



INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DAS ESCÓRIAS NO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DO AÇO NA PANELA APÓS O VAZAMENTO

Mateus C. Corona^{1*}, Victor S. Dagostini², Vinícios Andreatta³, José R. de Oliveira⁴

1 - Engenheiro de Qualidade de Produto, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, ArcelorMittal Tubarão, Serra, ES. Gerência de Área de Metalurgia | Avenida Brigadeiro Eduardo Gomes, 526 Bairro Polo Industrial Tubarão, Serra, CEP 29160-904, ES (PCE 186).

mateus.corona@arcelormittal.com.br

2 - Formando em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES.

3 - Engenheiro de Matérias Primas e Convertedores, ArcelorMittal Tubarão, Serra, ES.

4 - Professor Dr. do Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais - PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES.

RESUMO

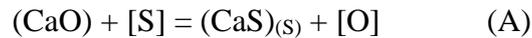
Com a evolução da tecnologia, os aços têm tido aplicações cada vez mais específicas, com elevados requisitos de qualidade. Seguindo essa tendência, os aços com teores mínimos de enxofre, abaixo de 30ppm, também tem apresentado uma maior demanda no mercado. Motivado por esses fatos, o presente trabalho tem como objetivo determinar as características e as propriedades das escórias formadas na etapa de dessulfuração do aço na panela, após o vazamento do convertedor, para um determinado aço com teor de enxofre (S) visado de 30ppm, e relacionar com a eficiência de dessulfuração, que mede a capacidade de remoção do enxofre. A avaliação das características da escória foi realizada com auxílio de um software de termodinâmica computacional, para melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem nas interfaces metal-escória no processo de refino dos aços, assim como na avaliação das propriedades importantes para os processos de refino. Os resultados mostram que as escórias mais eficientes para dessulfuração do aço são aquelas que apresentam maior atividade da cal.

Palavras-chave: Dessulfuração do aço; Refino Secundário; Escória de topo.

INTRODUÇÃO

A demanda do mercado por aços com maiores requisitos de qualidade tem sido cada vez maior. O enxofre, formador de inclusões não metálicas como o sulfeto de ferro (FeS), é prejudicial às propriedades do aço, sendo necessário sua remoção para mínimos teores. O coque, utilizado como combustível nos altos fornos, é a principal fonte de origem do enxofre contido na composição química do aço⁽¹⁾. Para a produção de aços com teores abaixo de 50ppm, pode ser aplicada uma etapa de dessulfuração, no refino secundário, por meio da adição de agentes dessulfurantes, como o óxido de cálcio (CaO), com objetivo de remover, principalmente pelo mecanismo de difusão, o enxofre contido no aço líquido, por meio da interação entre o aço líquido e a escória, promovida pela forte agitação do banho com injeção de gás inerte⁽²⁾. O CaO, o SiO₂ e o Al₂O₃ são os principais compostos da escória do refino secundário. Assim como a

fluorita (CaF₂), utilizada como um composto fundente⁽⁶⁾. Em escórias a base de CaO, a reação de dessulfuração é representada com a Equação (A)⁽³⁾.



Quando na presença de alumínio dissolvido no aço, tem-se a Equação (B)⁽⁴⁾.



Quando na presença de silício, tem-se a Equação (C)⁽⁵⁾.



A eficiência de dessulfuração mede a quantidade (%) de enxofre removido do banho, descrito pela Equação (D). O conhecimento das propriedades da escória é fundamental para garantir uma boa eficiência, assim como otimizar as adições dos compostos formadores da escória.

$$De-S = ((\%S_i - \%S_f)) / (\%S_i) \quad (D)$$

O controle da basicidade, de acordo com a composição química, auxilia na obtenção da estrutura e das propriedades desejadas para a escória⁽¹⁾. Já a basicidade óptica de um óxido mede a sua capacidade de doar elétrons para um determinado componente, onde a basicidade óptica do CaO é tomada como referência⁽⁷⁾. A capacidade de sulfeto (C_S) de uma escória líquida demonstra o seu potencial em absorver o enxofre, na forma de sulfeto, do metal líquido⁽⁸⁾. A partição de enxofre se refere à razão entre o teor de enxofre dissolvido na escória pelo teor de enxofre dissolvido no aço⁽⁹⁾. A escória é formada por frações de fases sólidas e fases líquidas, dessa forma deve-se buscar uma relação ideal entre essas fases, já que maiores frações de fase sólida irão aumentar a viscosidade. Ao avaliar escórias dessulfurantes de aço, saturadas em CaO, notou-se que a reação de dessulfuração está diretamente ligada a fase líquida, assim como a eficiência de dessulfuração, que depende da existência de fase líquida na escória para manter o processo de incorporação do enxofre constante. A saturação de CaO sólido é importante para manter um elevado coeficiente de partição de enxofre, pois o CaO irá se fundir e garantir a existência de fase líquida, dando continuidade a reação, já que o CaO sólido não participa diretamente da reação⁽¹⁰⁾. A termodinâmica computacional auxilia na otimização, na simulação e no modelamento de processos, sendo fortemente empregados para auxiliar na avaliação dos fenômenos que ocorrem nas interfaces metal-escória durante o processo de refino dos aços⁽¹¹⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de 10 corridas de um aço, com percentual de enxofre visado ≤30ppm, produzidas na aciaria da ArcelorMittal Tubarão em 2022. As amostras de aço foram retiradas antes do vazamento do convertedor e na panela. A amostra de escória foi retirada na panela, juntamente com a amostra de aço, após 5 minutos de agitação. As análises foram realizadas no Laboratório Químico da Aciaria da ArcelorMittal Tubarão. A Tabela 01 mostra a composição química das amostras de escória.

Tabela 01 - Composição química das escórias

CORRIDA	% Al ₂ O ₃	% CaO	% FeO	% MgO	% MnO	% P ₂ O ₅	% S	% SiO ₂	% CaF ₂
01	22.32	57.22	0.93	4.50	0.28	0.10	0.14	6.66	7.86
02	22.83	49.46	0.89	7.27	0.51	0.10	0.11	9.65	9.18
03	21.19	54.44	1.19	5.53	0.75	0.11	0.05	10.99	5.76
04	21.61	51.50	1.14	5.80	0.67	0.11	0.07	10.03	9.07
05	21.59	50.44	1.16	5.79	0.69	0.11	0.07	9.78	10.38
06	26.49	50.74	0.92	5.98	0.35	0.10	0.13	7.71	7.58
07	21.01	54.30	1.53	5.48	0.47	0.14	0.15	7.90	9.02
08	28.27	37.47	1.99	7.07	0.92	0.12	0.11	8.32	15.73
09	21.92	41.10	0.93	6.27	0.32	0.09	0.13	9.18	20.05
10	25.97	39.94	0.90	7.73	0.98	0.09	0.09	8.12	16.18

Foram realizadas simulações no Thermocalc®, das condições de equilíbrio para as misturas dessulfurantes, com o objetivo de determinar as fases formadas nas escórias, fração de fase líquida e sólida, viscosidade e atividade do CaO, conforme Tabela 02. Estes resultados foram correlacionados com a eficiência do processo, buscando prever o efeito da composição química das escórias na dessulfuração do aço. A viscosidade corrigida foi calculada pela Equação (E).

$$\mu_c = \mu * (1 - 1,35 * F_{\text{sólidos}})^{-2,5} \quad (E)$$

μ_c : viscosidade corrigida; μ : viscosidade da fase líquida; $F_{\text{sólidos}}$: fração em massa de sólidos.

Tabela 02 - Resultados das simulações no software Thermocalc

CORRIDA	Escória Líquida (t)	CaO(s) (t)	Total (t)	% Fase Líquida	% Fase Sólida	aCaO	Viscosidade	Viscosidade Corrigida	Eficiência (%)
01	4.65	0.35	5.0	93.1	6.9	1	0.516	0.660	71.1
02	4.20	0.0	4.2	100	0	0.690	0.504	0.504	51.2
03	4.70	0.0	4.7	100	0	0.910	0.424	0.424	60.0
04	3.90	0.0	3.9	100	0	0.810	0.499	0.499	52.1
05	3.90	0.0	3.9	100	0	0.747	0.456	0.456	54.0
06	4.80	0.0	4.8	100	0	0.714	0.539	0.539	56.8
07	5.03	0.07	5.1	98.6	1.4	1	0.433	0.454	57.8
08	2.40	0.0	2.4	100	0	0.249	0.478	0.478	40.0
09	2.40	0.0	2.4	100	0	0.417	0.407	0.407	51.2
10	2.30	0.0	2.3	100	0	0.357	0.454	0.454	43.4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é possível observar que a eficiência tende aumentar com o aumento da aCaO. Isso acontece porque quanto maior a aCaO, maior a garantia de que o enxofre reagirá com o CaO, formando CaS, ou seja, maior será a dessulfuração. Como essa reação ocorre na fase líquida, o melhor cenário seria uma escória 100% líquida e com aCaO igual a 1, tendo a melhor situação cinética possível, sem a formação de fases sólidas. Porém, após o início da reação de dessulfuração, o enxofre do aço começa a reagir com o CaO da escória formando CaS e, conseqüentemente, diminuindo a atividade do CaO com o tempo, o que prejudica a

dessulfuração. Portanto, uma pequena quantidade de cal sólida é necessária para manter a fase líquida da escória saturada em CaO e com atividade igual a 1, garantindo uma melhor eficiência.

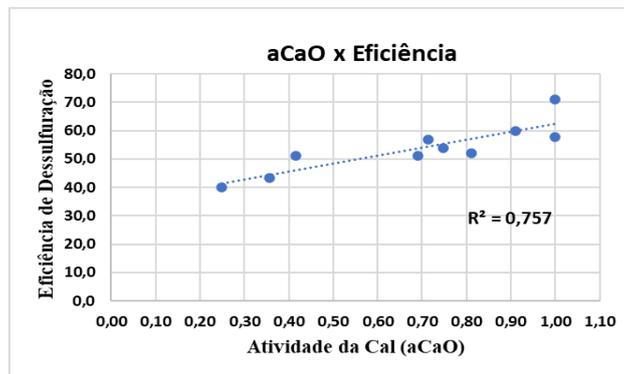


Figura 1: Gráfico da correlação entre a atividade do CaO e a eficiência de dessulfuração

O processo de dessulfuração ocorre pelo transporte de massa do enxofre dissolvido no metal líquido para a interface metal-escória. Sendo assim, quanto menor a viscosidade do banho, melhor será a condição cinética para dessulfurar o aço. Porém, para escórias totalmente líquidas, a aCaO tende a aumentar com a viscosidade, como pode ser visto na Figura 2.

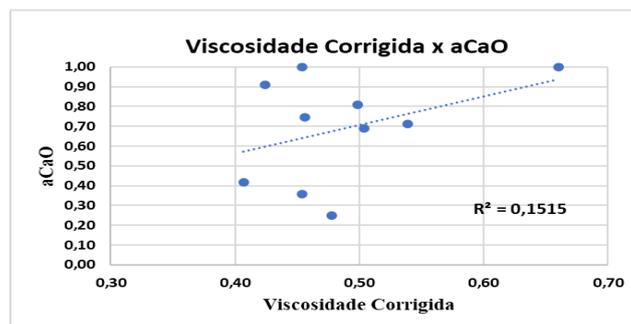


Figura 2: Gráfico da correlação entre a viscosidade corrigida e a aCaO

Além disso, como o cálculo da viscosidade corrigida leva em consideração as fases sólidas formadas, o aumento das mesmas garante a saturação em CaO da fase líquida durante todo o tempo de reação, o que proporciona o aumento da eficiência, como pode ser visto na Figura 3. Vale ressaltar que a presença de fases sólidas deve ser apenas o suficiente para garantir a saturação do CaO na fase líquida e manter a aCaO igual a 1, sendo que para quantidades maiores de fases sólidas nessas condições tende a dificultar o processo de dessulfuração.

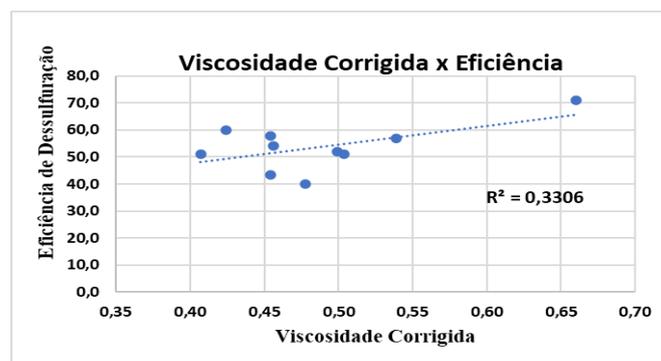


Figura 3: Gráfico da correlação entre a viscosidade corrigida e a eficiência de dessulfuração.

Foi determinado um fator de dessulfuração (FDeS), para melhor analisar os resultados, levando em consideração mais de uma variável e permitindo estimar a eficiência de acordo com uma determinada composição e propriedades da escória, conforme Equação (F).

$$FDeS = aCaO + F_{líquido} + \mu_c \quad (F)$$

Onde F_{DeS} é o fator de dessulfuração; a_{CaO} é a atividade do CaO na escória; $F_{líquido}$ é a fração de fase líquida apresentada pela escória e μ_c a viscosidade corrigida da escória.

De acordo com o FDeS, é evidente que com o aumento da a_{CaO} juntamente com o aumento da fração de fase líquida, melhora a eficiência do processo de dessulfuração. Já o aumento da viscosidade, nesse caso, é um fator benéfico para a eficiência do processo porque indica um aumento na a_{CaO} , sendo que a maioria das misturas não estão saturadas em CaO, conforme Figura 4.

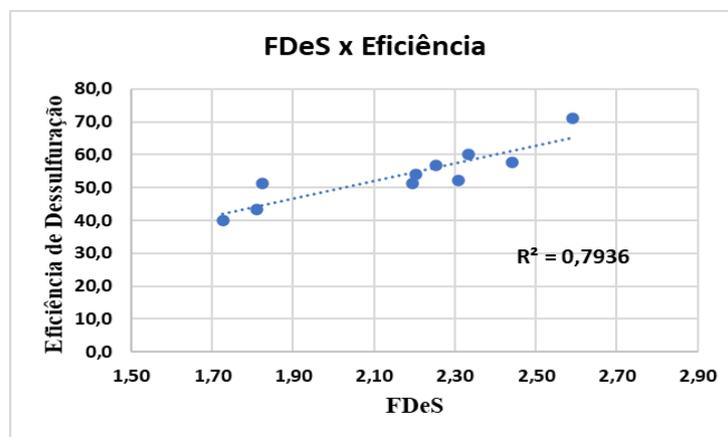


Figura 4: Gráfico da correlação entre o fator de dessulfuração e a eficiência de dessulfuração

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que a eficiência de dessulfuração tende a aumentar com o aumento da a_{CaO} . A escória mais eficiente, com a_{CaO} igual a 1, foi a que apresentou cerca de 93% de fase líquida e 7% de fase sólida, comprovando que uma pequena quantidade de cal sólida é fundamental para manter a fase líquida da escória saturada em CaO e com atividade igual a 1, garantindo a melhor eficiência de dessulfuração. Porém, a presença de fases sólidas deve ser apenas o suficiente para garantir a saturação do CaO na fase líquida e manter a a_{CaO} igual a 1, sendo que para quantidades maiores de fases sólidas nessas condições tende a dificultar o processo de dessulfuração. Para escórias totalmente líquidas, a a_{CaO} tende a aumentar com a viscosidade. Além disso, como o cálculo da viscosidade corrigida leva em consideração as fases sólidas formadas, o aumento delas garante a saturação em CaO da fase líquida durante todo o tempo de reação, o que proporciona o aumento da eficiência. De acordo com o FDeS, é evidente que com o aumento da a_{CaO} juntamente com o aumento da fração de fase líquida, melhora a eficiência do processo de dessulfuração. Já o aumento da viscosidade, nesse caso, é um fator benéfico para a eficiência do processo porque indica um aumento na a_{CaO} , sendo que a maioria das misturas não estão saturadas em CaO. Baseado nessas constatações, pode-se considerar que a etapa de dessulfuração realizada no refino secundário acontece de forma eficiente.

REFERÊNCIAS

1. GHOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. CRC Press, 2001.
2. DAVID LINDSTRÖM, PATRICE NORTIER, DU SICHEN. Functions of Mg and Mg-CaO mixtures in hot metal desulfurization. Steel Research International, Wiley, 2013, pp.76-88.
3. ANDERSON, M. A. T.; JONSSON, P.G.; HALLBERG, M. Optimization of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. Ironmaking and Steelmaking, 2000, p. 286-293.
4. KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. Ladle Refining and Vacuum Degassing. In: The Making, Shaping and Treating of Steel. 11ª. ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, vol. Steelmaking and Refining, 1998.
5. MCFEATERS, L. B.; FRUEHAN, R. J. Metallurgical And Materials Transactions B, 1993.
6. PRETORIUS EB. Fundamentals of EAF and ladle slags and ladle refining principles, 1998.
7. DUFFY, J.A.; INGRAM, M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. Journal Of Non-Crystalline Solids, [s.l.], v. 21, n. 3, p.373-410, 1976.
8. FINCHAM, C. J., Richardson, F. D. The behavior of sulfur in silicate and aluminate melts. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 1954.
9. GAYE, H. Computational Thermodynamics as a tool for Clean Steel Making: Some New Developments and a Few Older Ones. International Conference on Clean Steel 7, Hungary, 2007.
10. XU, J.; HUANG, F.; WANG, X. International Journal of Iron and Steel Research, vol. 23, 2016, pp. 784-791.
11. BIELEFELDT, W. V. Estudo do tratamento de inclusões com Cálcio na fabricação do aço SAE 8620. 2005, 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRRS, Porto Alegre.

INFLUENCE OF THE SLAG COMPOSITION ON THE STEEL DESULFURIZATION PROCESS IN THE LADLE

ABSTRACT

With the evolution of the steel grades that demands specific applications and high-quality requirements, grades with low sulfur content have had an expressive increasingly demand. Based on these facts, this study aims to evaluate the process conditions and characteristics of the desulphurizing slags during the steel pouring, from the LD to the ladle, for a steel grade with a target sulfur content (S) of 30ppm. The analyzes were carried out on the same steel grade, produced in a similar process condition. Based on the equilibrium conditions and the final and initial sulfur contents, the desulfurization efficiency for each run was measured, as well as the influence of the process parameters, via computational thermodynamics software.

Keywords: Steel desulfurization; Secondary refining; Top slag.