redor da partícula de cal, o que prejudica a difusão na interface e retardando a dessulfuração. A relação entre a concentração de CaO sólido sobre a constante de velocidade (k) pode ser visualizada na Figura 69.



**Figura 69.** Relação entre a constante de velocidade e CaO sólido para escórias dessulfurantes de ferro-gusa.

Os resultados demonstraram que a constante de velocidade (k) aumenta com o aumento da porcentagem de CaO sólido. Este resultado confirma que o CaO sólido é a fase dessulfurante no ferro-gusa.

### 5.2.2 Avaliação dos resultados encontrados para as escórias dessulfurantes no ferro fundido

5.2.2.1 Análise dos resultados experimentais com o uso das misturas dessulfurantes de ferro fundido

A Tabela 31 apresenta os teores de enxofre em diferentes tempos de retirada de amostras de metal nos experimentos de dessulfuração de ferro fundido.

	Tempo (min)										
Ensaios	Inicial	5	10	15	20	25	30	35	40	45	η(%)
					Enxof	re (%)					
CICAF11	0,101	0,074	0,047	0,035	0,023	0,015	0,010	0,009	0,009	0,010	90,10
CICA3	0,103	0,062	0,056	0,054	0,041	0,030	0,029	0,016	0,012	0,013	89,81
CIRMF12	0,091	0,069	0,056	0,051	0,031	0,023	0,020	0,014	0,010	0,011	87,25
CIRM8	0,091	0,066	0,061	0,054	0,045	0,031	0,025	0,015	0,018	0,018	87,03
CICA4	0,096	0,087	0,072	0,064	0,063	0,043	0,040	0,029	0,024	0,019	86,56
CIRM7	0,087	0,063	0,054	0,051	0,038	0,027	0,023	0,019	0,015	0,012	85,63
CIRM9	0,090	0,059	0,052	0,052	0,038	0,028	0,026	0,015	0,009	0,009	85,33
CICA2	0,084	0,058	0,056	0,056	0,041	0,034	0,027	0,023	0,015	0,014	84,64
CIRM6	0,084	0,063	0,052	0,045	0,033	0,024	0,022	0,016	0,014	0,010	83,93
CICA1	0,103	0,077	0,072	0,074	0,058	0,047	0,041	0,036	0,025	0,016	82,52
CICA5	0,084	0,061	0,046	0,040	0,028	0,023	0,016	0,012	0,010	0,014	79,76
CIRM10	0,082	0,057	0,050	0,050	0,033	0,029	0,025	0,020	0,015	0,013	79,63

 Tabela 31. Teor de enxofre das amostras de ferro fundido em função do tempo.

Com os dados constantes na Tabela 31 foram construídas curvas de variação do enxofre com o tempo para as escórias produzidas com o resíduo de mármore e cal convencional. Os resultados podem ser visualizados na Figura 70 e na Figura 71.



**Figura 70.** Teor de enxofre no ferro fundido em função do tempo de experimento para as escórias com a cal convencional.



**Figura 71.** Teor de enxofre no ferro fundido em função do tempo de experimento para as escórias com resíduo de mármore.

Nota-se que, para os experimentos CIRM6 e CIRM7, o resíduo de mármore foi melhor dessulfurante (83,93% e 85,63%) quando comparado com os experimentos de cal convencional CICA1 e CICA2, que obtiveram eficência dessulfurante de 82,52% e 84,64%, respectivamente.

Nos demais experimentos (CICA3, CICA4 e CICA5), a cal convencional apresentou um resultado melhor do que seus respectivos ensaios com resíduo de mármore (CIRM8, CIRM9, CIRM10).

Dessa forma, é difícil afirmar qual é o melhor agente dessulfurante. Então, foi necessária uma análise termodinâmica da composição das misturas e dos resultados obtidos tanto experimentalmente como pelo Thermo-Calc. Esta análise será abordada no item 5.2.2.4.

### 5.2.2.2 Resultados dos cálculos de $C_s$ , $L_s$ e $\Lambda$ para as misturas dessulfurantes de ferro fundido

Os resultados dos cálculos de C<sub>s</sub>, L<sub>s</sub> e  $\Lambda$  para as misturas dessulfurantes de ferro fundido podem ser visualizados na Tabela 32.

		Capacidade de	Sulfeto (Cs)	Pa	rtição de enxo	ofre (Ls)	
Misturas	٨	Sosinsky e Sommerville <sup>(32)</sup> [-Log Cs]	Shankar <sup>(34)</sup> [Cs]	Inoue e Suito <sup>(49)</sup> [Log Ls]	Shankar <sup>(34)</sup> [Log Ls]	Matsutaka <sup>(44)</sup> [Log Ls]	η(%)
CICAF11	0,82	3,72	0,0008	1,87	2,28	1,37	90,10
CICA3	0,87	3,31	0,0014	2,27	2,49	1,58	89,81
CIRMF12	0,79	3,96	0,0005	1,62	2,03	1,16	87,25
CIRM8	0,83	3,62	0,0009	1,96	2,31	1,44	87,03
CICA4	0,91	3,00	0,0017	2,59	2,59	1,70	86,56
CIRM7	0,84	3,51	0,0010	2,07	2,36	1,51	85,63
CIRM9	0,86	3,38	0,0012	2,20	2,42	1,58	85,33
CICA2	0,89	3,12	0,0016	2,46	2,55	1,66	84,64
CIRM6	0,87	3,27	0,0013	2,32	2,46	1,65	83,93
CICA1	0,93	2,80	0,0019	2,79	2,64	1,79	82,52
CICA5	0,94	2,71	0,0020	2,88	2,65	1,84	79,76
CIRM10	0,87	3,28	0,0012	2,31	2,44	1,67	79,63

**Tabela 32.** Valores da basicidade ótica ( $\Lambda$ ), capacidade de sulfeto ( $C_s$ ) e partição de enxofre ( $L_s$ ) das misturas dessulfurantes de ferro fundido a 1550°C.

A relação entre a eficiência dessulfurante em função da basicidade ótica, partição de enxofre e capacidade é apresentada na Figura 72.





**Figura 72.** Relação entre a partição de enxofre (A), basicidade ótica (B), capacidade de sulfeto (C), e função d eficiência ( $\eta$ %) obtida nos testes de dessulfuração.

Os resultados mostram que os valores de Cs, Ls e  $\Lambda$  não se interrelacionam com a eficiência. O dados obtidos a partir dos modelos termodinâmicos, são explicados por Nzotta *et al*<sup>(110)</sup>, que aplicou um modelo de capacidade de sulfeto para escórias com multicomponentes. O autor ressalta que apenas previsões aproximadas podem ser feitas a partir dos dados de capacidade sulfeto e partição de enxofre. Em uma situação de produção, a escória não chega a atingir o equilíbrio propriamente dito, o qual é considerado para os cálculos da capacidade. Ainda de acordo com o autor, para os dados apurados, os valores previstos e os experimentalmente calculados de capacidade sulfeto, estão dentro da mesma ordem de grandeza.

#### 5.2.2.3 Utilização da termodinâmica computacional na análise dos resultados da dessulfuração de ferro fundido

Na Tabela 33 consta a concentração de equilíbrio dos elementos presentes no ferro fundido. Esses resultados foram gerados pelo Thermo-Calc.

Mistura	[%S <sub>eq.</sub> ]	[%Si <sub>eq.</sub> ]	[%C <sub>eq.</sub> ]	[%Mn]	ղ(%)
CICAF11	5,17E-05	1,61	3,19	0,53	90,10
CICA3	2,21E-04	1,59	3,18	0,53	89,81
CIRMF12	5,75E-05	1,62	3,19	0,55	87,25
CIRM8	3,95E-04	1,56	3,18	0,53	87,03
CICA4	1,74E-04	1,53	3,18	0,53	86,56
CIRM7	1,36E-04	1,56	3,19	0,53	85,63
CIRM9	3,46E-04	1,54	3,18	0,54	85,33
CICA2	6,30E-05	1,54	3,19	0,53	84,64
CIRM6	1,49E-04	1,53	3,19	0,53	83,93
CICA1	6,41E-05	1,51	3,19	0,53	82,52
CICA5	6,30E-05	1,54	3,19	0,53	79,76
CIRM10	6,26E-05	1,53	3,20	0,54	79,63

Tabela 33. Teores de equilíbrio dos elementos presentes na composição química do ferro fundido.

Observa-se que as misturas com os menores valores de enxofre de equilíbrio foram formuladas com o uso de CaF<sub>2</sub> (CICAF11 e CIRMF12). Na sequência, com a mesma ordem de grandeza, aparecem as misturas que utilizaram concentração (%) de CaO em excesso (CICA5 e CIRM10). Este resultado indica que essas misturas possuem potencial termodinâmico maior em relação as demais. No entanto, fatores cinéticos podem ter interferido para que as misturas com o maior potencial termodinâmico não obtivessem o maior rendimento dessulfurante.

Dessa forma, foram calculadas as fases presentes nas misturas iniciais com o Thermo-Calc, visando correlacionar às fases presentes com a eficiência obtida pelos experimentos. Os resultados podem ser visualizados na Figura 73.





Figura 73. Fases presentes nas misturas iniciais dessulfurantes utilizadas na dessulfuração de ferro fundido.

A partir da Figura 73 é possível obter informações sobre as fases presentes. Além disso, pode-se também conhecer a proporção entre estas fases. Observa-se que, diferente do ferro-gusa, o aluminato de cálcio (Ca<sub>3</sub>O<sub>3</sub>\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) já não está mais sólido na temperatura dos ensaios (1550°C).

Analisando as curvas da Figura 73, nas misturas formuladas com cal convencional: CICA1, CICA2, CICA3, CICA4, CICA5 e CICA11, observa-se que as frações de fase líquida foram respectivamente de 62,97%, 70,45%, 82,74%, 75,18%, 46,05% e 88,02% na temperatura dos ensaios (1550°C), além disso, apresentaram CaO sólido. Para as misturas formuladas com resíduo de mármore: CIRM6, CIRM7, CIRM8, CIRM9, CIRM10 e CIRM12, as frações de fase líquida foram respectivamente de 56,17%, 63,00%, 73,26%, 67,14%, 43,39% e 82,39%. Além do CaO as misturas com resíduo também apresentam o MgO como fase sólida. As concentrações das demais fases formadas na temperatura de 1550°C, obtidas através das curvas de equilíbrio mostradas na Figura 73, foram inseridas na Tabela 34 e serão abordadas no próximo item.

5.2.2.4 Efeito da fase líquida e da fase sólida na dessulfuração de ferro fundido

Análogo ao procedimento realizado para as escórias de ferro-gusa, e com o objetivo de conhecer a influência da fase líquida na dessulfuração do ferro fundido por escória de topo, a fase líquida foi colocada em equilíbrio com o ferro fundido. A Tabela 34 apresenta a porcentagem da fase líquida e sólida das misturas iniciais, além da massa (g) da fase líquida inicial.

Misturas	Fase líquida (%)	Massa da fase líquida (g)	Fase Sólida (%)	Fases for fases (%) CaO	madas na sólida (%) MgO	η(%)
CICAF11	88,02	36,97	11,98	11,97	0	90,10
CICA3	82,74	34,75	17,26	17,26	0	89,81
CIRMF12	82,39	29,99	17,61	4,14	13,47	87,25
CIRM8	73,26	26,67	26,74	13,7	13,04	87,03
CICA4	75,18	31,58	24,82	24,82	0	86,56
CIRM7	63,00	24,89	37,00	22,15	14,84	85,63
CIRM9	67,14	24,44	32,86	19,84	13,01	85,33
CICA2	70,45	29,59	29,55	29,55	0	84,64
CIRM6	56,17	22,19	43,83	28,78	15,04	83,93
CICA1	62,97	26,45	37,03	37,03	0	82,52
CICA5	46,05	19,34	53,95	53,95	0	79,76
CIRM10	43,39	19,74	56,61	38,36	18,25	79,63

**Tabela 34.** Resultados dos cálculos de equilíbrio das misturas iniciais dessulfurantes de ferro fundido, utilizando o software Thermo-Calc.

Em seguida, foi calculado o teor de enxofre de equilíbrio quando se considera apenas a fase líquida na dessulfuração. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 35.

**Tabela 35.** Teor de enxofre inicial e final dos experimentos e composição de equilíbrio após o cálculo no Thermo-Calc.

Escória	[%S <sub>inicial</sub> ]	[%S <sub>final</sub> ]	[S <sub>eq</sub> ]	[C <sub>eq</sub> ]	[Si <sub>eq</sub> ]	[Mn <sub>eq</sub> ]	η(%)
CICAF11	0,101	0,010	0,00057	3,19	1,60	0,53	90,10
CICA3	0,090	0,013	0,00149	3,18	1,59	0,53	89,81
CIRMF12	0,091	0,011	0,00102	3,20	1,63	0,53	87,25
CIRM8	0,082	0,018	0,00354	3,16	1,64	0,53	87,03
CICA4	0,103	0,019	0,00065	3,17	1,60	0,53	86,56
CIRM7	0,084	0,012	0,00433	3,14	1,65	0,53	85,63
CIRM9	0,087	0,009	0,00484	3,12	1,65	0,53	85,33
CICA2	0,084	0,014	0,00175	3,17	1,62	0,53	84,64
CIRM6	0,084	0,010	0,00554	3,11	1,67	0,53	83,93
CICA1	0,103	0,016	0,00344	3,12	1,62	0,53	82,52
CICA5	0,096	0,014	0,00465	3,12	1,64	0,53	79,76
CIRM10	0,091	0,013	0,00751	3,10	1,69	0,53	79,63

Os resultados indicaram que os teores de enxofre de equilíbrio estão abaixo dos valores finais obtidos após o término dos ensaios experimentais. A eficiência de dessulfuração em função da fase líquida pode ser visualizada Figura 74.



**Figura 74.** Relação entre a eficiência e a quantidade de fase líquida para escórias dessulfurantes à base de cal (A) e resíduo de mármore (B).

Nota-se que fase líquida se interrelacionam com a eficiência dessulfurante, visto que, o coeficiente de correlação linear (R<sup>2</sup>) é de 0,96 e 0,94 para as misturas com cal convencional e com resíduo de mármore, respectivamente. Dessa forma, a equação da linha de tendência pode ser utilizada como parâmetro para descrever o comportamento de escórias à base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e resíduo de mármore na dessulfuração do ferro fundido por escória de topo. Este comportamento observado para as escórias de topo é bastante difundido na literatura e encontrado em outros trabalhos <sup>(26, 42, 52)</sup>. Neste caso, com o aumento da fase líquida, o transporte de massa do enxofre na escória e na interface metal/escória é mais eficaz, favorecendo a remoção do enxofre.

Com o aumento da fase líquida, ocorre concomitantemente o aumento da quantidade de CaO disponível para reagir nas escórias. Dessa forma, o aumento da eficiência pode ser analisado considerando o CaO na fase líquida, conforme pode ser visualizado na Figura 75.



**Figura 75.** Relação entre a concentração de CaO na fase líquida em função da eficiência dessulfurante para escórias dessulfurantes à base de cal (A) e resíduo de mármore (B).

Para as misturas produzidas com cal convencional, os resultados mostraram que a concentração de CaO na fase líquida possui correlação com a eficência (R<sup>2</sup>=0,95). Por outro lado, para as escórias com resíduo de mármore, não foi observado o mesmo comportamento linear encontrado para as escórias formuladas com cal convencional. Com isso, a concentração de MgO sólido presente no resíduo de mármore pode ter interferido negativamente na dessulfuração, conforme pode ser visualizado na Figura 76.



**Figura 76.** Relação entre a concentração de MgO em função da fase líquida e eficiência dessulfurante para as escórias formuladas com resíduo de mármore.

Observa-se que aumento da concentração de MgO interfere negativamente na eficiência dessulfurante e na quantidade de fase líquida. Dessa forma, o aumento da concentração de MgO pode ter sido um dos fatores limitantes no refino com o uso de misturas formuladas com resíduo de mármore.

Mesmo que a decomposição dos carbonatos tenha favorecido a dessulfuração, atuando no mecanismo de transferência de enxofre até interface metal escória, a presença do MgO sólido agiu no sentido de retardar o processo.

Com base nesses resultados, a utilização do resíduo de mármore intercalado com a cal convencional ou em substituição a cal dolomítica, pode ser uma alternativa para diminuiur o efeito negativo do MgO na dessulfuração.

A partir desses resultados e visando verificar se ao final do processo a melhor escória dessulfurante permanece com a escória saturada em CaO, foi realizado um balanço de massa para determinar a composição final das escórias geradas nos experimentos. O cálculo da composição da escória final por balanço de massa foi realizado considerando a análise química da amostra final do ferro fundido. Com base na massa do ferro fundido adicionado e na análise inicial e final da composição química do mesmo, sabe-se a quantidade de enxofre presente antes e depois do experimento de dessulfuração. A partir disso, pode-se considerar que o enxofre removido do metal reagiu com o CaO formando CaS e o oxigênio resultante na reação reagiu com o Si do ferro fundido. De acordo com a reação global, mostrada na Equação 6.

$$(CaO)_{(S)} + [S] + \frac{1}{2}[Si] = (CaS)_{(S)} + \frac{1}{2}(SiO_2)_{(S)}$$
 (Equação 6)

Após o balanço, foram determinadas novamente as fases presentes nas escórias pelo Thermo-Calc e os resultados podem ser visualizados na Tabela 36.

Identificação	Fase líquida	Fase Sólida	Fases forma sól	idas na fase ida	Atividade do	n(%)
das escórias	(%)	(%)	(%) CaO Livre	(%) MgO	CaO	1( /0)
CICAF11	97	3,04	3,04	0	1	90,10
CICA3	87,24	12,76	12,76	-	1	89,81
CIRMF12	87,81	12,19	0	12,19	0,91	87,25
CIRM8	79,43	20,57	7,77	12,80	1	87,03
CICA4	79,13	20,87	20,87	-	1	86,56
CIRM7	69,08	30,92	16,36	14,56	1	85,63
CIRM9	70,05	29,95	16,61	13,34	1	85,33
CICA2	74,57	25,53	25,53	-	1	84,64
CIRM6	61,92	38,08	25,79	12,29	1	83,93
CICA1	67,1	32,9	32,9	-	1	82,52
CICA5	49,45	50,55	49,45	-	1	79,76
CIRM10	49,12	50,88	32,94	17,94	1	79,63

Tabela 36. Fases formadas nas escórias finais após o balanço de massa e cálculo no Thermo-Calc.

Na Tabela 36, nota-se que a escória (CICAF11) foi a que apresentou maior quantidade de fase líquida, menor quantidade de fase sólida e a atividade do CaO igual a 1(um) no final do processo. Com isso, pode-se inferir que para o processo de escória de topo, como no processo de dessulfuração de ferro fundido deste trabalho, a concentração de CaO sólido na mistura inicial deve ser o suficiente para que no final da etapa de refino, mantenha a atividade do CaO igual a 1 e evite prejuízos cinéticos ao refino.

#### 5.2.2.5 Análise comparativa da substituição da cal convencional por resíduo de mármore

A Figura 77 mostra uma comparação entre escórias com uso de resíduo de mármore e cal convencional.



Figura 77. Porcentagem de dessulfuração dos experimentos de ferro fundido.

As misturas produzidas com resíduo de mármore, identificadas por CIRM6 e CIRM7, apresentaram maior eficiência dessulfurante (83,4% e 84,4%) quando comparadas com as escórias produzidas com cal convencional (CICA1 e CICA2) que obtiveram 82,5% e 85,6%, respectivamente. Estes resultados podem ser um indicativo que a decomposição dos carbonatos presentes nas escórias com resíduo de mármore favoreceu a dessulfuração. Com isso, a agitação aumentou a área de interface metal/escória e melhorou a dessulfuração. Para a faixa de composição dessas misturas, o resíduo de mármore pode ser uma alternativa em substituição a cal convencional.

Verifica-se que o comportamento inverte nas próximas misturas (CICA3, CICA4, CIRM8 e CIRM9), ou seja, as escórias formuladas com cal convencional passaram a obter maior eficiência dessulfurante (89,8% e 86,5%) em comparação com as escórias com resíduo de mármore (87,0% e 85,3%). Este comportamento pode ser causado devido a influência da fase líquida, que neste caso, foi preponderante nas escórias de cal convencional em relação à decomposição dos carbonatos nas escórias com resíduo de mármore. Nota-se que quando a porcentagem de fase líquida foi superior a 75%, as escórias com formuladas com cal convencional passam ter melhor eficiência dessulfurante.

As escórias CICA5 e CIRM10 apresentaram valores similares de dessulfuração. Nestas misturas foi utilizada a massa de CaO superior às demais escórias. Neste caso, o aumento da massa de CaO diminuiu a fração de fase líquida, prejudicando a cinética em ambas as escórias.

Por fim, o resíduo de mármore pode ser uma alternativa em substituição a cal convencional na dessulfuração do ferro fundido. Mesmo apresentando desvantagens em algumas situações, os resultados obtidos estiveram próximos aos alcançados nas escórias produzidas com cal convencional.

5.2.2.6 Análise comparativa da substituição da fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A análise comparativa de substituição da fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada considerando escórias com uso do resíduo de mármore e cal convencional, mantendo a mesma massa de CaO para todos os ensaios. As escórias que foram utilizadas são identificadas por CICAF3, CIRM8, CICAF11 e CIRMF12. A Figura 78 apresenta a uma comparação entre os resultados com o uso da fluortia e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 78. Remoção do enxofre em função do tempo, utilizando as escórias CICAF11, CIRM8, CIRMF12 e CICA3.

Os resultados mostraram que nos primeiros 10 minutos de experimentos, a ordem descrescente das escórias na remoção do enxofre foi

CICAF11>CIRM8>CICA3>CIRMF12. Após 15 minutos de ensaio, segundo e terceiro carregamento de escória, observa-se que a ordem de remoção do enxofre foi alterada para: CICAF11>CIRMF12>CIRM8>CICA3.

Este comportamento pode ser analisado utilizando a fração de fase líquida das misturas iniciais, conforme mostrado na Figura 79.



Figura 79. Comparação entre a fração de fase líquida das misturas e a eficiência de dessulfuração dessulfurante para as misturas utilizadas no ferro fundido.

Nota-se que o aumento da fase líquida favoreceu a remoção do enxofre no ferro fundido. Além disso, escórias produzidas com cal convencional apresentaram os maiores valores de eficiência dessulfurante. Quando se compara o rendimento obtido pelas duas escórias produzidas com cal convencional (CICAF11 e CICA3), é possível observar que os valores alcançados estão próximos (89,5% e 89,0%). Este resultado indica que a substituição da fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser uma alternativa viável.

A escória com resíduo de mármore e fluorita (CIRMF12), apresentou rendimento dessulfurante de aproximadamente 88,0%. Este resultado coloca o resíduo de mármore como substituito alternativo da cal convencional, uma vez que o rendimento obtido está próximo ao encontrado nas escórias produzidas com cal convencional (89,57%).

Verifica-se ainda, que a fluorita reduz o ponto de fusão das misturas, fazendo com que haja maior quantidade de fase líquida e, consequentemente, facilitando o

transporte de massa e melhorando a dessulfuração. Além de reduzir o ponto de fusão da mistura, segundo Nita *et al*<sup>(18)</sup>, a fluorita também reduz a viscosidade da escória formada.

5.2.2.7 Efeito da viscosidade na dessulfuração de ferro fundido

O efeito da viscosidade na remoção do enxofre no ferro fundido pode ser visualizado na Figura 80.



**Figura 80.** Relação entre a viscosidade em função da eficiência (%) para escórias dessulfurantes de ferro fundido.

Verifica-se que a eficiência dessulfurante das escórias tende a aumentar com a diminuição da viscosidade. De acordo com a literatura<sup>(12, 14, 47)</sup>, a diminuição da viscosidade, causa uma redução no tamanho da camada limite na interface metal/escória, melhorando a eficiência dessulfurante, conforme verificado nos experimentos.

5.2.2.8 Influência da granulometria no processo de dessulfuração no ferro fundido

A granulometria das misturas pode interferir na eficiência dessulfurante das mesmas. Dessa forma, foi avaliado o efeito da granulometria do CaO na remoção do enxofre no metal, conforme pode se visualizada na Figura 81.



Figura 81. Análise da influência da granulometria do CaO em função do teor de enxofre no metal.

Observa-se que o aumento da granulometria favorece o processo de dessulfuração. Este comportamento revela-se contraditório, uma vez que, a diminuição da granulometria aumentaria a área superficial. Entretanto, foi observado durante os experimentos, que as escórias com granulometria de 20 µm e 100 µm aglomeravam (sinterizavam) após a adição no metal. A Figura 82 e a Figura 83, apresentam exatamente o que foi descrito neste parágrafo.





**Figura 82.** Foto tirada aos 5 minutos de experimento com a Cal <100 μm, apresentado a aglomeração das partículas.

**Figura 83.** Foto tirada aos 5 minutos de experimento com a Cal 0,5-1,0 mm, mostrando que não ocorreu o processo de aglomeração das partículas.

Fruehan *et al*<sup>(111)</sup> também estudou o efeito das partículas de CaO em escórias CaO-CaF<sub>2</sub> na remoção do enxofre. Segundo o autor, quando o CaO é utilizado com granulometria menor que 1,5mm, a fase líquida faz com que as partículas de CaO se aglomerem, enquanto que, quando a granulometria do CaO é utilizada entre (20 a 30mm), a aglomeração encontrada foi menor. Por fim, conclui-se que existe um tamanho ideal de partícula, entre 2,0-2,5 mm. A Figura 84 apresenta a influência dos tamanhos das partículas de cal na remoção de enxofre, descrito por Fruehan<sup>(111)</sup>.



Figura 84. Efeito do tamanho de partícula na remoção do enxofre.

Analisando a Figura 84, observa-se que o aumento da granulometria favoreceu a dessulfuração. Além disso, o CaO com menor porosidade identificado por: CaO:1,18-3,35mm (BP), apresentou melhor dessulfuração.

5.2.2.9 Cálculo da constante de velocidade (k) para escórias de ferro fundido.

A Tabela 37 apresenta os valores da constante de velocidade dos ensaios de ferro fundido. A equação utilizada e o método adotado foram apresentados no item 4.5.5.

	Constante de velocidade (10 <sup>-4</sup> )												
Ensaios		Tempo (min)											
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	_			
CI1	9,50	6,02	3,66	4,77	5,16	5,01	5,02	5,76	6,75	5,74			
CI2	12,44	6,89	4,45	6,02	5,98	6,28	6,08	7,07	6,46	6,85			
C3	14,20	9,20	5,98	7,15	7,76	6,92	8,51	9,21	8,19	8,57			
CI4	16,65	10,12	7,06	7,62	8,11	7,02	8,76	8,80	7,53	9,07			
CI5	3,24	4,74	4,58	3,52	5,35	4,84	5,58	5,77	5,92	4,84			
CIRM6	10,50	9,74	8,02	9,06	8,43	9,11	8,92	8,66	6,50	8,77			
CIRM7	9,72	7,93	6,76	7,81	8,13	7,39	7,68	7,33	7,78	7,84			
CIRM8	12,39	8,31	5,47	7,50	6,89	6,62	6,73	7,05	6,71	7,52			
CIRM9	10,60	7,73	5,89	6,85	7,58	7,20	7,17	7,21	7,18	7,49			
CIRM10	10,36	6,58	5,65	5,86	7,17	7,04	8,43	6,61	5,88	7,06			
CI11	10,45	12,86	11,66	12,24	12,67	12,41	11,29	9,74	8,37	11,30			
CIRM12	9,22	8,00	6,23	8,84	8,91	8,22	8,84	8,91	7,72	8,32			

**Tabela 37.** Cálculo da constante de velocidade (k) em diferentes tempos de retirada de amostras para cada experimento.

Na Figura 85 pode ser visualizada a relação entre a fração de fase líquida e os valores da constante de velocidade (k<sub>médio</sub>) presentes na Tabela 37.



Figura 85. Relação entre constante de velocidade em função da (%) de fase líquida.

A Figura 85 mostra que a constante de velocidade (k) aumenta com o aumento da quantidade de fase líquida das escórias. Segundo Kirmse<sup>(13)</sup>, a constante de velocidade interfere na eficiência dessulfurantes dos processos químicos. Maiores níveis de agitação e fase líquida resultam em maiores valores da constante de velocidade (k), exatamente como observado na Figura 85.

Além disso, as escórias com fluorita (CIRMF12 e CICAF11) apresentaram maiores valores da constante de velocidade. Chushao e Xin<sup>(88)</sup> evidenciam que a constante de velocidade (k) também aumenta com o aumento de CaF<sub>2</sub> em mistura com o CaO na faixa de 0% a 10%. Contudo, em escórias com a concentração acima de 10% de CaF<sub>2</sub>, a constante de velocidade pouco altera.

### 5.2.3 Avaliação dos resultados encontrados para escórias dessulfurantes de aço

5.2.3.1 Análise dos resultados experimentais para as misturas dessulfurantes de aço

Na Tabela 38 pode ser visualizada a variação do enxofre no tempo, bem como, a eficiência dessulfurante das misturas.

			~ .				
Misturas		Varia	ição do enxo	ofre (% em n	nassa)		n(%)
Mistaras	Inicial	5	10	15	20	30	1(( 70)
ACAD4	0,0080	0,0034	0,0018	0,0019	0,0018	0,0017	78,7
ACAF12	0,0080	0,0029	0,0021	0,0018	0,0019	0,0018	77,5
ACAD3	0,0080	0,0030	0,0020	0,0019	0,0020	0,0020	75,0
ARMD8	0,0080	0,0036	0,0025	0,0026	0,0025	0,0024	70,0
ACAD2	0,0080	0,0032	0,0025	0,0026	0,0024	0,0025	68,7
ARMCF14	0,0080	0,0026	0,0027	0,0026	0,0022	0,0025	68,7
ACAD5	0,0080	0,0047	0,0030	0,0026	0,0027	0,0026	67,5
ARMD9	0,0080	0,0028	0,0032	0,0030	0,0030	0,0027	66,2
ARMCD13	0,0080	0,0057	0,0030	0,0028	0,0030	0,0028	65,0
ARMD10	0,0080	0,0032	0,0031	0,0033	0,0031	0,0030	62,5
ARMD7	0,0080	0,0050	0,0040	0,0033	0,0031	0,0031	61,2
ARMF11	0,0080	0,0032	0,0031	0,0033	0,0032	0,0032	60,0
ACAD6	0,0080	0,0049	0,0032	0,0031	0,0032	0,0033	58,7
ACAD1	0,0080	0,0034	0,0035	0,0036	0,0036	0,0034	57,5

Tabela 38. Variação do enxofre no tempo de experimento e rendimento em ordem descrescente dosexperimentos de dessulfuração do aço.

Para melhor compreensão dos resultados constantes na Tabela 38, as escórias foram agrupadas. A Tabela 39 mostra os resultados da variação do enxofre no metal para as misturas à base de cal convencional (ACAD1-ACAD6) e para as misturas com o resíduo de mármore (ARMD7-ARMD10).

Tabela 39. Variação do enxofre para as misturas à base de cal convencional e resíduo de mármorecom o uso do Al2O3.

Misturas		Variaçã	Mass	a (g)	n(0/2)				
Misturas	Inicial	5	10	15	20	30	CaO	$AI_2O_3$	11( 70)
ACAD4	0,0080	0,0034	0,0018	0,0019	0,0018	0,0017	6,8	3,2	78,7
ACAD3	0,0080	0,0030	0,0020	0,0019	0,0020	0,0020	7,2	2,93	75,0
ARMD8	0,0080	0,0036	0,0025	0,0026	0,0025	0,0024	6,8	3,20	70,0
ACAD2	0,0080	0,0032	0,0025	0,0026	0,0024	0,0025	7,5	2,54	68,7
ACAD5	0,0080	0,0047	0,0030	0,0026	0,0027	0,0026	6,5	3,63	67,5
ARMD9	0,0080	0,0028	0,0032	0,0030	0,0030	0,0027	6,5	3,6	66,2
ARMD10	0,0080	0,0032	0,0031	0,0033	0,0031	0,0030	6,1	4,0	62,5
ARMD7	0,0080	0,0050	0,0040	0,0033	0,0031	0,0031	7,2	2,9	61,2
ACAD6	0,0080	0,0049	0,0032	0,0031	0,0032	0,0033	6,1	4,0	58,7
ACAD1	0,0080	0,0044	0,0038	0,0036	0,0036	0,0034	7,9	2,14	57,5

As curvas de variação do enxofre em função do tempo, para as escórias formuladas com resíduo de mármore e cal convencional, podem ser visualizadas na Figura 86.



**Figura 86.** Variação do enxofre e relação ao tempo de experimento para as misturas dessulfurantes com o uso de Cal e alumina (A) e resíduo de alumina (B).

Nota-se que praticamente toda a dessulfuração ocorre nos primeiros 10 minutos de experimento e, após este período, o enxofre permanece constante no metal. Para as siderúrgicas que não possuem forno panela e aproveitam para remover o enxofre durante o vazamento do conversor LD para a panela de transferência, essas misturas podem ser utilizadas para remover o enxofre. Visto que, o tempo de vazamento é de aproximadamente 10 minutos.

O menor teor de enxofre (0,0017%) foi obtido pela a mistura identificada por ACAD4. Já para as misturas com resíduo de mármore, a melhor mistura obteve teor de enxofre de 0,0024% (ARMD8).

As misturas à base de cal convencional obtiveram melhores resultados dessulfurantes em relação às misturas com resíduo de mármore. Neste caso, mesmo que a decomposição dos carbonatos favoreça a agitação e melhore a cinética do refino, a diminuição da temperatura proporcionada pelas reações endotérmicas e a presença de MgO sólido nas escórias com resíduo, foi preponderante para diminuir a eficiência.

#### 5.2.3.2 Influência da decomposição dos carbonatos na dessulfuração de aço

Na Tabela 40, pode ser visualizada a variação do enxofre no tempo de experimento e o rendimento dessulfurante das misturas à base de resíduo de mármore calcinado e resíduo *in natura*.

**Tabela 40.** Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas à base de resíduo de mármore e resíduo de mármore calcinado.

Identificação		Enxo		Massa (g)					
das escórias	Inicial	5	10	15	20	30	CaO	$AI_2O_3$	1(70)
ARMCF14	0,0080	0,0026	0,0027	0,0026	0,0022	0,0025	7,2	2,9	68,7
ARMCD13	0,0080	0,0057	0,0030	0,0028	0,0030	0,0028	7,2	2,9	65,0
ARMD7	0,0080	0,0050	0,0040	0,0033	0,0031	0,0031	7,2	2,9	61,2
ARMF11	0,0080	0,0032	0,0031	0,0033	0,0032	0,0032	7,2	2,9	60,0

Uma análise do efeito da calcinação do resíduo de mármore pode ser visualizada na Figura 87.



Figura 87. Variação do enxofre em função do tempo de experimento das misturas dessulfurantes de aço com o uso de resíduo calcinado e não calcinado.

Os resultados mostraram que as misturas ARMCF14 e ARMCD13, com resíduo de mármore calcinado e com a adição de fluorita e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, apresentaram os maiores valores de remoção do enxofre (68,7% e 65%), quando comparadas com as escórias de resíduo de mármore *in natura* (ARMD7 e ARMF11). Este resultado é um indicativo de que a decomposição dos carbonatos afeta negativamente a dessulfuração de aço. Neste caso, a diminuição da temperatura

proporcionada pelas reações endotérmicas, inteferiu para diminuir a eficiência das misturas. Além disso, a massa de mistura e a concentração de MgO podem ter contribuído para remoção de menores teores de enxofre.

# 5.2.3.3 Análise comparativa da substituição de resíduo de mármore por cal convencional e fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na Tabela 41 pode ser visualizada a variação do enxofre para misturas com resíduo de mármore e cal convencional.

**Tabela 41.** Variação do enxofre no tempo de experimento para misturas com cal convencional e resíduo de mármore.

	Enxo	Mas	(0/)					
Inicial	5	10	15	20	30	CaO	$AI_2O_3$	η(%)
0,0080	0,0029	0,0021	0,0018	0,0019	0,0018	7,2	2,2	77,5
0,0080	0,0030	0,0020	0,0019	0,0020	0,0020	7,2	2,9	75,0
0,0080	0,0050	0,0040	0,0033	0,0031	0,0031	7,2	2,9	61,2
0,0080	0,0032	0,0031	0,0033	0,0032	0,0032	7,2	2,9	60,0
	Inicial 0,0080 0,0080 0,0080 0,0080	Enxo Inicial 5 0,0080 0,0029 0,0080 0,0030 0,0080 0,0050 0,0080 0,0032	Enxofre no aço           Inicial         5         10           0,0080         0,0029         0,0021           0,0080         0,0030         0,0020           0,0080         0,0050         0,0040           0,0080         0,0032         0,0031	Enxofre no aço (% em ma           Inicial         5         10         15           0,0080         0,0029         0,0021         0,0018           0,0080         0,0030         0,0020         0,0019           0,0080         0,0050         0,0040         0,0033           0,0080         0,0032         0,0031         0,0033	Enxofre no aço (% em massa)           Inicial         5         10         15         20           0,0080         0,0029         0,0021         0,0018         0,0019           0,0080         0,0030         0,0020         0,0019         0,0020           0,0080         0,0050         0,0040         0,0033         0,0031           0,0080         0,0032         0,0031         0,0033         0,0032	Enxofre no aço (% em massa)           Inicial         5         10         15         20         30           0,0080         0,0029         0,0021         0,0018         0,0019         0,0018           0,0080         0,0030         0,0020         0,0019         0,0020         0,0020           0,0080         0,0050         0,0040         0,0033         0,0031         0,0031           0,0080         0,0032         0,0031         0,0033         0,0032         0,0032	Enxofre no aço (% em massa)         Massa           Inicial         5         10         15         20         30         CaO           0,0080         0,0029         0,0021         0,0018         0,0019         0,0018         7,2           0,0080         0,0030         0,0020         0,0019         0,0020         7,2           0,0080         0,0050         0,0040         0,0033         0,0031         0,0031         7,2           0,0080         0,0032         0,0031         0,0033         0,0032         0,0032         7,2	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

A Figura 88 apresenta uma análise comparativa entre o uso de resíduo de mármore e cal convencional com a adição de fluorita e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 88.** Análise comparativa entre o uso do resíduo de mármore e cal convencional com o uso de fluorita e  $Al_2O_3$ .

Verifica-se que a melhor escória foi a ACAF12, em que houve a adição de CaO e fluorita. Por outro lado, a escória ACAD3, em que foi adicionado Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em substituição à fluorita, mostrou dessulfuração próximo ao encontrado pela mistura com fluorita (ACAF12). Sendo assim, um primeiro indicativo de uma possível substituição da fluorita por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode se considerado. Se o objetivo da dessulfuração for atingir teor de enxofre em torno de 0,0030%, as misturas com resíduo de mármore podem ser uma alternativa para a substituição da cal convencional.

## 5.2.3.4 Análise dos parâmetros termodinâmicos de basicidade ótica, capacidade de sulfeto e partição de enxofre

A Tabela 42 apresenta os valores da basicidade ótica, capacidade de sulfeto e partição de enxofre das misturas dessulfurantes de aço.

**Tabela 42.** Resultados dos cálculos termodinâmicos de basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (Cs) e coeficiente de partição para misturas dessulfurantes de aço.

		Capacidade de Sulfeto (Cs)			Coeficiente de Partição (Ls)			
Escórias	(٨)	Shankar <sup>(34)</sup> [Cs]	Young <sup>(112)</sup> [log Cs]	Taniguchi <sup>(35)</sup> [-log Cs]	Inuoe e Suito <sup>(49)</sup> Log [Ls]	Shankar <sup>(34)</sup> Log [Ls]	Mitsutaka <sup>(44)</sup> Log [Ls]	η(%)
ACAD4	0,82	0,00112	1,0827	2,199	2,071	5,864	2,160	78,7
ACAD3	0,83	0,00122	1,0874	1,959	2,179	6,354	2,209	75,0
ARMD8	0,79	0,00086	0,0047	1,532	1,873	4,445	2,068	70,0
ACAD2	0,84	0,00136	1,0952	1,606	2,337	7,087	2,278	68,7
ACAD5	0,80	0,00100	0,0059	2,522	1,924	5,200	2,091	67,5
ARMD9	0,78	0,00078	0,0042	1,835	1,774	4,034	2,008	66,2
ARMD10	0,78	0,00075	0,0040	1,952	1,735	3,875	1,984	62,5
ARMD7	0,80	0,00092	1,0784	1,267	1,958	4,806	2,118	61,2
ACAD6	0,79	0,00089	0,0050	2,813	1,789	4,603	2,023	58,7
ACAD1	0,86	0,00149	1,1034	1,278	2,482	7,763	2,339	57,5
ACAF12	0,85	0,00289	0,0872	0,953	4,681	18,328	2,573	77,
ARMCF14	0,80	0,00239	0,0674	1,337	3,983	15,134	2,542	68,2
ARMCD13	0,80	0,00241	0,0674	0,907	3,984	15,234	2,534	65,0
ARMF11	0,80	0,00239	0,0674	1,337	3,983	15,134	2,542	60.0

A Figura 89 apresenta a relação entre a eficiência dessulfurante em função da capacidade de sulfeto, basicidade e partição de enxofre das misturas dessulfurantes de aço.



**Figura 89.** Relação entre a capacidade de sulfeto, partição e basicidade ótica em função do rendimento de misturas dessulfurantes de aço.

Da mesma forma que as misturas de ferro fundido, os parâmetros de Cs, Ls e  $\Lambda$  não apresentaram correlação. Os valores de capacidade de sulfeto (Cs) e partição de enxofre (Ls) influenciam o termo termodinâmico (<u>S</u> – <u>S</u><sub>eq</sub>), conforme a mostra a Equação 25.

$$\frac{d\underline{S}}{dt} = K(\underline{S} - \underline{S}_{eq})$$
(Equação 25)

Onde:

$$\begin{split} & \frac{d(\%)\underline{S}}{dt} = \text{taxa de dessulfuração das escórias (%S.min^{-1});} \\ & \text{k} = \text{constante de velocidade (min^{-1}); e} \\ & (\text{S} - \text{S}_{eq}) = \text{Termo termodinâmico.} \end{split}$$

Diante do exposto, quanto maior o valor de Ls e Cs, menor o  $S_{eq}$ , o que aumenta o termo termodinâmico ( $\underline{S}_{inicial} - \underline{S}_{eq}$ ) da equação. Em geral, quanto maiores os valores dos parâmetros termodinâmicos (Cs e Ls), menor o valor do  $S_{eq}$ .

#### 5.2.3.5 Utilização da termodinâmica computacional na análise dos resultados da dessulfuração do aço

Com base na composição química das misturas e aço, foram feitas simulações utilizando o *software* Thermo-Calc para determinar o teor de enxofre de equilíbrio, fases presentes nas misturas iniciais e atividade dos componentes das misturas. Com estes resultados, foi analisada a influência destes parâmetros na eficiência dessulfurante.

Os teores de equilíbrio dos elementos presentes no aço constam na Tabela 43.

Tabela 43. Concentração de equilíbrio dos elementos presentes aço na temperatura de 1600°C.											
Mistura	[%S <sub>eq.</sub> ]	[%O <sub>eq.</sub> ]	[%Si <sub>eq.</sub> ]	[%C <sub>eq.</sub> ]	[%Mn]	[%AI]	η(%)				
ACAD4	1,29E-04	5,56E-05	2,47E-01	2,13E-01	7,70E-01	9,25E-02	78,7				
ACAD3	1,40E-04	5,51E-05	2,47E-01	2,13E-01	7,70E-01	9,13E-02	75,0				
ARMD8	1,53E-04	5,43E-05	2,61E-01	2,13E-01	7,70E-01	7,49E-02	70,0				
ACAD2	1,58E-04	5,48E-05	2,48E-01	2,13E-01	7,70E-01	9,05E-02	68,7				
ACAD5	1,18E-04	5,56E-05	2,47E-01	2,13E-01	7,70E-01	9,25E-02	67,5				
ARMD9	1,75E-04	5,91E-05	8,25E-01	2,13E-01	7,70E-01	7,64E-02	66,2				
ARMD10	2,18E-04	6,48E-05	2,60E-01	2,13E-01	7,69E-01	7,68E-02	62,5				
ARMD7	1,67E-04	5,42E-05	2,63E-01	2,13E-01	7,70E-01	7,36E-02	61,2				
ACAD6	1,84E-04	6,94E-05	2,45E-01	2,13E-01	7,70E-01	9,49E-02	58,7				
ACAD1	1,79E-04	5,45E-05	2,49E-01	2,13E-01	7,70E-01	8,95E-02	57,5				
ACAF12	1,07E-04	5,14E-05	2,55E-01	2,13E-01	7,70E-01	8,39E-02	77,5				
ARMCF14	1,07E-04	5,14E-05	2,55E-01	2,13E-01	7,70E-01	8,39E-02	68,2				
ARMCD13	1,30E-04	4,86E-05	2,61E-01	2,13E-01	7,70E-01	7,49E-02	65,0				
ARMF11	1,30E-04	4,86E-05	2,61E-01	2,13E-01	7,70E-01	7,49E-02	60,0				

Observa-se que tanto para as misturas produzidas com cal convencional quanto para as misturas produzidas com resíduo de mármore, os teores de enxofre estão dentro da mesma ordem de grandeza. Diante disso, as misturas com cal convencional e com resíduo de mármore possuem o mesmo potencial

Sendo assim, foi realizado o cálculo das fases para as misturas iniciais visando encontrar os parâmetros termodinâmicos (aCaO) e cinéticos (viscosidade, (%) de líquido e de sólido). Os resultados podem ser visualizados na Figura 90.

termodinâmico para remover o enxofre.





**Figura 90.** Curvas de equilíbrio das misturas iniciais a diferentes temperaturas para as escórias dessulfurantes de aço.
Verifica-se que com o aumento da temperatura, as fases sólidas presentes nas misturas passam para a fase líquida, aumentando sua fração (curva 1: escória líquida). A porcentagem de fase líquida das misturas com cal convencional está compreendida entre 60 e 100% na temperatura de 1600°C. Observa-se que a fase formada de aluminato de cálcio (Ca<sub>3</sub>O<sub>3</sub>\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possui ponto de fusão de aproximadamente 1450°C.

Observa-se também, que as misturas ARMD e ARMF, que contém resíduo de mármore na composição, mantiveram MgO sólido, o que auxilia na proteção do refratário do reator. Ressalta-se ainda, que a mistura ACAD6 teve 100% de fase líquida à 1600°C devido ao maior teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição (36,99%). As concentrações das demais fases formadas, obtidas através das curvas de equilíbrio mostradas na Figura 90, foram inseridas na Tabela 44 e serão abordadas no próximo item.

## 5.2.3.6 Efeito da fração da fase líquida e sólida na dessulfuração

As misturas dessulfurantes de aço foram submetidas ao processo de cálculo de fases em equilíbrio na temperatura de 1600°C. Com isso, foi possível conhecer a fração de fase líquida e sólida das misturas. Os resultados para as diferentes escórias estão apresentados na Tabela 44.

Tabela 44. Cálculos das fases presentes nas misturas dessulfurantes de aço.							
Misturas	Fase líquida (%)	Fase Sólida (%) —	Fases formadas na fase sólida		η(%)		
			%CaO	%MgO			
ACAD4	83,22	16,78	16,55	0,23	78,7		
ACAD3	76,28	23,72	22,97	0,75	75,0		
ARMD8	79,53	20,48	6,69	13,79	70,0		
ACAD2	66,63	33,37	31,90	1,47	68,7		
ACAD5	92,52	7,48	7,48	0,00	67,5		
ARMD9	87,37	12,63	0,21	12,42	66,2		
ARMD10	88,29	11,72	0,00	11,72	62,5		
ARMD7	72,94	27,06	12,1	14,95	61,2		
ACAD6	100,00	0,00	0,00	0,00	58,7		
ACAD1	58,03	41,97	39,84	2,12	57,5		
ACAF12	96,99	3,01	3,01	0,00	77,5		
ARMCF14	77,73	22,27	8,40	22,27	68,2		
ARMCD13	72,94	27,06	12,1	14,95	65,0		
ARMF11	77,73	22,27	8,40	22,27	60,0		

As misturas produzidas com resíduo de mármore mantiveram concentração de fase líquida similar, quando comparadas com as misturas produzidas com cal convencional. Este comportamento pode ser observado na Figura 91.



**Figura 91.** Influência da porcentagem  $Al_2O_3$  e SiO<sub>2</sub> na fração de fase líquida das escórias com resíduo e cal convencional.

Observa-se que as escórias produzidas com resíduo de mármore possuem maior fração de fase líquida do que as produzidas com a cal convencional. Isto se deve à presença de SiO<sub>2</sub> no resíduo de mármore, que favoreceu a formação de compostos líquidos na temperatura de 1600°C. A adição de sílica e alumina com a consequente redução do CaO, faz com que, a composição da mistura se afaste do campo do CaO no Ternário, ou seja, diminua a temperatura de fusão da mistura e consequentemente aumente a quantidade de líquido.

O efeito da fase líquida na dessulfuração das misturas pode ser visualizado na Figura 92.



**Figura 92.** Relação entre a fração de fase líquida em função da eficiência dessulfurante das misturas formuladas com cal convencional (A) e com resíduo de mármore (B).

Na região identificada por 1, em ambos os casos, pode-se observar que o aumento da porcentagem de fase líquida, contribuiu para aumentar da eficiência dessulfurante. Por outro lado, na região 2, a porcentagem de fase líquida ainda permanece crescente, no entanto, é observada a diminuição da eficiência dessulfurante.

Misturas com teor de fase líquida superior a 85% com a cal convencional e superior a 82% com o resíduo de mármore, não se mostraram eficazes na remoção do enxofre do aço.

A Figura 93 apresenta a relação entre a porcentagem de CaO na composição inicial das escórias e a (%) de CaO sólido obtida pelo Thermo-Calc.



**Figura 93.** Relação entre a (%) de CaO na composição inicial e (%) de CaO sólido calculado pelo Thermo-Calc em função da eficiência dessulfurante das escórias (A) e (B) cal convencional e (C) e (D) resíduo de mármore.

Os resultados mostraram que para as misturas produzidas com cal convencional, o aumento da concentração de CaO na composição inicial é eficaz até teores próximos de 64%. Quando considerada a fase sólida de CaO, o valor encontrado foi de 17% de CaO<sub>(s)</sub>. Para maiores concentrações de CaO<sub>(s)</sub>, ocorreu o decréscimo da dessulfuração. Considerando a mesma análise para as escórias com resíduo de mármore, a porcentagem de CaO está em torno de 51% e CaO<sub>(s)</sub> próximo de 5%.

Neste caso, mesmo que fração de CaO sólido prejudique a cinética do processo, pode-se inferir que o processo de dessulfuração no aço foi por escória mista (escória de topo e fase sólida). Como o processo de agitação foi por um rotor, tudo indica que a dessulfuração ocorreu pela fase líquida e pelo CaO<sub>(s)</sub> das misturas.

Com o intuíto de comprovar se a atividade do CaO no final do processo permanece igual a 1, realizou-se um balanço de massa para obter a composição das escórias finais. Em seguida, com a composição encontrada no balanço de massa, foi calculada as fases presentes nas escórias finais pelo Thermo-Calc. Na Tabela 45 constam os resultados.

Identificação das	(%) fase	Fase sólida(%)		Atividade	Atividade	(= ()
escórias	líquida	CaO	MgO	Final do CaO	inicial de CaO	η(%)
ACAD4	84,71	15,08	0,21	1,0	1,0	78,75
ACAD3	77,33	21,93	0,74	1,0	1,0	75,00
ARMD8	80,62	5,65	13,73	1,0	1,0	70,00
ACAD2	67,96	30,6	1,44	1,0	1,0	68,75
ACAD5	90,64	9,36	0	1,0	1,0	67,50
ARMD9	87,68	0	12,32	0,96	1,0	66,25
ARMD10	88,42	0	11,58	0,85	0,89	62,50
ARMD7	73,78	11,31	14,91	1,0	1,0	61,25
ACAD6	100	0	0	0,91	0,93	58,75
ACAD1	59,05	38,84	2,11	1,0	1,0	57,50
ACAF12	86,82	4,98	8,20	1,0	1,0	77,5
ARMCF14	78,85	7,36	13,79	1,0	1,0	68,2
ARMCD13	74,18	10,93	14,89	1,0	1,0	65,0
ARMF11	78,91	7,3	13,79	1,0	1,0	60,0

Tabela 45. Concentração de fase líquida e sólida das escórias finais e atividade final e inicial do CaO.

Com os dados gerados na Tabela 45, foram construídas as curvas de concentração de CaO sólido final em função do rendimento e atividade do CaO. Foram utilizadas as atividade finais de CaO, visto que, pode ter variado com o decorrer dos experimentos. Os resultados podem ser vistos na Figura 94 e na Figura 95.



**Figura 94.** Relação entre a concentração de CaO sólido em função da eficiência dessulfurante e da atividade do CaO nas escórias finais produzidas com cal convencional (ACAD1 – ACAD6).



**Figura 95.** Relação entre a concentração de CaO sólido em função da eficiência dessulfurante e da atividade do CaO nas escórias finais produzidas com resíduo de mármore (ARMD7 – ARMD10).

A região 1, corresponde a região de escórias que possuem atividade de CaO menor ou igual a 1, mas não possuem quantidade de CaO sólido suficiente para manter a fase líquida sempre saturada em CaO durante os experimentos.

A região 2, representa as escórias que possuem atividade do CaO igual a 1 e fase sólida de CaO em excesso. Os resultados mostraram que, a medida que o valor de CaO sólido aumenta, a remoção do enxofre diminui, visto que, o transporte do enxofre na escória começa a ser prejudicado com o aumento da fase sólida de CaO.

Estes resultados mostraram a necessidade de se manter uma fase sólida de CaO e atividade de CaO igual a 1. No processo de dessulfuração por escória de topo, quanto maior a fração de líquidos, maior a eficiência dessulfurante<sup>(51)</sup>, o mesmo foi observado para os ensaios com ferro fundido. Os resultados de dessulfuração de aço mostraram que tanto a fase líquida, quanto o CaO sólido influenciam positivamente até o limite de saturação de sólido, valor este próximo a 17%, sugerindo um controle misto.

5.2.3.7 Efeito da viscosidade na dessulfuração de aço

A Figura 96 apresenta os resultados da basicidade quartenária das misturas em função da viscosidade efetiva e da porcentagem de fase líquida das escórias produzidas com resíduo de mármore e cal convencional.



**Figura 96**. Influência da basicidade sobre a fase líquida e viscosidade efetiva das misturas produzidas com resíduo de mármore (ARMD7 - ARMD10) e cal convencional (ACAF1 - ACAF6).

Os resultados mostram que aumento do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> na composição das escórias, ou seja, a diminuição da basicidade, acarreta no aumento da fração de fase líquida. Concomitante ao aumento da fase líquida, ocorre a diminuição da viscosidade efetiva das escórias. Com isso, o uso do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do SiO<sub>2</sub> pode melhorar as condições cinéticas<sup>(113)</sup>.

A Figura 97 apresenta o comportamento entre a variação do CaO sólido inicial das misturas em função da eficiência e da viscosidade.



**Figura 97.** Viscosidade e eficiência das escórias com cal convencional em função da fase sólida de CaO presente.

Nota-se que a variação da fase sólida de CaO até cerca de 17%, promoveu um aumento da viscosidade de 0,7 até 1,5 (poise). Acima disto, a fase sólida de CaO tem uma influência muito mais acentuada, elevando a viscosidade para aproximadamente 4 poise com 40% de CaO sólido. Este aumento da viscosidade prejudica a dessulfuraçao. Putan *et al*<sup>(114)</sup> afirmaram que em escórias a base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o aumento da viscosidade de 1,5 para 4,5 (poise), conduz para uma redução de 30% na interação do aço com a escória. A Figura 98 apresenta comportamento entre a variação do CaO sólido inicial das misturas com resíduo de mármore em função da viscosidade e eficiência.



Figura 98. Viscosidade e eficiência das escórias com resíduo de mármore em função da fase sólida de CaO presente.

Verifica-se que nas misturas com resíduo de mármore, a viscosidade foi superior a encontrada nas misturas com o uso de cal convencional. Isto se deve a presença de MgO<sub>(s)</sub> na composição do resíduo, o que contribui para o aumento da viscosidade.

5.2.3.8 Cálculo da constante de velocidade (k) para escórias dessulfurantes de aço.

Na Tabela 46 constam os valores calculados das constantes de velocidade (k) das escórias de aço.

						3
Misturas	k(5min)	k(10min)	k(15min)	k(20min)	k(30min)	K(médio)
ACAD4	2,93E-03	2,58E-03	1,66E-03	1,29E-03	8,95E-04	1,871E-03
ACAD3	3,37E-03	2,40E-03	1,66E-03	1,20E-03	8,01E-04	1,887E-03
ARMD8	2,74E-03	2,01E-03	1,29E-03	1,01E-03	6,95E-04	1,550E-03
ACAD2	3,16E-03	2,01E-03	1,30E-03	1,04E-03	6,71E-04	1,636E-03
ACAD5	1,81E-03	1,68E-03	1,28E-03	9,30E-04	6,42E-04	1,268E-03
ARMD9	3,64E-03	1,58E-03	1,13E-03	8,49E-04	6,28E-04	1,567E-03
ARMD10	3,20E-03	1,66E-03	1,03E-03	8,28E-04	5,71E-04	1,456E-03
ARMD7	1,61E-03	1,19E-03	1,02E-03	8,19E-04	5,46E-04	1,037E-03
ACAD6	1,68E-03	1,59E-03	1,10E-03	7,94E-04	5,11E-04	1,134E-03
ACAD1	2,96E-03	1,43E-03	9,19E-04	6,89E-04	4,93E-04	1,297E-03
ACAF12	3,46E-03	2,29E-03	1,71E-03	1,24E-03	8,55E-04	1,912E-03
ARMCF14	3,84E-03	1,86E-03	1,28E-03	1,11E-03	6,63E-04	1,749E-03
ARMCD13	1,15E-03	1,68E-03	1,20E-03	8,41E-04	6,01E-04	1,095E-03
ARMF11	3,14E-03	1,62E-03	1,01E-03	7,84E-04	5,23E-04	1,416E-03

Tabela 46. Valores da constante de velocidade para as escórias de dessulfurantes de aço.

A relação entre a constante de velocidade (k) em função da eficiência da dessulfuração, obtida através dos dados constantes na Tabela 46, pode ser visualizada na Figura 99.



Figura 99. Relação entre a constante de velocidade em função da eficiência das escórias dessulfurantes de aço.

Verifica-se que com o aumento da constante de velocidade, há também um aumento na eficiência de dessulfuração. Além disso, nas escórias contendo resíduo de mármore, os valores da constante de velocidade (k) foram menores, comparadas com as escórias contendo a cal convencional. Os menores valores da constante de velocidade (k) nas escórias com o resíduo se deve decomposição dos carbonatos (CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>) e a presença de MgO sólido.

## 6 **CONCLUSÕES**

As conclusões foram agrupadas para melhor assimilação dos resultados e são apresentadas nos itens a seguir:

Sobre a caracterização dos materiais, pode-se concluir que:

1- O resíduo de mármore é composto principalmente por carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Na análise termogravimétrica, verificou-se que a perda de massa com a decomposição dos carbonatos foi de aproximadamente 43,81%. Sobre a análise granulométrica, constatou-se que o resíduo apresentou 90% das partículas com diâmetro abaixo de 100 µm e área superficial de 0,24 m<sup>2</sup>/g. Por fim, na análise de microscópica eletrônica de varredura, foi observada uma morfologia predominantemente rugosa com linhas de clivagem.

2- A cal convencional apresentou em sua composição 92,9% de CaO. Sobre a análise granulométrica, verificou-se que aproximadamente 100% das partículas do CaO possuem diâmetro menor que 100 μm e área superficial e 1,52 m²/g.

3- A sodalita apresentou a sílica (51,7%) como principal óxido na sua composição química. Em seguida, o  $AI_2O_3$  com 21,87% e o  $Na_2O$  com 12,6%. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que o material possui partículas angulosas e irregulares.

Para a dessulfuração de ferro-gusa, pode-se concluir que:

4- As misturas com adição de fluorita (CAF5 e CAF10) obtiveram melhores resultados de dessulfuração, quando comparadas com as misturas com adição de sodalita (CAS5 e CAS10). Para as misturas formuladas com resíduo de mármore, também foi observado este comportamento.

5- As misturas com a adição de sodalita, quando comparadas com as misturas com adição de fluorita, apresentaram maiores teores dos compostos sólidos  $(3CaO.SiO_2 \ e \ 3CaO.Al_2O_3)$ , que prejudicaram o processo de dessulfuração do ferro-gusa. Neste caso, a presença dos compostos foi mais acentuada, uma vez que, a sodalita possui SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição.

6- Verificou-se que a fase sólida de CaO é responsável por promover a remoção do enxofre do ferro-gusa. A fase líquida possui papel secundário na dessulfuração do ferro-gusa, tendo a função de dissolver os compostos sólidos (3CaO.SiO<sub>2</sub>, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaS).

7- A metodologia de análise para prever o teor de enxofre mostrou que a melhor mistura dessulfurante será a que apresentar menor concentração dos compostos sólidos (3CaO.SiO<sub>2</sub>, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os maiores teores de CaO<sub>SD</sub> ou CaO<sub>TD</sub>.

Para a dessulfuração do ferro fundido, pode-se concluir que:

8. As misturas com resíduo de mármore que obtiveram a melhor eficiência dessulfurante foram; CIRMF12 e CIRM8 (87,25% e 87,03%). Para a cal convencional as melhores misturas dessulfurantes foram; CICAF11 e CICA3 (90,10% e 89,81%). A análise termodinâmica computacional efetuada com o auxílio do Thermo-Calc mostrou menores teores de enxofre de equilíbrio para as misturas; CICAF11, CIRM12, CICA5 e CIRM10.

 A concentração de MgO nas escórias com resíduo de mármore, interferiu negativamente na eficiência dessulfurante, diminuindo a fração de fase líquida e a eficiência.

10. O aumento da fase líquida favoreceu o transporte de massa do enxofre na escória e na interface metal/escória, aumentando a eficiência dessulfurante das misturas. Além disso, o aumento da fase líquida aumentou a constante de velocidade (k).

11. O aumento do diâmetro de partículas do CaO favoreceu o processo de dessulfuração. Foi observado que o diâmetro das partículas de CaO entre 20 e 100µm, aglomeravam (sinterizavam) após a adição das misturas no metal, prejudicando a dessulfuração.

Para a dessulfuração do aço, pode-se concluir que:

12. As misturas à base de cal convencional obtiveram melhores resultados dessulfurantes em relação às misturas com resíduo de mármore. O menor teor de enxofre (0,0017%) foi obtido pela a mistura identificada por ACAD4. Já para as misturas com resíduo de mármore, a melhor mistura obteve teor de enxofre de 0,0024% (ARMD8).

13. Observou-se que praticamente toda a dessulfuração ocorre nos primeiros 10 minutos de experimento, que é condizente ao tempo de tratamento em reatores industriais.

14. Verificou-se que a diminuição da temperatura proporcionada pelas reações endotérmicas durante a decomposição dos carbonatos interferiu negativamente na eficiência das misturas dessulfurantes com resíduo de mármore.

15. O aumento da concentração de CaO na composição inicial, das misturas com cal convencional, é eficaz até teores próximos de 64%. Considerando a fase sólida de CaO, o valor encontrado foi de 17% de CaO sólido. Considerando a mesma análise para as escórias com resíduo de mármore, a porcentagem de CaO foi de aproximadamente 51% e CaO sólido próximo de 5%.

16. A variação da fase sólida de CaO até cerca de 17% promoveu um aumento da viscosidade de 0,7 até 1,5 (poise). Acima disto, a fase sólida de CaO tem uma influência muito mais acentuada, elevando a viscosidade para aproximadamente 4 (poise) com 40% de CaO sólido.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1 INSTITUTO AÇO BRASIL (2012). Dados de mercado 2012. Disponível em: <u>http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp</u>, acesso em: 29 de janeiro de 2014.

2 SUSAKI, K. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico brasileiro, Disponível em: http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/ 2 SUSAKI, K. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico brasileiro, Disponível em: http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/ acesso em: 20/07/2013.

3 WORLD STEEL ASSOCIATION (2014). Steel Statistical Yearbook 2014. Bruxelas: WORLD STEEL ASSOCIATION. Disponível em: <u>http://www.worldsteel.org/media-</u> <u>centre/press-releases/2015/January-2015-crude-steel-production-for-the-65-</u> <u>countries-reporting-to-worldsteel.html</u>, acesso em: 20 de janeiro de 2015.

4 HOLAPPA, L.E.K. Ladle injection metallurgy, **International Metals Reviews**, v. 27, n. 2, p. 53-76. 1982.

5 OETERS, F. Metallurgy of steelmaking. 2° ed. Berlin: Editora Druckzentrum Sutter + Partner, Essen. 1994. 512 p.

6 YUGOV, P.I.; ROMBERG, A. L.; YANG, D.H. Improving the quality of pig iron and steel. **Metallurgist**, v. 42, p. 81-89, 1998.

7 ROSKILL, Various, "Magnesium Metal: Global Industry Markets & Outlook," London, 2013.

8 LINDSTROM, D.; NORTIER, P.; SICHEN, D. Functions of Mg and Mg-CaO mixtures in hot metal desulfurization. **Steel Research International**, v. 85, p. 76-88, 2013.

9 SHIMIZU, K.; SUZUKI, T.; JIMBO, I.; CRAMB, A.W. An Investigation on the Vaporization of Fluorides from Slag Melts. **Ironmaking Conference Proceedings**, v. 55, p. 727–733, 1996.

10 MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2009. Fluorspar, U.S. Geological Survey, Washington, p.58- 59, january 2009.

11 GHOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 307p.

12 TURKDOGAN, E. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of Materials, 1996. Cap 9, p. 275-285. 331p.

13 KIRMSE, O. J. Estudo do comportamento metalúrgico do "reator kambara" através de modelagem física. 2006. 119p. Dissertação (Mestrado) -REDEMAT-Universidade Federal de Ouro Preto, 2006, p. 34, 56, 78, 85.

14 LEMOS, L. R.; SILVA, C. A.; SILVA, I. A.; MANSUR, F. V., KIRMSE, O. J. Aumento da eficiência de dessulfuração do gusa líquido em um reator kanbara. **Tecnologia Metalurgia Materiais e Mineração**, n. 1, v. 8, p. 31-36, 2011.

15 FINCHAM, C. J. B.; RICHARDSON, F. D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. **Proceedings of the Royal Society A**, London, v. 223, p. 40-62, 1954.

16 VISSER, H.; BOOM, R. Advanced process modelling of hot metal desulphurisation by injection of Mg and CaO. **ISIJ International**, n. 12, v. 46, p. 1771-1777, 2006.

17 BRAHMA DEO, ROB BOOM. Fundamentos os steelmaking metallurgy. cap. 6. 189-205 p. Hertfordshire (UK): Prentice Hall International, 1993.

18 NITA, P. S.; BUTNARIU, I.; CONSTANTIN, N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **Revista de Metalurgia**, v. 46, n. 1, p. 5-14, 2010.

19 VIANA, J. F.;COSTA, S. L. S; PRENAZZI, A.; LEE, D.; Hot metal desulfurization by CaO-Mg Co-Injection in usiminas steel shop 02. In: STEELMAKING

CONFERENCE IRON AND STEEL SOCIETY, 1999, Chicago, **Proceedings**, v. 82, p. 21-24.

20 SHEVCHENKO, A. F.; VERGUN, A. S.; BULAKHTIN, A. S.; SHEVCHENKO, S. A.; KISLYAKOV, V. G. Improving the ladle desulfurization of hot metal in low sulfur steel production. **Journal: Steel in Translation**, n. 12, v. 41, 2011.

21 DYUDKIN, D. A.; GRINBERG, S. E.; MARINTSEV, S. N. Mechanism of the desulfurization of pig iron by granulated magnesium. **Metallurgist**, v. 45, n.3, p. 150-155, 2001.

22 KUMAR, R. V.; LIU, J. Research for using iron & steelmaking zinc laden dust to desulphurize hot metal. **Steel Research International**, n. 10, v. 81, p. 847-851, 2010.

23 LINDSTRÖM, D.; NORTIER, P.; GLASER, B.; SICHEN, D. Study on the possibility of using ZnO for hot metal desulfurization. **Steel research international**, 2013, v. 84, n. 5, p. 419-425, 2012.

24 LINDSTRÖM, D.; SICHEN, D. Study on desulfurization abilities of some commonly used desulfurization agents. **Steel research international**, v.86, p.73-83, 2015.

25 SILVA, Y, I A. **Estudo Físico-Químico da Dessulfuração do Gusa**. Dissertação (Mestrado). 1976, 116p. Universidade Federal de Minas Gerais, 1976, p.27-38.

26 TAKANO, C. Termodinâmica de cinética no processo de dessulfuração de ferro e Aço. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE DESSULFURAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES DA ABM. 1997, Volta Redonda, **Anais...** ABM, p. 1-18.

27 DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, p. 373-373, 1976.

28 DUFFY, J. A. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n. 16, v. 57, p. 3961-3970, 1993.

29 DUFFY, J. A. Optical basicity of sulfide systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, n. 16, v. 88, p. 2397-3970, 1992. 30 MARTINS, J. A. **Fabricação de Escória Sintética em Fornos de Indução para uso em Aciarias**. 2003, 109p. Dissertação (Mestrado) - REDEMAT- Universidade Federal de Ouro Preto, 2003, p. 34, 39, 75.

31 GHOSH, D.; KRISHNAMURTHY, V. A.; SANKARANARAYANAN, S. R. Application of Optical Basicity to Viscosity of High Alumina Blast Furnace Slags, **Journal of Mining and Metallurgy**, n. 1, v. 46, p. 41-49, 2010.

32 SOSINSKY, D. J.; SOMMERVILLE, I. D. The Composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17B, p. 331-337, 1986.

33 YOUNG, R. W.; DUFFY, J. A.; HASSALL, G. J.; XU, Z. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulfur Slag-Metal partitions. **Ironmaking Steelmaking**, n. 3, v. 19, p. 201-207, 1992.

34 SHANKAR, A. Sulphur partition between hot metal and high alumina blast furnace slag. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 5, v. 33, p. 413-418, 2006.

35 TANIGUSHI, Y.; SANO, N.; SEETHARAMAN, S. Sulphide capacities of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SIO<sub>2</sub>-MgO-MnO slags in the temperature range 1673-1773 K. **ISIJ International**, n. 2, v. 49, p. 156-163, 2009.

36 NZOTTA M. M.; SICHEN, D.; SEETHARAMAN, S. Sulfide capacities in some multi component slag systems. **ISIJ international**, n. 38, v. 11, p. 1170-1179, 1998.

37 NZOTTA, M. M.; DU, S. C.; SEETHARAMAN, S. Sulphide capacities of "FeO"-SiO<sub>2</sub>, CaO-"FeO", and "FeO"-MnO slags. **ISIJ International**, n.7, v. 39, p. 657-661, 1999.

38 SOSINSKY, D. J.; SOMMERVILLE, I. D. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17B, p. 331-337, 1986.

39 WANG, L.; HAYASHI, M.; CHOU, K.; SEETHARAMAN, S. An Insight into Slag Structure from Sulphide Capacities. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 43B, p. 23-34, 2012.

40 NITA, P. S. Analisys and Definition of Sulphide Capacity. **Metalurgia**, v. 43, p. 16-21, 1991.

41 SHI, C.; YANG, X.; JIAO, J.; LI, C.; GUO, H. A Sulphide Capacity Prediction Model of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ironmaking slags based on the ion and molecule coexistence theory. **ISIJ International**, n. 10, v. 50, p. 1362-1372, 2010.

42 ANDERSOON T, JONSSON G, HALBERG M. Optimization of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 4, v. 27, p. 286-293, 2000.

43 INOUE, R.; SUITO, H. Sulfur partitions between carbon-saturated melt and  $Na_2O-SiO_2$  Slags. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v. 22, p. 514-523, 1982.

44 MITSUTAKA, H.; KITAGAWA, S.; BAN-YA, S. Sulphide Capacities Slags of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **ISIJ International**, n.1, v. 33, p. 36-42, 1993.

45 MAGALHÃES, H. L. G. **Melhoria da limpidez do aço SAE 1045 desoxidado ao alumínio com aplicação na indústria automobilística, utilizando termodinâmica computacional**. 2010. 117p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT- Universidade Federal de Ouro Preto, 2010, p. 35-40.

46 TURKDOGAN, E.T. Physical chemistry of high temperature technology: Physical Chemistry of Ironmaking and Steelmaking, cap. 9. 342-394p. New York: Editora Academic Press. 1980.

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

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

49 SUITO, H.; INOUE, H. INOUE, R. Aluminium-oxygen equilibrium liquid iron between CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts and liquid iron. **ISIJ International**. v. 31, n. 12, p. 1381-1388, 1991.

50 FRUEHAN, R. J. Activities in Liquid Fe-Al-O and Fe-Ti-O Alloys. **Metallurgical Transactions**, n. 12, v. 1, p. 3403-3410, 1970.

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

52 RIBEIRO, D. B.; THEODORO, J. C. A influência da escória de topo na dessulfuração do gusa líquido. In: XXVII SEMINÁRIO SOBRE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS AÇOS, 1996, Belo Horizonate, **Anais...** ABM, p. 299-310.

53 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF<sub>2</sub> desulfurization of carbon-saturated iron. **Metallurgical Transactions B**. v. 19B, p. 261-268, 1988.

54 MITSUO, T.; SHOJI, T.; HATTA, Y.; ONO, H.; MORI, H.; KAI, T. Improvement of desulfurization by addition of aluminum to hot metal in the lime injection process. **Transactions of the Japan Institute of Metals**. n. 12, v. 23, p. 768-779, 1982.

55 LINDSTROM, D.; SICHEN, DU. Kinetic Study on Desulfurization of Hot Metal Using CaO and CaC<sub>2</sub>, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.46, p. 83-92, 2014.

56 KAWAI, Y.; MORI, K.; SANNOMIYA, Y.; Rate of desulfurization of pig iron by solid lime. **Tetsu-to-Hagane**, n. 1, v. 61, p. 29-35, 1975.

57 TANAKA, T.; OGISO, Y.; UEDA, M.; LEE, J. Trial on the application of capillary phenomenon of solid CaO to desulfurization of liquid Fe. **ISIJ International**, n. 8, v. 50, p 1071-1077, 2010.

58 TAKAHASHI, K.; UTAGAWA, K.; SHIBATA, H.; KITAMURA, S.; KIKUCHI, N.; KISHIMOTO, Y. Influence of solid CaO and liquid slag on hot metal desulfurization. **ISIJ International**, n. 1, v. 52, p. 10-17, 2012.

59 CAMPOS, V.F. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. Belo Horizonte: UFMG, 1985.

60 ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. 2° ed. Singapura: McGraw-Hill, 1983. Cap 13, p. 345-374.

61 SHAHBAZIAN, F.; SICHEN, D.; SEETHARAMAN, S. The effect of addition of  $Al_2O_3$  on the viscosity of CaO-"FeO"-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slags. **ISIJ International**, n. 2, v. 42, p. 155-162, 2002.

62 MACHIN, J. S.; YEE, T. B. Viscosity studies of system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: II, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 31, p. 200-204, 1948.

63 MACHIN, J. S.; YEE, T. B.; HANNA, D. L. Viscosity studies of system CaO-MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>: III, 35, 45, and 50% SiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 35, p. 322–325, 1952.

64 MACHIN, J. S.; YEE, T. B. Viscosity studies of system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: IV, 60 and 65% SiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. *37, p.* 177-186, 1954.

65 ROMASHIN, V. M. Y.; AMFITEATROV, V. A. Viscosity of CaO based slags with variable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and MgO contents. **Steel in USSR**, v. 7, p. 617-618, 1977.

66 MILLS, K. C.; SRIDHAR, S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 26, n. 4, p. 262-268, 1999.

67 SHANKAR, A.; GÖRNERUP, M.; Experimental investigation of the viscosities in CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 38, n. 6, p. 911-915, 2007.

68 SONG, M.; SHU Q.; SICHEN, D. Viscosities of the quaternary  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> slags. **Steel Research International**, v. 82, n. 3, p. 260-268, 2011.

69 GAYE, H.; LEHMANN, J.; Modelling and prediction of reactions involving metals, slags and fluxes, In: VII INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS. 2004, South African Institute of Mining and Mettalurgy, **Proceedings**, 2004, p. 619-623.

70 ANDERSSON, M.; HALLBERG, M.; JONSSON, L.; JONSSON, P. Slag-metal reactions during ladle treatment with focus on desulphurization. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 3, v. 29, p 224-232, 2002.

71 HAYAKAWA, H.; HASEGAWA, M.; OHNUKI, K. SAWAI, T.; IWASE, M. Sulphide capacities of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slags. **Steel Research International**, n. 1, v. 77, p. 14-20, 2006.

72 TURKDOGAN E. T. Physicochemical properties of molten slags and glasses, Metals Society London. 1983.

73 CARLSSON, G.; BRAMMING, M.; WHEELER, C. Top slag and gas purging – A low-budget method for desulfurizing steel in the ladle. In: ISS STEELMAKING CONFERENCE, 1986, Washington, **Proceedings**, 1986, p. 456-461.

74 MATSUZAWA, A.; HARADA, H. Effect of Flux Composition on Desulfurization Reaction Rate of Molten Steel. In: AISTech Conference, 2013, Pittsburgh, **Proceedings**, 2013, p. 333-340.

75 ENDO, K.; KANEKO, T.; HARADA, S.; SUZUKI, H. Examination of optimum flux composition on desulfurization of molten steel, **Tetsu-to-Hagane**, v.71, n. 4, p.S284, 1985.

76 TAKEUCHI, E.; KISHIMOTO, M.; MORI K.; KAWAI, Y. Rate of Desulfurization of Liquid Iron by CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag and Interfacial Phenomena", **Tetsu-to-Hagane**, n. 12, v. 64, p.1704-1713, 1978.

77 TRIBE, T. S.; KINGSTON, P. W.; MACDONALD, J. B.; CALEY, W. F. Reduction of fluorspar consumption in secondary steelmaking. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 2, v. 21, p. 145-149, 1994.

78 MACLEAN, J. R.; KINGSTON, P. K.; MACDONALD, J. B.; CALEY, W. F. Potential role of feldspar/feldspathoid minerals in secondary steelmaking. **Ironmaking and Steelmaking**, n. 5, v. 24, p. 406-411, 1997.

79 VOLKMANN, A. Utilização da sodalita-nefelínica em substituição a fluorita na aciaria da Usiminas. IN: 33º SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 2002, Santos, **Anais...** São Paulo, ABM, p. 187-195.

80 SILVA, M. A. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. 2012. 98p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2012, p. 39-38.

81 SINGH, B. N.; RAVAT, Y. F.; CHATTERJEE, A.; CHAKRAVARTY, P. K. Use of Ilmenite sand as a substitute for fluorspar in Open-Hearth steelmaking. **Ironmaking Steelmaking**, n. 3, v. 4, p. 170-175, 1977.

82 POGGI, D.; LEE, H.Y. Massive Ilmenite as a slag thinner in steelmaking. **Canadian Metallurgical Quarterly**, n. 3, v. 13, p. 529-533, 1974.

83 AMINI, S. H.; OSTROVSKI, O.; BRUNGS, M. P. A study of dissolution of dense lime in molten slags under static conditions. In: VII INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS, 2004, Johannesburg, **Proceedings**, Africa do Sul, 2004, p.595-600.

84 DONG, K.; WU, L.; LIU, W.; ZHU, R. Desulfurization of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> slag system. **ISIJ International**, n. 10, v. 54, p. 2248-2254, 2014.

85 SOMMERVILLE, I. D.; BELL, H. B. The behaviour of titania in metallurgical slags. **Canadian Metallurgical Quarterly**, n. 2, v. 21, p. 145–155, 1982.

86 SANO, N. LU, W. RIBOUD, P. V. MAEDA, M. "Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy", Academic Press, London, p. 5 - 117, 1997.

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

88 CHOI, J.; KIM, D.; LEE, H. Reaction kinetics of desulfurization of molten pig iron using CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O slag systems. **ISIJ International**, n. 3, v. 41, p. 216-224, 2001.

89 SESHADRI, V.; DA SILVA, C. A.; DA SILVA, I. A.; KRUGER, P. A Kinetic model applied to the molten pig iron desulfurization by injection of lime-based power. **ISIJ International**, n. 1, v. 37, p. 21-30, 1997.

90 MUHMOOD, L.; VISWANATHAN, N.; SEETHARAMAN, S. Evaluating the chemical diffusion coefficient of sulfur in slag by metal analysis: Model concept and experiments. **Metallurgical Materials Transactions B**, v. 42, p. 274-279, 2011.

91 YAN, P.; GUO, X.; HUANG, S.; DYCK, J. V.; GUO, M.; BLANPAIN, B. Desulphurisation of stainless steel by using CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based slags during secondary metallurgy. **ISIJ International**, n. 3, v. 53, p. 459-467, 2013.

92 CHUSHAO, X.; XIN, T. The kinetics of desulfurization of hot metal by CaO-CaF<sub>2</sub> based fluxes. **ISIJ International**, n. 10, v. 32, p. 1081-1083, 1992.

93 AGUIAR, F. N. **Utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro-gusa**. 2011. 104 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, 2011, p. 19, 33, 44.

94 BIELEFELD, W. V. **Tratamento de inclusões não-metálicas com cálcio nos aços SAE 1141 e SAE 8620**, 2009. 168 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009, p. 55.

95 OERTEL, L. C.; SILVA, A. C.; Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. **Calphad**, v. 23, p. 379 - 391, 1999. 96 MORAES, C. A. M.; BORDIN, F.; ZETTERMANN, L. F.; BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F. Análise termodinâmica das interfaces metal-escória e metal-Inclusões na produção de aço - Utilização de modelo termodinâmico computacional e sua combinação com modelos de escoamento. IN: 57° Congresso Anual da ABM, 2002. **Anais...** São Paulo, ABM, 2002, p. 348-358.

97 GRILLO, F. F.; SAMPAIO, R. A.; VIANA, J. F.; OLIVEIRA, J. R. Use of computational thermodynamic software in study of desulfurizing mixtures of hot metal. In: AISTech, 2014, Indianápolis, **Proceedings**. p. 1207-1212.

98 GRILLO, F. F.; SAMPAIO, R. A.; VIANA, J. F.; ESPINOSA, D. C. R.; OLIVEIRA, J. R. Analysis of pig iron desulfurization with mixtures from the CaO-Fluorspar and CaO-Sodalite system with the use of computational thermodynamics. **Revista Escola de Minas**, v. 66, p. 461-465, 2013.

99 SAMPAIO, R. A. Utilização dos softwares de termodinâmica computacional no estudo das etapas de pré-tratamento do ferro-gusa. 2014, 151p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014, p. 78-85.

100 DOUGLAS A. S.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles instrumental Analysis. 5° edition. Cap. 12, cap. 288.

101 BIELEFELDT, W. V.; VILELA, A. C. F.; CEZAR, N. Evaluation of the Slag System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. In: 44° STEELMAKING SEMINAR, 2013, Araxá. **Anais...** Minas Gerais, ABM, 2013, p 163-172.

102 PRETORIUS, E. B.; CARLISLE, R. C. Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 1998, New Orleans, **Proceedings**, p. 275-292.

103 COCCHI, M.C. Análise da Incorporação de Lama de Manufatura do Mármore em Cerâmica Estrutural. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006. **Anais...** Paraná, Foz do Iguaçu, 2006, p. 245-251.

104 ALYAMAÇ, K. E.; INCE, R. A preliminary concrete mix design for SCC with marble powders. **Construction and Building Materials**. v. 23, n. 3, p. 1201-1210, 2009.

105 MANSUR, A.; MANSUR, H. Caracterização de matérias-primas utilizadas na produção de concreto celular. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006. **Anais**... Foz do Iguaçu: CBECiMat, 2006, p. 192-199.

106 BAN-YA, S.; HOBO, M.; KAJI, T.; ITOH, T.; HINO, M. Sulphide capacity and sulphur solubility in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> slags. **ISIJ International**. n. 11, v. 44, p.1810-1816, 2004.

107 OHYA, T.; KODAMA, F.; MATSUNAGA, H.; MOTOYOSHI, M.; HIGASHIGUCHI, M. Desulfurization of hot metal with burnt lime. **Steelmaking Proceedings**, v.60, p.345-55, 1977.

108 SEOK, S.; JUNG, S.; LEE, Y.; MIN, D. Viscosity of highly basic slags. **ISIJ International**. n. 8, v. 47, p. 1090-1096, 2007.

109 AGUIAR, F. N.; GRILLO, F. F.; TENÓRIO, J. A. S.; OLIVEIRA, J. R. Hot metal desulfurization by marble waste and fluorspar. **Revista Escola de Minas**, n. 2, v. 65, p. 233-240, 2012.

110 NZOTTA, M. M.; ANDREASSON, M.; JÖNSSON, P.; SEETHARAMAN, S. A study on the sulfide capaciteis of steelmaking slags. **Scandinavian journal of metallurgy**, v. 29, p. 177-184, 2000.

111 McFEATERS, L. B.; FRUEHAN, R.J. Desulfurization of Bath Smelter Metal. **Metallurgical Transactions B**, v. 24B, p. 441-447, 1993.

112 YOUNG, R. W. U. Use of the optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag/metal partitions. **Technical Steel Research**, v. 9, p. 78-84, 1991.

113 SHANKAR, A.; GORNERUP, M.; LAHIRI, A. K.; SEETHARAMAN, S. Experimental investigation of the viscosities in CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 38, p. 911-915, 2007.

114 PUTAN, A.; PUTAN, V.; HEPUT, T.; SOCALICI, A. Steel treatment with calcium-aluminate synthetic slag and addition of titanium oxide. **Revista de Metalurgia**, v. 49, p. 31 - 43, 2013.