



**UFOP**

Universidade Federal  
de Ouro Preto

**Universidade Federal de Ouro Preto**

**Escola de Minas**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**



**“MODELAMENTO FÍSICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA APLICADO AO  
REFINO DO AÇO”**

**Salvatore Giuliano Peixoto Tropa de Abreu**

**Ouro Preto/MG**

**Julho de 2019**

**Salvatore Giuliano Peixoto Tropa de Abreu**

**“Modelamento Físico de Transferência de Massa Aplicado ao Refino do Aço”**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico.

**Orientador:** Prof. D.Sc. Johne Jesus Mol Peixoto (DEMET/UFOP)

**Ouro Preto/MG**

**Julho de 2019**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Escola de Minas  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

### ATA DE DEFESA DE MONOGRAFIA

Aos 12 dias do mês de julho de 2019, às 10 horas, na sala 3 da Escola de Minas - Campus Morro do Cruzeiro, foi realizada a defesa de monografia de graduação em Engenharia Metalúrgica pelo aluno **Salvatore Giuliano Peixoto Tropia de Abreu**, sendo a comissão examinadora constituída pelos professores Johné Jesus Mol Peixoto (Presidente), Heric Henrique Souza e Silva, professor IF SUDESTE MG, e pelo Doutorando Weslei Viana Gabriel (REDEMAT). O aluno apresentou a monografia intitulada **“Modelamento Físico de Transferência de Massa Aplicado ao Refino do Aço”**. A comissão deliberou, por unanimidade, pela aprovação da monografia, concedendo ao aluno um prazo de 15 dias para incorporar, ao texto final, as alterações sugeridas. Na forma regulamentar, lavrou-se a presente ata, que vai devidamente assinada pelos membros da comissão e pelo aluno.

Ouro Preto, 12 de julho de 2019.

Prof. DSc Johné Jesus Mol Peixoto  
Orientador – Presidente

Prof. MSc Heric Henrique Souza e Silva  
Membro - IF SUDESTE MG Prof. Heric

Eng. MSc Weslei Viana Gabriel  
Membro - Doutorando REDEMAT

**Salvatore Giuliano Peixoto Tropia de Abreu**  
Aluno

## RESUMO

O processo de refino em um reator de sopro combinado – envolvendo as reações de dessulfuração e desfosforação – depende do grau de contato entre as fases metal e escória. Um estudo sobre os parâmetros que influenciam esse processo foi realizado em um modelo do reator, construído em escala, com a utilização de água para simular o aço, diferentes tipos de óleos para simular escórias com propriedades distintas e com várias vazões de gás para retratar diferentes condições de agitação. Por fim, para avaliar a taxa de transferência de massa foi utilizado um traçador orgânico (timol), solubilizado em água, e a monitoração da sua queda de concentração quando esse é absorvido pelo óleo, emulando a transferência de massa entre metal e escória. De acordo com estes experimentos os valores de coeficiente aparente de transferência de massa estão dispostos em duas regiões distintas, de baixa intensidade e de alta intensidade, de acordo com a taxa específica de aporte de energia de agitação. Altos valores de transferência de massa são associados a altos valores de energia de mistura e baixos valores do adimensional de Capilaridade.

**Palavras chave:** Refino do aço; Modelamento físico; Transferência de massa;

## **ABSTRACT**

The refining of metal in a combined blow converter – including desulphurization and dephosphorization reactions - is quite dependent on the degree of contact between metal and slag. This work deals with physical modelling of mass transfer between metal and slag using water to model metal, oils of different properties to emulate slag and various air flow rates to assess the influence of the stirring power. Thymol is used as the tracer substance. According to the results from this work the values of the apparent mass transfer coefficient lie in two distinct regions as a function of the stirring power. High values of mass transfer are achieved for high values of stirring energy and low values of Capillary number

**Keywords:** Physical modeling; Steel refining; Mass transfer.

## SUMÁRIO

RESUMO	III
ABSTRACT	V
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Aciaria a oxigênio	4
3.2 Coeficiente de partição	6
3.3 Reação de dessulfuração	6
3.4 Reação de desfosforação	10
3.5 Transferência de massa	14
3.6 Modelamento físico	19
4 MATERIAIS E METODOS	21
4.1 Preparo de solução de timol	22
4.2 Propriedade dos óleos	24
4.3 Curva de padrão	24
4.4 Cálculo do coeficiente de partição	25
4.5 Cálculo de vazões	26
4.6 Condução de experimentos	27
4.7 Filmagens	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6 CONCLUSÃO	38
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	39

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Visão esquemática do conversor LD.	5
Figura 3.2. Comparação entre a partição de enxofre nas diferentes etapas da fabricação do aço.	8
Figura 3.3 Variação do coeficiente de partição de fósforo em reação a basicidade binária .	11
Figura 3.4 Variação do coeficiente de partição de fósforo com a temperatura.	12
Figura 3.5 Variação da taxa de transferência de enxofre pela energia aplicada por tonelada de material .	15
Figura 3.6 Mecanismo para o processo de emulsificação em panela.	15
Figura 3.7 Esquema da variação de concentração de enxofre no metal, camada limite e escória pelo modelo de filmes contíguos.	16
Figura 3.8 Variação do lado esquerdo da Equação 3.32 em função do tempo e diferentes vazões de gás.	18
Figura 4.1 Esquema do modelo utilizado e vista superior.	21
Figura 4.2 Espectro de absorção da solução de água e timol à 110ppm.	22
Figura 4.3 Espectro de absorção do álcool etílico P.A..	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 4.4 Esquema teste de bancada para determinação do coeficiente de partição.	25
Figura 5.1 Variação da concentração de timol em solução aquosa para o óleo de soja.	30
Figura 5.2 Variação da concentração de timol em solução aquosa para o óleo de parafina.	30
Figura 5.3 Variação da concentração de timol em solução aquosa para o óleo de 10W30.	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 5.5 Regressão linear referente à Equação 5.1, para o óleo de soja.	32
Figura 5.6 Regressão linear referente à Equação 5.1, para o óleo de parafina.	32
Figura 5.7 Regressão linear referente à Equação 5.1, para o óleo 10W30.	33
Figura 5.8 Coeficiente de transferência de massa aparente ( $K_wA$ ) versus energia de agitação por quilo.	34
Figura 5.9 Imagens do comportamento da camada de óleo em função da vazão de ar injetado.	35

## LISTA DE SIGLAS

BOF Basic Oxygen Furnace

CFX Software da Ansys *Computational Fluid Dynamics*

P.A. Padrão analítico

ppm Parte por milhão

UV Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$(E)_{escória}$  ;  $[E]_{metal}$  Porcentagem em peso de um elemento na escória em equilíbrio;  
Porcentagem em peso de um elemento no metal em equilíbrio;  
 $(S^{2-})$  Concentração em peso de enxofre na escória;  
 $(PO_4^{3-})$  Concentração em peso de fósforo na escória;  
 $[\%P]$   $[\%P_{eq}]$   $[\%P_t]$  Concentração de fósforo no metal; Concentração de fósforo de equilíbrio; Concentração de fósforo a um certo tempo;  
 $a_{O^{2-}}$  ;  $a$  Atividade do íon oxigênio na escória; Atividade raoultiana dos compostos;  
 $A$  ;  $A_i$  Área de contato ( $m^2$ ); Área da interface ( $m^2$ );  
 $Abs$  Absorbância;  $Con$   
 $Ca$  Adimensional de capilaridade;  
 $C_{S^{2-}}$  ;  $C_{PO_4^{3-}}$  ;  $C_S$  ;  $C_P$  Capacidade sulfeto da escória; Capacidade fosfato da escória;  
Capacidade sulfeto; Capacidade fosfato;  
 $C_e$  ;  $C_i$  ;  $C_m$  ;  $C_o$  ;  $C'_o$  ;  $C_w$  ;  $C'_w$  ;  $C_w$  ;  $C_w^0$  ;  $C$  ;  $Con$  Concentração de equilíbrio ( $g/cm^3$ ); Concentração inicial de timol ( $g/m^3$ ); Concentração no seio do metal ( $mol/m^3$ ); Concentração de do timol no óleo (ppm); Concentração de equilíbrio do timol no óleo (ppm); Concentração do timol na água (ppm); Concentração de equilíbrio do timol na água (ppm); Concentração em determinado momento; Concentração inicial na solução aquosa; Concentração na interface de reação ( $mol/m^3$ ); Concentração de equilíbrio ( $g/cm^3$ ); Concentração da amostra (ppm);  
 $D_s$  Difusividade do enxofre no aço ( $m^2/s$ ), dado pela Equação 3.13;  
 $D$  Diâmetro característico do reator (m);  
 $\frac{d[\%P]}{dt}$  Taxa de desfosforação;  
 $F_{exp}$  Fator de expansão do gás;  
 $f_{S^{2-}}$  ;  $f_{PO_4^{3-}}$  ;  $f_P$  Coeficiente de enxofre na escória; Coeficiente de fósforo na escória;  
Coeficiente de atividade do fósforo no metal;  
 $Fr$  é o número adimensional de Froude;  
 $g$  é a gravidade( $m/s^2$ );  
 $H_s$  Altura da coluna de aço;  
 $H_a$  Nível de solução aquosa;  
 $K_{3.7}$  ;  $K_{3.18}$  Constante de equilíbrio da Equação 3.7; Constante de equilíbrio da Equação 3.18;

$K$  ;  $K_p$ ;  $k_w$  Coeficiente de transferência de massa (m/s); é o coeficiente de transferência de massa do fósforo (m/s); é o coeficiente de transferência do timol (cm/s);

$k$  Constante definida a partir dos valores de densidade;

$L$  ;  $L_p$  ;  $L_s$ ;  $L_t$  Coeficiente de partição; Coeficiente de partição para o fósforo; Coeficiente de partição para o enxofre; Coeficiente de partição do timol;

$M$  Massa de solução aquosa(kg);

$n_i$  Número de átomos de oxigênio por mol de óxido i;

$\dot{n}$  Vazão de ar (mols/s);

$n_i$  Massa de material transferida (mol/s);

$P_a$  ;  $P_i$  Pressão parcial do gás i (Equação 3.16) e (Equação 3.7); Pressão ambiente (Pa);

$Q$  ;  $Q_m$  ;  $Q_r$  Vazão de gás (m<sup>3</sup>/s); Vazão do modelo; Vazão do reator;

$V_o$ ;  $V_w$  Volume de óleo (cm<sup>3</sup>); Volume de água (cm<sup>3</sup>);

$R$  Constante universal dos gases (J/mol.K);

$T$ ;  $T_{aço}$  Temperatura (K); Temperatura do aço (K);

$t$  Tempo (s);

$V_w$  ;  $V_o$  Volume de solução aquosa; Volume de óleo (cm<sup>3</sup>);

$V$  ;  $v$  Velocidade do gás no bico da ventaneira(m/s); Velocidade relativa entre os líquidos;

$W_m$  Massa do metal (kg);

$w$  Quantidade de timol (g);

$X_i$  Fração molar do óxido i;

$\rho_{aço}$   $\rho_{ar}$ ;  $\rho_{Ar}$ ;  $\rho_{solução}$ ;  $\rho_{oleo}$ ;  $\rho_{gás}$ ;  $\rho_{metal}$ ;  $\rho_{escória}$ ;  $\rho_m$  Densidade do aço líquido; Densidade do ar injetado no modelo (kg/m<sup>3</sup>); Densidade do argônio (kg/m<sup>3</sup>); Densidade da solução água-timol (kg/m<sup>3</sup>); Densidade do óleo (kg/m<sup>3</sup>); Densidade do gás (kg/m<sup>3</sup>); Densidade do metal(kg/m<sup>3</sup>); Densidade do escória(kg/m<sup>3</sup>);

$\Lambda_i$  é a basicidade ótica do óxido i;

$\lambda$  é o fator de escala;

$\mu_{O_2}$  é o Potencial de oxigênio;

$\mu$  a viscosidade da fase a ser entranhada;

$\sigma$  a tensão interfacial entre os líquidos;

## 1 INTRODUÇÃO

Como ressaltado por Silva (2012), o padrão da indústria siderúrgica mundial é que, com algumas poucas exceções, os teores de enxofre no aço devem ser inferiores a 0,015% em peso nos aços comuns e entre 0,001% a 0,003% para aços especiais, devido aos diversos efeitos negativos que esse elemento pode trazer a liga. De maneira similar Silva e Mei (2006), destacaram que o teor de fósforo deve ser rigorosamente controlado e situado entre 0,005% e 0,1%, dependendo da aplicação do aço em questão. A obtenção de teores extremamente baixos de enxofre e fósforo é possível apenas com a etapa de refino secundário do aço, mas porção considerável destes elementos precisa ser retirada no refino primário. Esse trabalho representa resultados de simulação de reações de refino escória-metal num reator BOF (Basic Oxygen Furnace) dando ênfase ao contato proporcionado pela injeção de gás inerte.

Bell (1981) destaca que para esse tipo de estudo, dois métodos podem ser usados: o método a quente, utilizando metal e escória em estado líquido, o que traz diversas complicações para o procedimento experimental; e as simulações a frio, geralmente mais utilizadas em estudos preliminares, pela sua praticidade. Neste, geralmente utilizam-se água e óleos para simular respectivamente o aço e escória. Ghorai (2004) estudou os processos de transferência de massa em um reator de refino de aço, considerando duas situações: com a injeção de gás e gás e um óleo (representando a escória no processo), em ambos os casos com uma camada sobrenadante de óleo, com variações de altura de injeção e de vazões de gás e estipulando uma equação empírica para descrever os efeitos dessas variáveis. Costa (2016), estudou os fenômenos de transferência de massa de enxofre em um modelo de reator Kanbara em escala de 1:5, utilizando íons de  $\text{Cu}^{2+}$  como traçador e o extrator orgânico ACORGA 5%. Os resultados foram apresentados por meio do coeficiente de transferência de massa, e correlacionados por uma relação envolvendo os adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, a qual foi extrapolada para utilização em um reator industrial. Também pode-se destacar a metodologia utilizada por Kim e Fruehan (1987) e Chou *et al.* (2003) que escolheram utilizar o traçador timol para o estudo da dessulfuração de aço em

panela, avaliando as influências de variação do tamanho, número e posição de ventaneiras e da vazão de gás sobre o processo de transferência de massa.

O presente trabalho segue a linha experimental proposta por esses dois últimos trabalhos (KIM e FRUEHAN, 1987; CHOU *et al.*, 2003), e utiliza o traçador orgânico timol ( $C_{10}H_{14}O_6$ ) para avaliar a transferência de massa entre as fases. A injeção de gás inerte, com o intuito de promover uma maior recirculação do metal e subsequente maior contato do mesmo com a escória, por um sistema com múltiplas ventaneiras localizadas no fundo do reator, foi simulada. O foco foi retratar as condições cinéticas de contato metal-escória, típicas da desfosforação e dessulfuração em um reator BOF.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Avaliar a transferência de massa entre fases líquidas em um modelamento à frio de processos metalúrgicos utilizando timol como traçador, água e óleo (representação de aço e escória respectivamente) como fluidos de transferência.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Desenvolvimento de uma metodologia para testes de transferência de massa utilizando timol como traçador;
- Determinar o coeficiente de partição de timol entre água e três tipos de óleo (óleo de soja, parafina e óleo de motor 10W30).
- Investigar o efeito da vazão de gás no modelo físico de reator de sopro pelo fundo sobre o coeficiente de transferência de massa de timol;
- Analisar a variação da concentração de timol em função de agitação, tempo de experimento e propriedade de óleos;
- Avaliar o efeito das propriedades físicas como viscosidade, densidade e tensão superficial dos óleos sobre o coeficiente de transferência de massa aparente.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Aciaria a oxigênio

Segundo Gonçalves (2005), atualmente aproximadamente 60% de todo aço passa pelo refino primário em reatores BOF. A história desse reator começa em 1856 quando Sir Henry Bessemer propôs um reator capaz de promover a descarburização de gusa através de sopro de oxigênio pela parte inferior do reator, porém devido as dificuldades de produção de oxigênio da época, o processo se tornava inviável economicamente. Em 1877, após estudos realizados por Sidney Gilchrist Thomas, o reator Bessemer recebeu seu primeiro aprimoramento na forma de um revestimento do refratário interno a base de dolomita (de caráter básico) substituindo o revestimento de sílica usado até então e permitindo a oxidação do fósforo no processo de *"after blow"* após a descarburização do metal (MAIA, 2013 e VOSTALPINE, 2013). Somente em 1928 com o desenvolvimento do processo Linde-Fränk, foi possível fabricar o oxigênio em quantidades financeiramente viáveis para utilização no processo. No final dos anos 30 o professor suíço Robert Durrer começou os primeiros estudos para um conversor similar ao processo atual, com a injeção de oxigênio por uma lança na parte superior do banho. Após o final da Segunda Guerra Mundial, juntamente com o engenheiro alemão Heinrich Hellbrügge, Robert Durrer construiu os primeiros protótipos do que seria conhecido como o reator LD na cidade de Gerlafigen na Suíça e venderam o projeto para a Vöest. Em julho de 1949 um conversor experimental com capacidade de 2 toneladas foi implementado em Linz e em novembro de 1952 o primeiro reator industrial foi implementado com uma capacidade de 15 toneladas. Logo após, em maio de 1953 o segundo reator do tipo foi instalado em Donawitz. Desde então o processo sofreu apenas algumas pequenas modificações, onde a maior delas foi a injeção de gás inerte ou uma mistura de gás inerte e oxigênio pelo fundo do reator. (VOSTALPINE, 2013)

Como observado na Figura 3.1, o funcionamento do reator baseia-se no sopro vertical de oxigênio sobre uma carga metálica protegida por uma camada de escória.

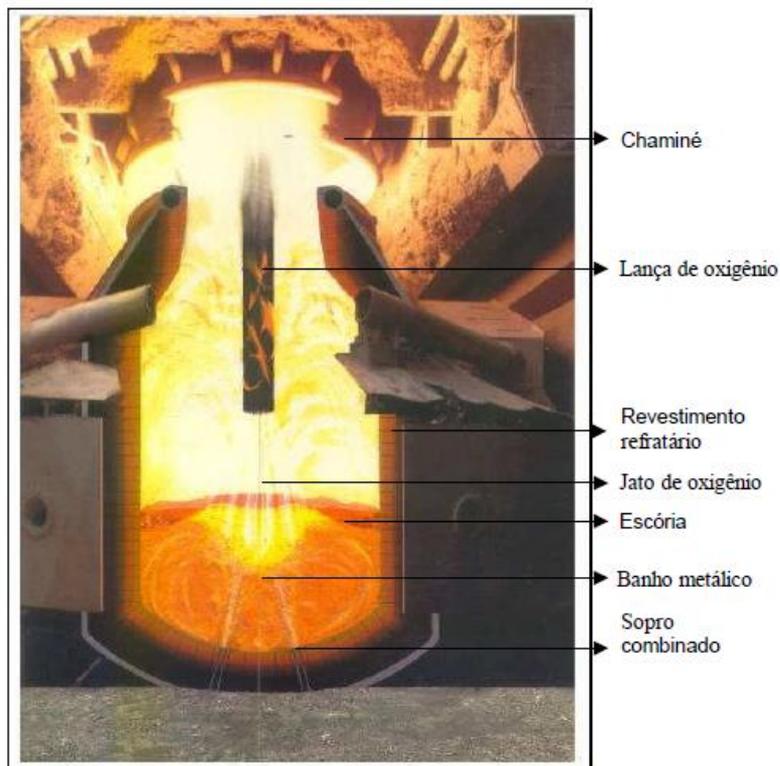


Figura 3.1 Visão esquemática do convertedor LD (GONÇALVES, 2005).

No processo BOF, a carga metálica é composta em torno de 80% de gusa líquido e o restante de sucata. Ainda são feitas adições de fundentes (cal calcítica, cal dolomítica, minério de ferro, fluorita e outros) com o objetivo de fechar o balanço de calor e massa e formar a escória líquida. Nesse reator o calor para aquecimento de gusa é advento de reações exotérmicas, principalmente a oxidação de elementos como o silício, carbono e manganês (GONÇALVES, 2005 E MAIA 2013).

A escória formada no processo tem três funções principais, sendo elas a neutralização da sílica formada, para a proteção do refratário, a formação de uma camada para minimizar as projeções do metal para fora do reator, bem como sua aderência na lança e/ou na parte superior do reator e a remoção de elementos que podem ser danosos para a liga final (GONÇALVES, 2005).

O processo de sopro consiste em quatro etapas, a ignição, formação da escória, descarbonização e oxidação para o acerto da temperatura. Para o início do processo a lança é posicionada em uma altura suficiente para a ignição da corrida, denominada distância lança-banho sendo essa dependente de fatores como o tipo

de carga enfundada, o fundo do convertedor e nível do banho estático. Em geral o ciclo de produção de um BOF é de aproximadamente 40 minutos desde o seu carregamento das matérias primas ao vazamento. (MAIA, 2013).

### 3.2 Coeficiente de partição

O coeficiente de partição ( $L$ ) é definido pela relação entre a concentração de equilíbrio do elemento a ser estudado presente na escória e no aço, mostrada pela Equação 3.1.

$$L = \frac{(E)_{escória}}{[E]_{metal}} \quad (3.1)$$

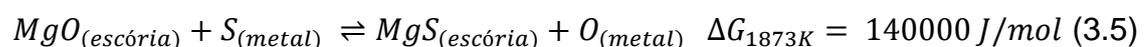
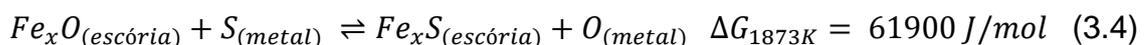
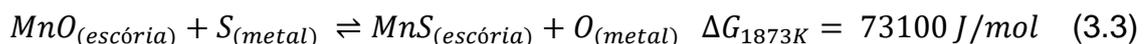
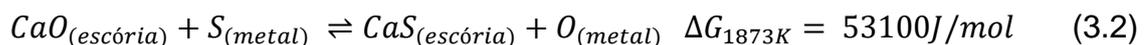
Onde:  $L$  o coeficiente de partição;

$(E)_{escória}$  é a porcentagem em peso de um elemento na escória em equilíbrio;

$[E]_{metal}$  é a porcentagem em peso de um elemento no metal em equilíbrio.

### 3.3 Reação de dessulfuração

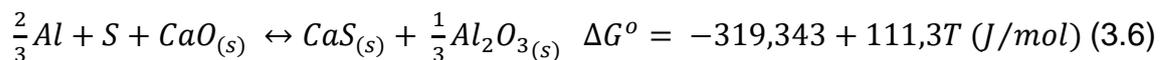
É comum na literatura diversos trabalhos descrevendo como a composição da escória podem influenciar o processo de dessulfuração. Os principais compostos presentes em escórias são  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  e  $Al_2O_3$ . Outros compostos podem estar presentes, mas não são muito relevantes (HOLBROOK e JOSEPH, 1936 e OSBORN *et al.*, 1954). O  $Fe_xS$  é um produto natural devido à alta afinidade do enxofre com o ferro e é indesejável, já que sua presença não só diminui o rendimento metálico da reação, como libera íons de  $O^{2-}$  no banho interferindo na reação de dessulfuração, como será discutido adiante. Iwamoto (1982) cita as principais reações de dessulfuração à 1873K que podem ser descritas pelas Equações 3.2, 3.3, 3.4, e 3.5.



A partir das análises das Equações 3.2 a 3.5, especialmente os valores de  $\Delta G$  apresentados, os compostos que mais colaboram para a dessulfuração são o CaO, Fe<sub>x</sub>O, MnO e MgO nesta ordem, inclusive Pierre e Chipman (1956), afirmam que o MgO tem apenas metade do poder dessulfurante do CaO.

Outro aspecto interessante para o processo de dessulfuração, é que para temperaturas típicas de manipulação em fornos panela, na casa de 1873K, todas as principais reações possuem um  $\Delta H$  positivo, ou seja, favorecidas em temperaturas mais altas. Em seu trabalho, Venkatadri e Bell (1969), inclusive relatam um aumento de 20% na retirada de enxofre pelo CaO com um aumento da temperatura de 1823K para 1873K.

Kor e Glaws (1998 *apud* COSTA, 2016) destacam a injeção de elementos desoxidantes como o alumínio e sua influência na reação global de dessulfuração, com cálcio, mostrada pela Equação 3.6.



Com uma análise rápida das Equações 3.2 a 3.5 e uso do princípio de Le Chatelier, observa-se que a presença de oxigênio promove a formação de óxidos dos elementos, os quais seriam utilizados para retirada do enxofre para a escória. Com a adição de um forte desoxidante, como o alumínio (Equação 3.6), há uma diminuição considerável da concentração de oxigênio no banho e logo, um aumento dos íons livres para retirada do enxofre levando a um maior rendimento geral do processo de dessulfuração.

Essa competição entre o oxigênio e o enxofre pode ser visualizado na Figura 3.2 que mostra a relação entre o coeficiente de partição de enxofre e a atividade do oxigênio em diferentes etapas da produção do aço.

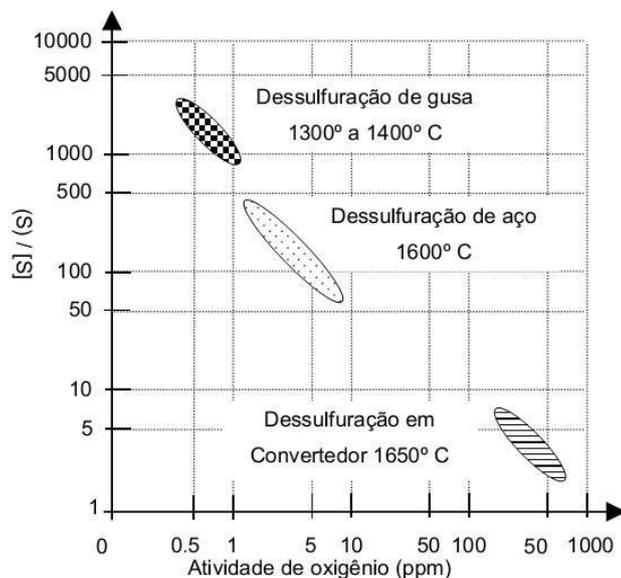
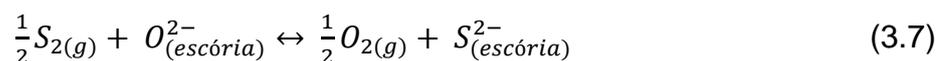


Figura 3.2. Comparação entre a partição de enxofre nas diferentes etapas da fabricação do aço (NKK,1999 *apud* COSTA, 2016).

Outro parâmetro de alta importância à avaliação da retirada de enxofre é a capacidade sulfeto da escória. Esta é uma propriedade da escória que depende da composição e temperatura e descreve o potencial de uma escória líquida e homogênea de retirar o enxofre do metal (ANDERSON *et al.*,1999). Segundo Rachev *et al.* (1991), considerando o equilíbrio químico da Equação 3.7, a capacidade sulfeto pode ser calculada através da Equação 3.8.



$$C_{S^{2-}} = \frac{(S^{2-})P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{K_{3.7}a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}} \quad (3.8)$$

Onde:  $C_{S^{2-}}$  é a capacidade sulfeto da escória;

$(S^{2-})$  é a concentração em peso de S na escória;

$a_{O^{2-}}$  é a atividade do íon oxigênio na escória;

$f_{S^{2-}}$  é a coeficiente de enxofre na escória;

$P_i$  é a pressão parcial do gás i (Equação 3.7);

$K_{3.7}$  é a constante de equilíbrio da Equação 3.7.

Uma propriedade da escória que se relaciona com a capacidade sulfeto é a basicidade ótica. A basicidade ótica de um determinado óxido, representada por  $\Lambda$ , é definida pela Equação 3.9 e pode ser medida através do desvio de frequência da banda de absorção associada com a transição 6s-6p na região UV do espectro magnético, sendo independente da temperatura (SILVA e SILVA, 2017). Tendo esse conceito em mente, a basicidade ótica de uma escória pode ser medida pela Equação 3.10.

$$\Lambda = \frac{\text{capacidade do oxido em liberar elétrons}}{\text{capacidade do CaO em liberar elétrons}} \quad (3.9)$$

$$\Lambda_{\text{escória}} = \frac{\sum n_i X_i \Lambda_i}{\sum n_i X_i} \quad (3.10)$$

Onde:  $n_i$  é o número de átomos de oxigênio por mol de óxido  $i$ ;

$X_i$  é a fração molar do óxido  $i$ ;

$\Lambda_i$  é a basicidade ótica do óxido  $i$ .

Holbrook e Joseph (1936) e Osborn *et al.* (1954) já haviam observado em seus trabalhos que com um aumento da basicidade da escória (principalmente com aumento da concentração de MgO), há uma conseqüente maior capacidade de dessulfuração da mesma. Young *et al.* (1992 *apud* OLIVEIRA *et al.*, 2015) estabeleceram uma relação entre a basicidade ótica e a capacidade sulfeto pelas Equações 3.11 e 3.12.

$$\log C_S = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223\%SiO_2 \quad (3.11)$$

$$\log C_S = -0,6261 + 0,4808\Lambda - 0,791\Lambda^2 + \frac{1697}{T} + \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144\%FeO \quad (3.12)$$

Onde:  $C_S$  é a capacidade sulfeto;

$T$  é a temperatura em (K).

A Equação 3.12 é válida para as escórias com  $\Lambda < 0,8$  e a Equação 3.11 é válida para as escórias com  $\Lambda \geq 0,8$ .

Inoue e Suito (1982 *apud* OLIVEIRA *et al.*, 2015) propuseram um modelo amplamente aceito para a relação entre o coeficiente de partição e a capacidade sulfeto de escórias dessulfurantes representado pela Equação 3.13.

$$\log L_s = \log C_s - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_{s-} \quad (3.13)$$

Onde:  $L_s$  é o coeficiente de partição para o enxofre;

Haida *et al.* (1982) e Seshadri *et al.* (1997) destacam que o processo de dessulfuração é um processo controlado pela difusão. Desta maneira, pode-se aplicar o modelo proposto por Riboud e Vasse (1985), no qual foi feita uma comparação entre dados industriais e modelos de transferência de massa para se alcançar uma expressão para transferência de enxofre entre o aço e a escória, mostrada na Equação 3.14 (e complementada pela Equação 3.15).

$$K = 500 \left( \frac{D_s Q}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

$$D_s = 2.8 \times 10^{-8} \exp \left( \frac{-7500}{1.987T} \right) \quad (3.15)$$

Onde:  $K$  é o coeficiente de transferência de massa (m/s);

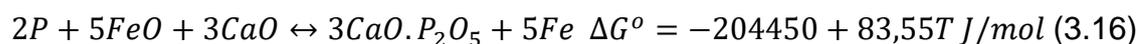
$A$  é a área de contato (m<sup>2</sup>);

$Q$  é a vazão de gás (m<sup>3</sup>/s);

$D_s$  é a difusividade do enxofre no aço (m<sup>2</sup>/s), dado pela Equação 3.15.

### 3.4 Reação de desfosforação

Ao contrário da reação de dessulfuração onde múltiplos óxidos podem ser responsáveis pela extração do enxofre, na desfosforação, o principal óxido responsável é o CaO como apontado por Broseghini *et al.* (2018) mostrado na Equação 3.16.



Oliveira *et al.* (2014), Broseghini *et al.* (2018) e Motta e Viana (2015) destacam a relação retratada pela Equação 3.17 que permite avaliar alguns fatores que influenciam no processo de desfosforação

$$\ln[\%P] = \frac{1}{2} \ln a_{(CaO.P_2O_5)} + \frac{\Delta G^0}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{(CaO)} - \ln f_p \quad (3.17)$$

Onde: [%P] é a concentração de fósforo no metal;

$a$  é a atividade raoultiana dos compostos;

$R$  é a Constante universal dos gases (J/mol.K)

$T$  é a temperatura (K);

$\mu_{O_2}$  é o Potencial de oxigênio;

$f_p$  é o coeficiente de atividade do fósforo no metal.

Como pode ser deduzido pela Equação 3.17 e apontado por Gonçalves (2005) e Motta e Viana (2015), com o aumento da atividade do CaO e conseqüentemente da basicidade binária (razão entre CaO e SiO<sub>2</sub>), há uma melhora sensível na extração de fósforo do banho. Esse resultado pode ser observado no trabalho de Thornton e Anderson (1994) que avaliaram o processo de desfosforação na usina siderúrgica de Llarwern, no Reino Unido, aplicando diferentes composições de escórias e condições de sopro em BOF. A Figura 3.3 mostra a variação do coeficiente de partição de fósforo para várias composições de escória a uma temperatura fixa de 1620°C.

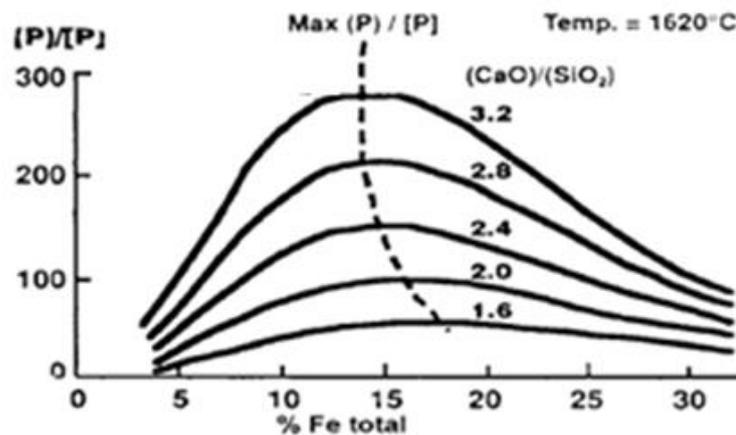


Figura 3.3 Variação do coeficiente de partição de fósforo em reação a basicidade binária (THORNTON E ANDERSON, 1994).

Outro fato demonstrado pela Equação 3.17 e exibido por Motta e Viana (2015) é que com a diminuição da temperatura os componentes  $\frac{\Delta G^0}{2RT}$  e  $\frac{5\mu_{O_2}}{4RT}$  assumem valores maiores, efetivamente colaborando para aumentar o valor de fósforo retirado. Esse

resultado é comprovado pelos estudos de Thornton e Anderson (1994). Como observado na Figura 3.4 o aumento da temperatura, mantendo a basicidade binária constante, acarretou uma diminuição do fósforo transferido do banho para a escória.

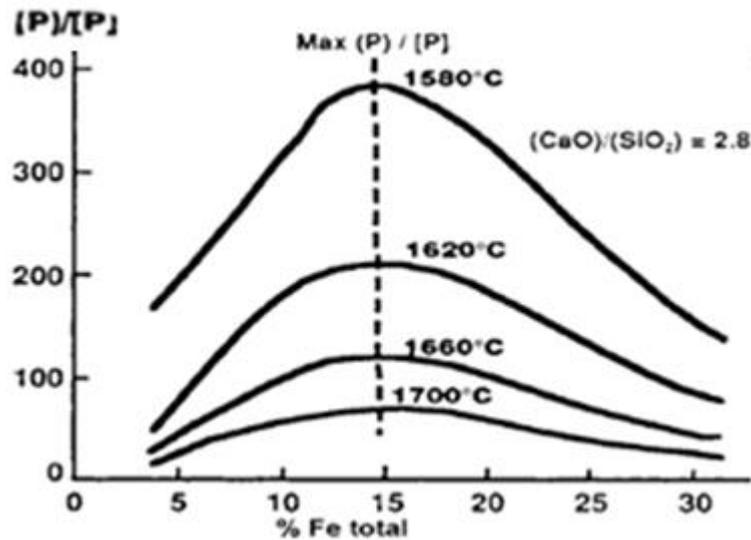
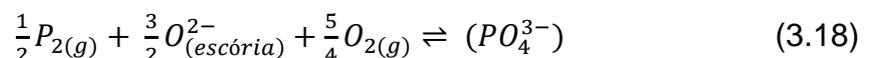


Figura 3.4 Variação do coeficiente de partição de fósforo com a temperatura (THORNTON E ANDERSON, 1994).

Por último, Motta e Viana (2015), aponta a contribuição do potencial de oxigênio para a desfosforação na Equação 3.17, o qual deve ser o maior possível tanto no banho quanto na escória a fim de maximizar a transferência do fósforo. Segundo Turkdogan (1996) a reação mais provável para representar a retirada de fósforo é apresentada pela Equação 3.18, retratando a reação de oxidação do fósforo para a formação do íon fosfato que será capturado pelo CaO e transferido para a escória.



A partir da Equação 3.16, de maneira similar à análise feita na dessulfuração, pode-se apresentar o conceito de capacidade fosfato (MOTTA, 2017), que irá representar a capacidade da escória em questão de retirar o fósforo do banho e do mesmo jeito da capacidade sulfeto anteriormente descrita essa também dependente da composição da escória e temperatura do processo, representado pela Equação 3.19.

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_{3.18} a_{O_2}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad (3.19)$$

Onde:  $C_{PO_4^{3-}}$  é a capacidade fosfato da escória;

$(PO_4^{3-})$  é a concentração em peso de fósforo na escória;

$f_{PO_4^{3-}}$  é a coeficiente de fósforo na escória;

$P_i$  é a pressão parcial do gás  $i$  (Equação 3.18);

$K_{3.18}$  é a constante de equilíbrio da Equação 3.18.

Também de forma parecida a realizada para a capacidade sulfeto, foi possível estabelecer um modelo empírico relacionando a capacidade fosfato com a basicidade ótica como mostrado no trabalho de Young *et al.* (1992 *apud* BROSEGHINI *et al.*, 2018) representado pela Equação 3.20.

$$\log C_p = -18,184 + 35,84 \Lambda - 22,35 \Lambda^2 + \frac{22930 \Lambda}{T} - 0,06257 \% FeO - 0,04256 \% MnO + 0,359 (\% P_2 O_5)^{0.3} \quad (3.20)$$

Onde  $C_p$  é a capacidade fosfato

Oliveira (2014) aponta 3 modelos para analisar o coeficiente de partição do fósforo com base na composição média das escórias, mostradas pelas Equações 3.21, 3.22 e 3.23.

$$\log L_p = 0,072 \{ (\% CaO) + 0,3 (\% MgO) + 0,6 (\% P_2 O_5) \} + 2,5 \log (\% Fe) + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (3.21)$$

$$\log L_p = \frac{21740}{T} - 9,87 + 0,071 BO + 2,5 \log [\% O] \quad (3.22)$$

Sendo:

$$BO = (\% CaO) + (\% CaF_2) + 0,3 (MgO)$$

$$[\% O] = (0,1T - 155,3) 10^{-4} (\% FeO)$$

$$\log L_p = \frac{22350}{T} 0,08 (\% CaO) + 2,5 \log (\% Fe) - 16 \quad (3.23)$$

Onde  $L_p$  é o coeficiente de partição para o fósforo;

Dos quais o último modelo tem sido mais utilizado em trabalhos recentes.

Wei (1993 *apud* BROSEGHINI *et al.* 2018) descrevem a reação de desfosforação como uma reação controlada pelo transporte de massa, sendo descrita pela Equação 3.24.

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = K_p \frac{A\rho_m}{W_m} ([\%P_t] - [\%P_{eq}]) \quad (3.24)$$

Onde:  $\frac{d[\%P]}{dt}$  é a taxa de desfosforação;

$K_p$  é o coeficiente de transferência de massa do fósforo(m/s);

$A$  é a área de contato ( $m^2$ );

$\rho_m$  é a densidade do metal ( $kg/m^3$ );

$W_m$  é a massa do metal (kg);

$[\%P_t]$  é a concentração de fósforo a um certo tempo;

$[\%P_{eq}]$  é a concentração de fósforo de equilíbrio.

### 3.5 Transferência de massa

A Figura 3.5 demonstra uma clara relação de proporcionalidade entre a taxa de transferência de enxofre com um aporte de energia ao sistema por tonelada de material, nesse caso interpretada pela energia cinética da injeção de gás e suas diferentes vazões. Nota-se que em um ponto há um aumento considerável da inclinação da reta. Esse efeito é atribuído à formação de uma camada emulsificada que altera consideravelmente a área de contato entre o metal e a escória (GOSH 2001). O processo de mistura entre as fases pode ser observado pela Figura 3.6, no qual o fluxo com maior velocidade, impulsionado pelos gases de injeção, promovem o arraste de escória para o seio do metal. Com o aumento da agitação da superfície é natural perceber que mais partículas de escória serão arrastadas, logo formando a emulsão metal-escória(SILVA e SILVA, 2017).

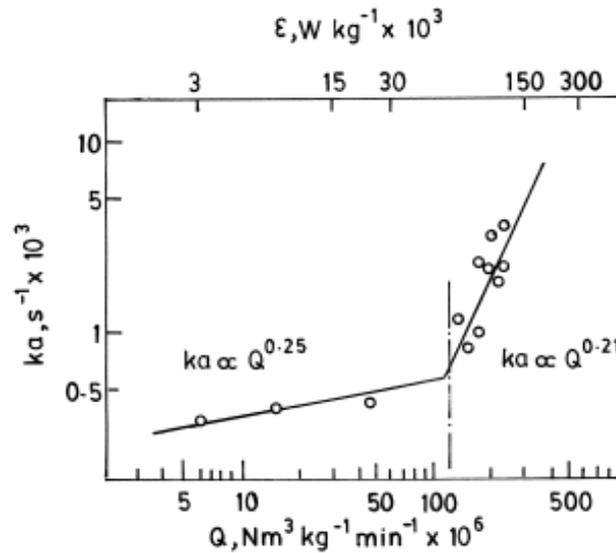


Figura 3.5 Variação da taxa de transferência de enxofre pela energia aplicada por tonelada de material (GOSH, 2001).

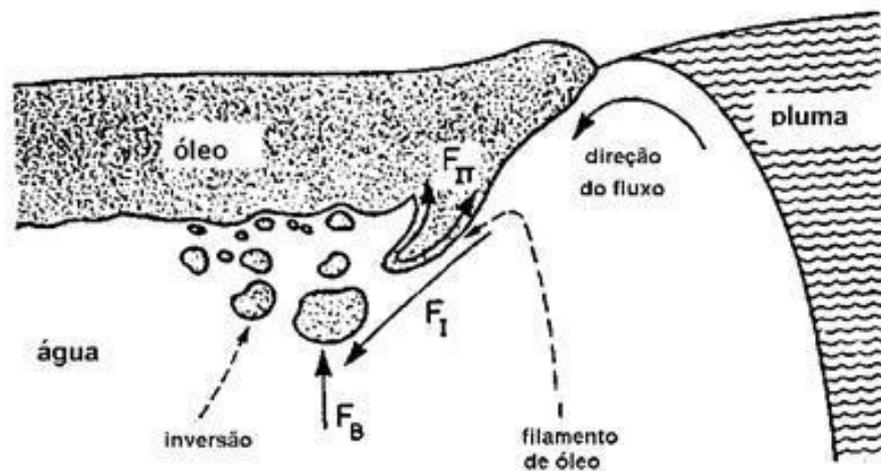


Figura 3.6 Mecanismo para o processo de emulsificação em panela (SILVA e SILVA, 2017).

A reação de dessulfuração e a de desfosforação são majoritariamente controladas pelo processo de transferência de massa. Dessa maneira um modelo que pode ser adotado para a avaliação da transferência é o modelo dos filmes contíguos. Nesse, admite-se que as reações que ocorrem na interface metal-escória sejam extremamente rápidas, ou seja, dadas as elevadas temperaturas envolvidas, não seriam etapas controladoras. O caso da retirada de enxofre do metal pode ser representado pela Figura 3.7 (SESHADRI et al. 1997).

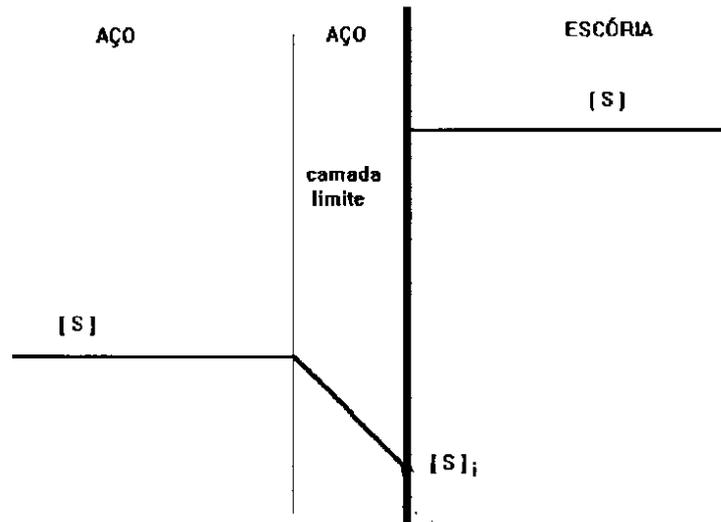


Figura 3.7 Esquema da variação de concentração de enxofre no metal, camada limite e escória pelo modelo de filmes contíguos (adaptado SESHADRI *et al.*, 1997).

Então, a resistência ao transporte na escória seria desprezível e processo seria controlado por transporte de massa descrito pela Equação 3.25:

$$n_i = A_i K (C - C_m) \quad (3.25)$$

Onde:  $n_i$  é a massa de material transferida (mol/s)

$A_i$  é área da interface (m<sup>2</sup>);

$K$  é o coeficiente de transferência de massa (m/s);

$C$  é a concentração na interface de reação (mol/m<sup>3</sup>);

$C_m$  é a concentração no seio do metal (mol/m<sup>3</sup>).

Kim e Fruehan (1987) e Chou *et al.* (2003) utilizaram para base de seus modelos de transferência de massa a frio a Equação 3.26. Para os trabalhos foi utilizado o traçador orgânico timol (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O) e analisando a sua transferência da água para tipos diferentes de óleo.

$$\frac{dw}{dt} = -k_w A_i (C_i - C_b) \quad (3.26)$$

Onde:  $w$  é a quantidade de timol (g);

$t$  é o tempo (s);

$k_w$  é o coeficiente de transferência do timol (cm/s)

$C_i$  é a concentração inicial de timol (g/m<sup>3</sup>);

$C_b$  é a concentração de equilíbrio (g/cm<sup>3</sup>).

Sabendo que a massa de timol pode ser escrita como o produto da concentração com o volume de solução (Equação 3.27) e combinando com a Equação 3.26, Kim e Fruehan (1987) chegam à Equação 3.28.

$$w = C_w V_w \quad (3.27)$$

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{-k_w A}{V_w} (C_w - C'_w) \quad (3.28)$$

Onde:  $C_w$  é a concentração do timol na água (ppm);

$C'_w$  é a concentração de equilíbrio do timol na água (ppm);

$V_w$  é o volume de água (cm<sup>3</sup>).

Estabelecendo o coeficiente de partição para o timol entre água e óleo pela Equação 3.29 e considerando a preservação de massa do timol no processo, Equação 3.30. Pode-se combinar as Equações 3.29 e 3.30 com a Equação 3.28 e integrar para chegar à Equação 3.31 e finalmente à Equação 3.32.

$$L_t = \frac{C'_o}{C_o} \quad (3.29)$$

$$(C_w^0 - C_w) V_w = C_o V_o \quad (3.30)$$

Onde:  $L_t$  é o coeficiente de partição do timol;

$C'_o$  é a concentração de equilíbrio do timol no óleo (ppm);

$C_o$  é a concentração de do timol no óleo (ppm);

$V_o$  é a volume de óleo (cm<sup>3</sup>).

$$- \int_{C_w^0}^{C_w} \frac{dC_w}{(1+L_t V_w/V_o) C_w - C_w^0 L_t V_w/V_o} = \frac{k_w A}{V_w} \int_0^t dt \quad (3.31)$$

$$-\frac{\ln[(1+L_t V_w/V_o)C_w/C_w^0-L_t V_w/V_o]}{1+L_t V_w/V_o} = \frac{k_w A}{V_w} t \quad (3.32)$$

Onde:  $V_w$  é o volume de solução aquosa;

$C_w$  é a concentração em determinado momento;

$C_w^0$  é a concentração inicial na solução aquosa;

$A$  é área de contato;

Observando a Equação 3.32, ao traçar curvas do Lado Esquerdo da Equação em função do tempo com variação da vazão de gás utilizado (em litros por minuto), serão obtidas retas com o coeficiente angular igual a  $k_w A/V_w$ , como mostrado na Figura 3.8 (KIM E FRUEHAN, 1987).

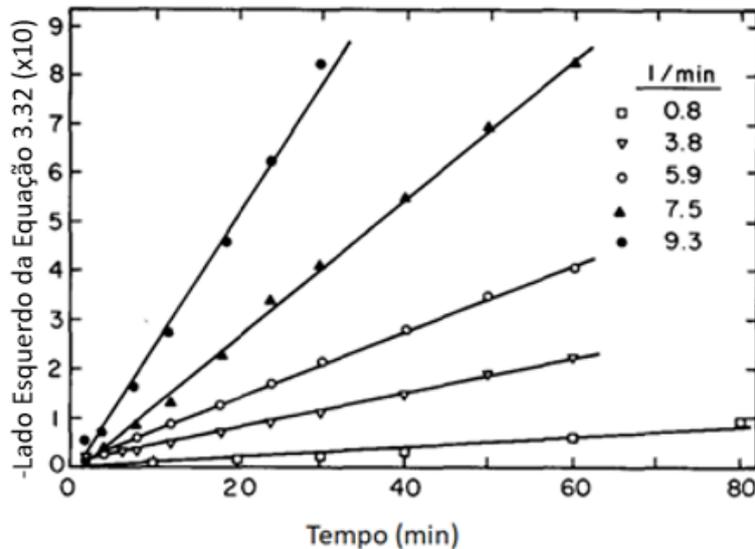


Figura 3.8 Variação do lado esquerdo da Equação 3.32 em função do tempo e diferentes vazões de gás (adaptado Kim e Fruehan, 1987).

Dessa maneira, estabelecendo uma relação empírica de proporção entre a vazão de gás e a taxa de transferência de massa, dada pelo produto do coeficiente de transferência de massa e a área da interface ( $k_w A$ ) (KIM E FRUEHAN, 1987 e CHOU *et al.*, 2003). Provando o fenômeno observado na Figura 3.4.

### 3.6 Modelamento físico

Chou *et al.* (2003) destacam que atualmente dois métodos são aceitos para a visualização do efeito de mistura entre aço e escória e definição de parâmetros importantes para o processo de dessulfuração, os modelos reais e modelamento a frio.

O primeiro é melhor descrito por Bell (1981) trata-se do uso de modelos reais seguindo as proporções corretas de aço e escória às temperaturas normais de operação. Por sua vez esse método pode ser dividido em duas classes: o direto e o indireto. No primeiro há o contato direto entre o metal e a escória e subsequente medida do coeficiente de partição entre as fases. Bell (1981) relata que esse possui uma alta dificuldade para sua aplicação, devido à necessidade da utilização de um cadinho que seja completamente inerte, tanto para o metal, quando para a escória. Muitos trabalhos indicam o uso de cadinhos de grafite, mas ao mesmo tempo, esse tipo de cadinho limita os testes para composições restritas de escórias e ligas saturadas em carbono. Já o método indireto é feito a partir do estudo da escória e do metal em separados. Além de permitir o uso de cadinhos inertes para cada fase, aumentando consideravelmente as composições das duas fases que podem ser estudadas, essa metodologia também dá informações sobre o comportamento termodinâmico das relações escória-gás e metal-gás. Porém, além das dificuldades citadas, os métodos reais ainda apresentam problemas quanto às altas temperaturas utilizadas nos testes, a difícil visualização dos fenômenos e por último necessitam de maquinários especiais, que elevam consideravelmente os custos para esse tipo de ensaio.

O segundo método, são os modelos a frio, geralmente utilizando água, para representação do aço e algum tipo de óleo para a escória. Ao contrário do método real, os modelos a frio são de fácil construção, observação de fenômenos e com os custos de maquinário consideravelmente mais baixos (CHOU *et al.*,2003).

Em seu trabalho, Chou *et al.* (2003), evidenciam os experimentos de Zhu (1996 *apud* CHOU *et al.*, 2003) nos quais foram utilizadas técnicas eletroquímicas para

investigar o fenômeno de mistura variando o número e posicionamento das ventaneiras e localização para injeção do traçador.

Com os avanços da computação, o uso de modelos computacionais em softwares como *CFX* e *Fluent* tem sido uma grande ferramenta para visualização dos fenômenos tanto de transporte de massa quando simulações fluidodinâmicas gerais. Entretanto, esses ainda devem ser validados por modelamentos físicos ou dados experimentais para que se tenha certeza que os resultados obtidos pelas simulações representem a realidade.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um modelo em acrílico da parte inferior de um reator BOF, em escala 1:25, água para simular o aço, diferentes óleos para simular a escória e um traçador para representar a transferência de massa de enxofre e o fósforo entre o metal e a escória. O traçador escolhido foi o timol dissolvido em água, com uma concentração inicial de aproximadamente 110ppm.

De modo a assegurar uma camada contínua de sobrenadante utilizou-se uma relação volumétrica óleo/água da ordem de 0,2. Analisou-se a influência da vazão de gás e das características de três tipos de óleos, sendo eles: óleo de soja, óleo de parafina e SAE 10W30 (óleo automotivo comum).

O modelo emprega 12 ventaneiras igualmente espaçadas, a uma distância de dois terços do raio em relação ao centro, para a injeção de gás. A coleta de amostras foi realizada na parede inclinada no modelo, como mostrado na Figura 4.1.

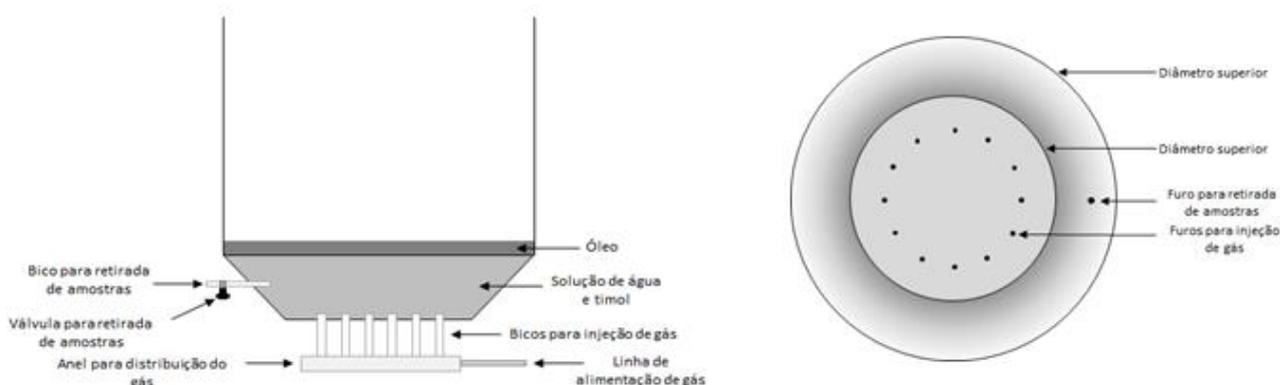


Figura 4.1 Esquema do modelo utilizado e vista superior.

A análise das amostras de solução foi realizada em um espectrofotômetro modelo UV-5100 (Metash Instruments Co. Ltd.) e os resultados interpretados pelo uso do programa MetaSpec Pro versão 2.2.13.0720. Foi feita uma análise do espectro de absorção da solução de água e timol 110ppm, Figura 4.2. É possível identificar 2 picos de absorção principais, nos comprimentos de onda de 215nm e 275nm. Foi escolhido utilizar o pico de 275nm assim como no trabalho de Kim e Fruehan

(1987). Esse pico foi escolhido pois é o menos afetado pela presença de álcool e outras possíveis contaminações na solução.

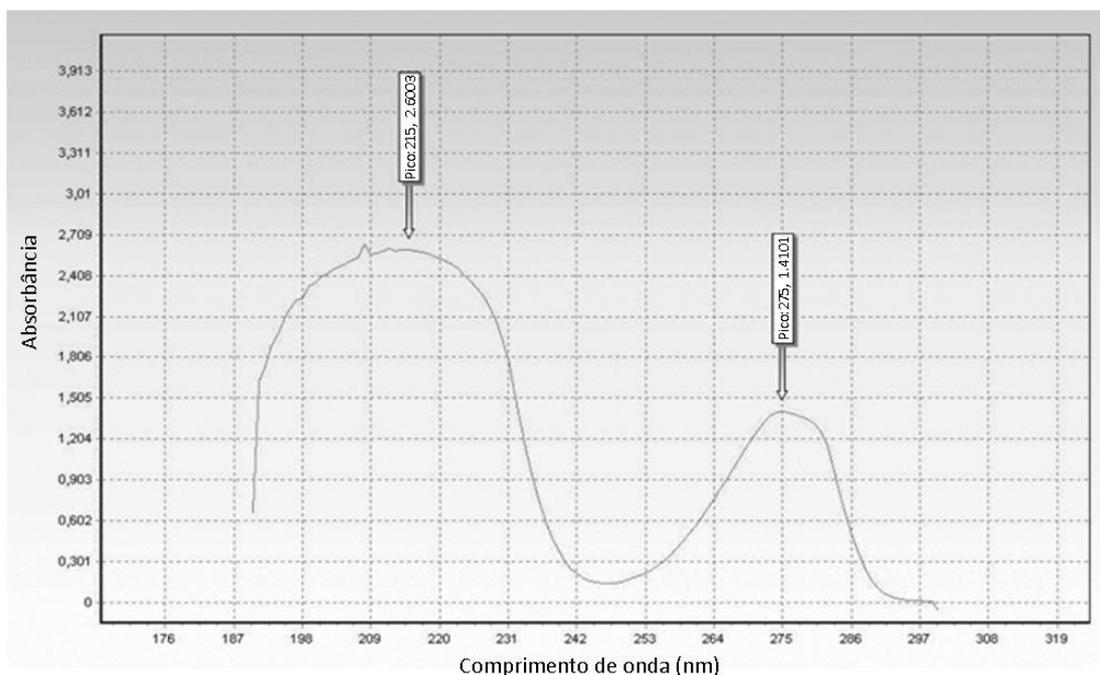


Figura 4.2 Espectro de absorção da solução de água e timol à 110ppm.

#### 4.1 Preparo de solução de timol

Em experimentos anteriores que utilizavam o mesmo princípio de análise de transferência, determinou-se que embora o timol tenha uma solubilidade teórica de 1g/l de água à temperatura ambiente seus cristais possuem baixa molhabilidade, então mesmo com a aplicação de uma agitação intensa por um tempo prolongado os cristais não se dissolvem completamente sendo facilmente observados sobrenadando a solução e conseqüentemente a solução resultante tem um teor consideravelmente inferior ao desejável.

Deparado com esse problema duas metodologias foram desenvolvidas para o preparo da solução de água e timol. A primeira envolve o aquecimento da água entre 40°C e 45°C. Deve-se notar que mesmo estando abaixo da temperatura de fusão do timol (50°C), a utilização de temperaturas mais altas pode acarretar a perda de uma fração do timol devido a sua alta volatilidade. Em seguida com o

auxílio de um agitador magnético forma-se um vórtice na água aquecida e então faz-se a introdução do timol. A presença do vórtice é importante para diminuir ao máximo a área de contato entre o timol e a atmosfera e com a turbulência formada, promover uma mistura rápida entre o timol e a água. Após a introdução do timol a solução deve permanecer em agitação por aproximadamente 15 minutos para garantir que todos os cristais tenham sido completamente dissolvidos.

O segundo método envolve a dissolução do timol em álcool etílico padrão analítico (P.A.). No álcool o timol possui uma solubilidade de 1g/ml e sua molhabilidade é consideravelmente maior no álcool quando comparado à água, logo não há resquícios de cristais sobrenadantes. Então para produção de um litro de solução é feita a mistura de 0,0011 gramas de timol em 10 ml de álcool. A solução de álcool e timol é adicionada em um balão de um litro e preenchida com água destilada. Um ponto importante a se destacar é que somente o álcool etílico P.A. pode ser utilizado para esse procedimento, já que ele interfere de maneira negligenciável na absorção do comprimento de onda de 275nm utilizado para as análises das amostras, como observável na Figura 4.3.

Vale notar que o método com o álcool produz soluções com teores mais próximos ao esperado devido a uma taxa menor de volatilização do timol sendo então o método escolhido para a produção das soluções base para os testes. Em contrapartida esse método é mais oneroso devido ao uso de álcool etílico P.A..

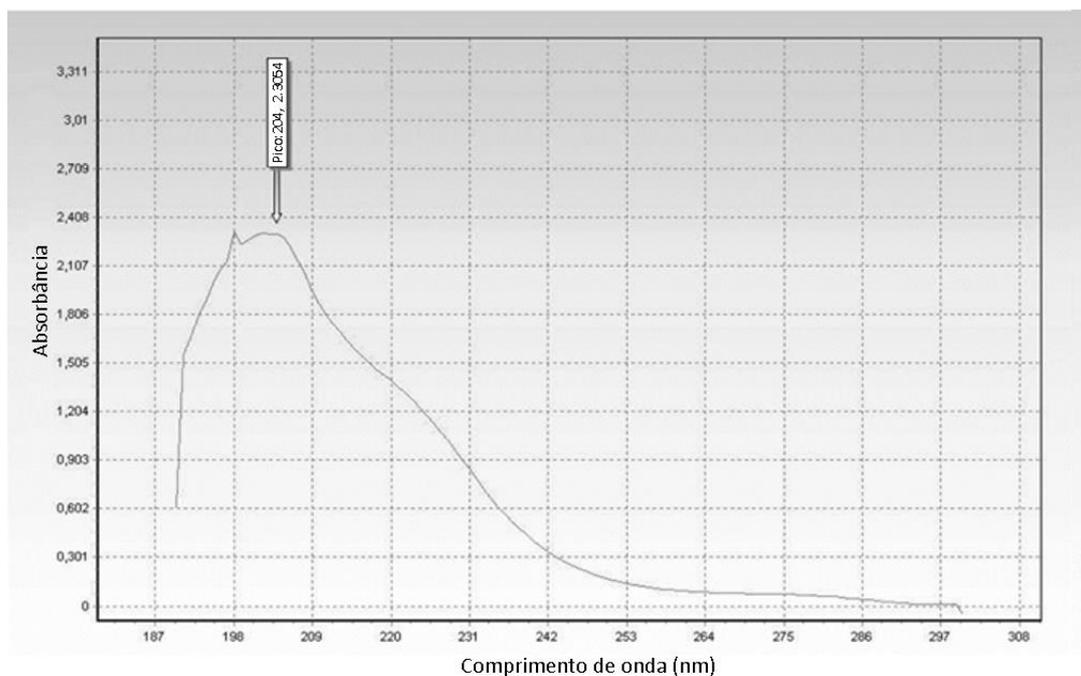


Figura 4.3 Espectro de absorção do álcool etílico P.A..

## 4.2 Propriedade dos óleos

As propriedades relevantes dos óleos selecionados para os testes podem ser observadas na Tabela 4.1. Valores de coeficiente de partição de timol (entre óleo e água) foram determinados, seguindo o procedimento descrito por Peixoto (2019).

Tabela 4.1 Propriedade dos óleos.

	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (mPa.s)	Tensão interfacial com água (mN/m)	Coefficiente de partição de timol
Água	998	1	-	-
Soja*	914,3	52,2	15,57	439,2
Parafina**	798	1,95	27,36	47,3
10W30*	855	135,3	12,9	35,3

\* Valores obtidos por Peixoto (2019); \*\* Valores medidos.

## 4.3 Montagem de uma Curva Padrão

Para a análise das amostras retiradas durante o procedimento e verificação do teor inicial das soluções de água e timol foi construída uma curva padrão utilizando o próprio software MetaSpec Pro para o comprimento de onda de 275nm. Para esse procedimento foram preparadas soluções contendo 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm, 75ppm, 100ppm e 120ppm de timol pelo método com álcool, para se assegurar que

as concentrações finais fossem o mais próximo possível do desejável. Uma vez estabelecida a curva padrão, os mesmos padrões utilizados serão analisados antes de cada sequência de amostras para comprovar que a acuracidade da curva foi mantida. Uma vez estabelecida a curva, essa poderá ser utilizada para trabalhos futuros.

#### 4.4 Cálculo do coeficiente de partição

Para o cálculo do coeficiente de partição para os óleos utilizados no modelo com agitação por gás, um experimento em bancada foi idealizado. Neste um béquer de 1 litro é colocado em um agitador magnético, preenchido com a solução aquosa com 100ppm de concentração de timol e o volume equivalente do óleo a ser testado é adicionado (respeitando a proporção escória/aço), como idealizado na Figura 4.4. Faz-se uma primeira medida da concentração de timol na solução e o agitador é ligado por 24 horas para que o equilíbrio do timol entre a água e o óleo seja atingido. No final desse tempo é retirada outra amostra e afere-se a concentração final de timol. Esse teste é repetido 5 vezes para cada óleo e os resultados do coeficiente de partição são calculados a partir da Equação 4.1.

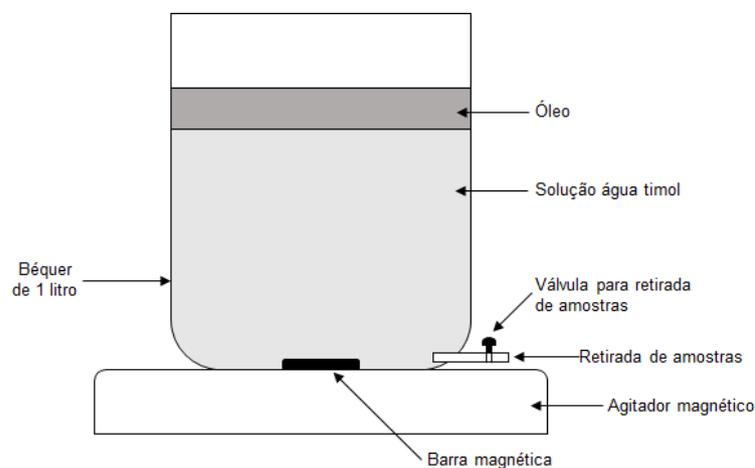


Figura 4.4 Esquema teste de bancada para determinação do coeficiente de partição.

$$L = \frac{C'_w}{(C_w - C'_w)V_w/V_o} \quad (4.1)$$

#### 4.5 Cálculo de vazões

Para se estimar a vazão de gás a ser utilizada no modelo adotou-se o critério de similaridade baseado no adimensional de Froude modificado. Este adimensional pode ser interpretado como a razão entre a força de inércia do gás injetado (responsável pela agitação que o gás impõe ao banho) e a força que contribui para a estabilidade e separação das camadas dos líquidos, isto é o empuxo, como mostrado na Equação 4.2.

$$Fr = \frac{\rho_{gás} V^2}{(\rho_{metal} - \rho_{escória}) D g} \quad (4.2)$$

Onde:  $Fr$  é o número adimensional de Froude;

$V$  é a velocidade do gás no bico da ventaneira(m/s);

$\rho_{gás}$ ,  $\rho_{metal}$ ,  $\rho_{escória}$  são as densidades do gás, metal e escória respectivamente;

$g$  é a gravidade(m/s<sup>2</sup>);

$D$  é o diâmetro característico do reator (m).

Como ressaltado por Peixoto (2019) ainda deve-se considerar a variação de volume do gás devido ao efeito de expansão térmica e de compressão em função do peso da coluna de metal. Esse fator de expansão pode ser calculado pela Equação 4.3.

$$F_{exp} = \frac{T_{aço}}{273} \frac{1,013 \times 10^5}{P_{ambiente} + \rho_{aço} g H_s} = \frac{1873}{273} \frac{1,013 \times 10^5}{1,013 \times 10^5 + 7000 \times 9,81 \times 2,25} = 2,71 \quad (4.3)$$

Onde:  $F_{exp}$  é o fator de expansão do gás;

$T_{aço}$  a temperatura do aço (K);

$\rho_{aço}$  a densidade do aço líquido;

$H_s$  a altura da coluna de aço.

Desta forma, a relação entre vazões de gás, no modelo e reator industrial, pode ser escrita como (Equação 4.4):

$$\frac{Q_m}{F_{exp} Q_r} = \sqrt{\frac{(\rho_{metal} - \rho_{escória}) \rho_{ar}}{(\rho_{solução} - \rho_{oleo}) \rho_{Ar}} \lambda^{5/2}}; \quad Q_m = 2,71 k \lambda^{5/2} Q_r \quad (4.4)$$

Onde:  $Q_m$  é a vazão do modelo;

$Q_r$  é a vazão do reator;

$\rho_{ar}$ ,  $\rho_{Ar}$ ,  $\rho_{solução}$ ,  $\rho_{oleo}$ , são as densidades, do ar injetado no modelo, do argônio, da solução água-timol respectivamente;

$k$  é uma constante definida a partir dos valores de densidade;

$\lambda$  é o fator de escala.

A Tabela 4.2 apresenta as dimensões do modelo e do reator industrial, para um fator de escala de 1:25. Para o cálculo das vazões de gás do modelo, foi considerado que as vazões utilizadas industrialmente variam entre 400 e 600 Nm<sup>3</sup>/hora e valores típicos aproximados de densidades do aço líquido, escória líquida e argônio.

Tabela 4.2 Comparação entre parâmetros do modelo e do protótipo.

	<b>Industrial</b>	<b>Modelo</b>
Diâmetro superior (mm)	6075	245
Diâmetro inferior (mm)	3975	155
Altura da parte inclinada (mm)	2250	80
Vazão de gás	400 a 600 (Nm <sup>3</sup> /h)	4,84 a 7,84 (l/min)

Tendo em vista a janela de vazões calculada foi escolhido utilizar vazões de 3l/min, 5l/min, 7l/min e 9l/min para os óleos de soja e parafina, sendo que a vazão de 3 litros por minuto foi escolhida justamente por representar um ponto para o qual a agitação do gás não seria o suficiente para uma extração satisfatória. Para o teste com o óleo 10W30 foi escolhido não utilizar a vazão de 3l/min e também empregar uma vazão consideravelmente acima do esperado (12 l/min), para garantir emulsificação do óleo.

#### **4.6 Condução de experimentos**

A vazão de gás (ar pressurizado) foi controlada – na faixa de 3 a 12 l/min - por meio de controladores de vazão mássica (FMA-78P2o, FMA-770A e Aalborg GFC 37). Após a regulagem do fluxo de gás o modelo foi preenchido com 2 litros de solução aquosa timol 110ppm, tendo sido retirada de imediato uma amostra de referência. Ao início dos experimentos foram adicionados 0,40 litros de óleo; a amostragem

consistiu na retirada de alíquotas de cerca de 15ml de solução, ao longo dos experimentos. O material coletado foi filtrado em filtros de papel para retirar quaisquer resíduos de óleo que possam interferir na leitura da amostra; os béqueres (utilizados como porta amostra) são selados com papel alumínio para evitar perda de timol por volatilização. Por último, a medição da concentração de timol nas amostras foi realizada com o uso do espectrofotômetro. Os dados foram tratados, permitindo a construção de uma curva que retrata a queda concentração em função do tempo. O procedimento foi repetido para cada uma das condições propostas (vazões de gás e tipo de óleo) em triplicata.

Para a lavagem dos recipientes em contato com timol é realizado dois enxágues com uma solução de aproximadamente uma parte em dez de álcool etílico P.A. e água destilada, seguido de dois enxagues com água destilada pura para retirada de todo timol dos frascos a fim de evitar a contaminação para testes futuros. Para as cuvetas utilizadas no espectrofotômetro, primeiramente, deve-se limpar as mesmas com um desengordurante comercial com o auxílio de hastes flexíveis com pontas de algodão, para retirar quaisquer resíduos de óleo que possam ter passado pelos filtros de papel, e em seguida repetir o mesmo procedimento de lavagem utilizado para os recipientes de amostragem.

#### **4.7 Filmagens**

Para ilustrar o estado de agitação no sistema água/óleo foram realizadas filmagens utilizando uma câmera Sony HDRCX-405 de alta definição, sob iluminação de refletores LED. Para facilitar a identificação das gotas de óleo, esses foram tingidos com um corante azul.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curva Padrão

A curva padrão estabelecida pelo MetaSpec Pro pode ser observada pela Figura 5.1, onde foi traçada uma reta com os padrões propostos de 0ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm, 75ppm, 100ppm e 120ppm e considerando comprimento de onda no espectro UV de 275nm. A partir dessa o valor de absorbância das amostras pode ser comparado e traduzido para um valor de concentração, utilizando a Equação 5.1.

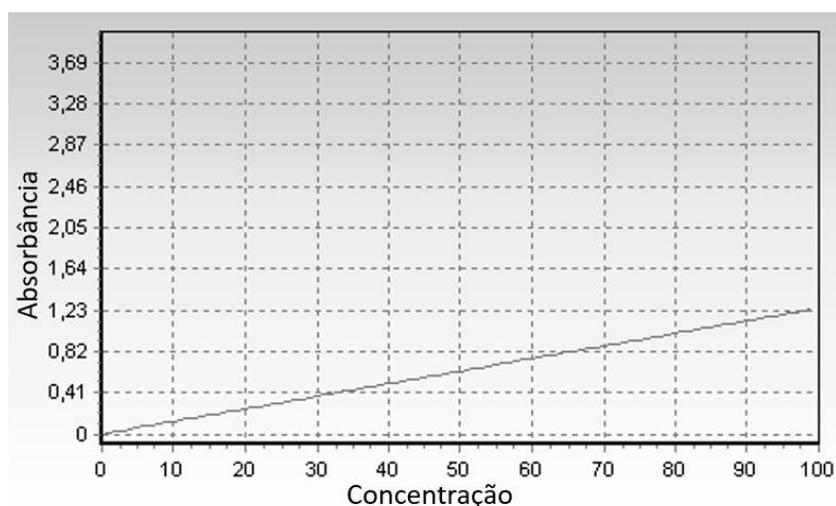


Figura 5.1 Curva padrão criada

$$Con = 80,2650 \times Abs \quad (5.1)$$

Onde: *Con* é a Concentração da amostra (ppm);

*Abs* é a Absorbância.

### 5.2 Resultados

Os dados apresentados a seguir foram submetidos ao 50º congresso de Aciaria, Fundição, e Metalurgia de Não-Ferrosos, que será realizado na cidade de São Paulo em outubro de 2019 como um trabalho de mesmo título dessa monografia.

Os resultados dos testes podem ser observados nas Figura 5.2, 5.3 e 5.4 que apresentam gráficos normalizados da média percentual de queda de concentração

do timol na solução aquosa, com a variação de tipos de óleo sobrenadante e vazões de gás utilizado através do tempo de teste.

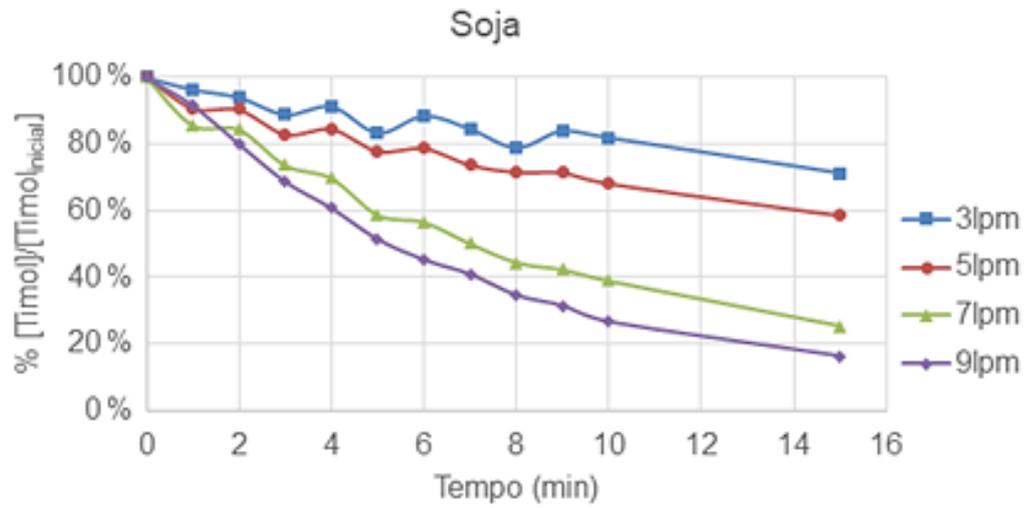


Figura 5.2 Variação da concentração de timol em solução aquosa para o óleo de soja.

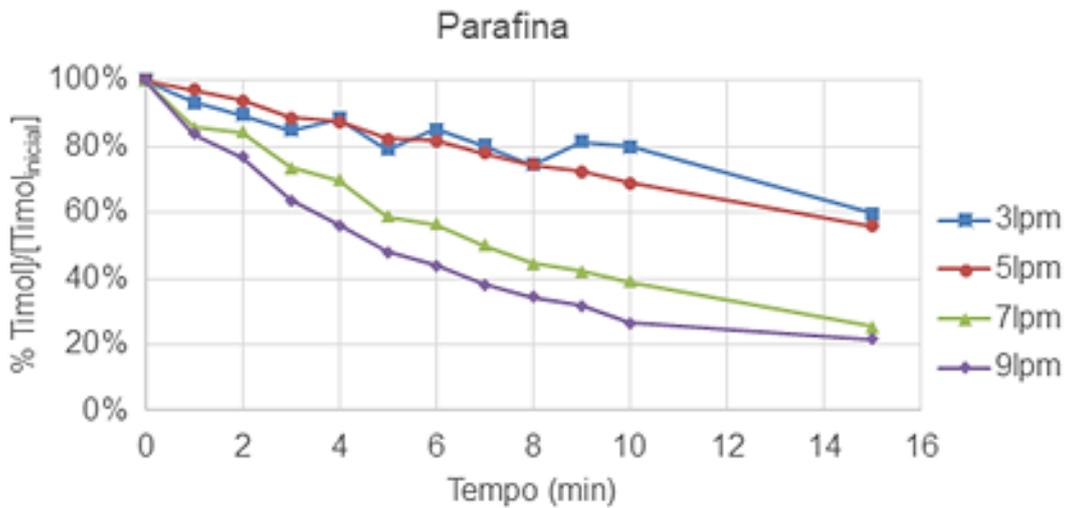


Figura 5.3 Variação da concentração de timol em solução aquosa para o óleo de parafina.

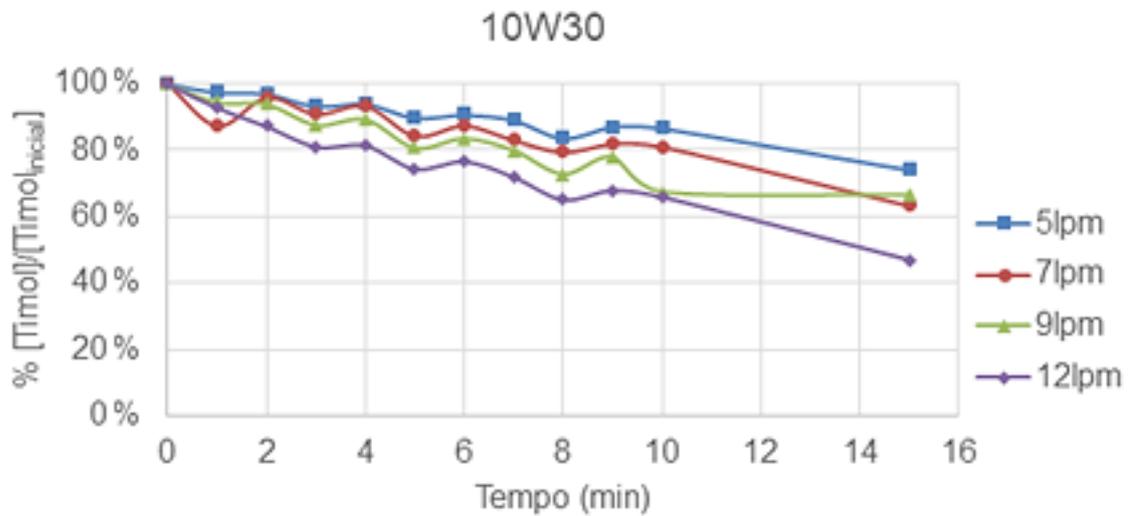


Figura 5.4 Variação da concentração de timol em solução aquosa para o óleo de 10W30.

### 5.3 Análises

Considerando os dados obtidos nestes experimentos é possível estimar o coeficiente de transferência de massa aparente, como destacado nos trabalhos de Kim e Fruehan (1987) e Chou *et al.* (2003), por meio da Equação 5.2, que é uma leve manipulação da Equação 3.32.

$$-V_w \frac{\ln[(1 + V_w/V_o L)C_w/C_w^0 - V_w/V_o L]}{1 + V_w/V_o L} = k_w A t \quad (5.2)$$

Como há a formação de inúmeras gotas, torna-se impraticável o cálculo da área de contato real entre a solução aquosa e o óleo, dessa maneira, escolhe-se determinar o coeficiente de transferência de massa aparente, obtido pela multiplicação do coeficiente de transferência de massa pela área ( $K_w A$ ). Assim, aplicando-se regressões lineares da Equação 5.2 entre o Lado Esquerdo da Equação (LEE) em relação ao tempo, é possível chegar ao valor do coeficiente de transferência de massa aparente como a inclinação das retas geradas. A boa correlação destes cálculos pode ser comprovada pelos valores  $R^2$  obtidos a partir do modelo proposto por Kim e Fruehan (1987), como mostrado nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

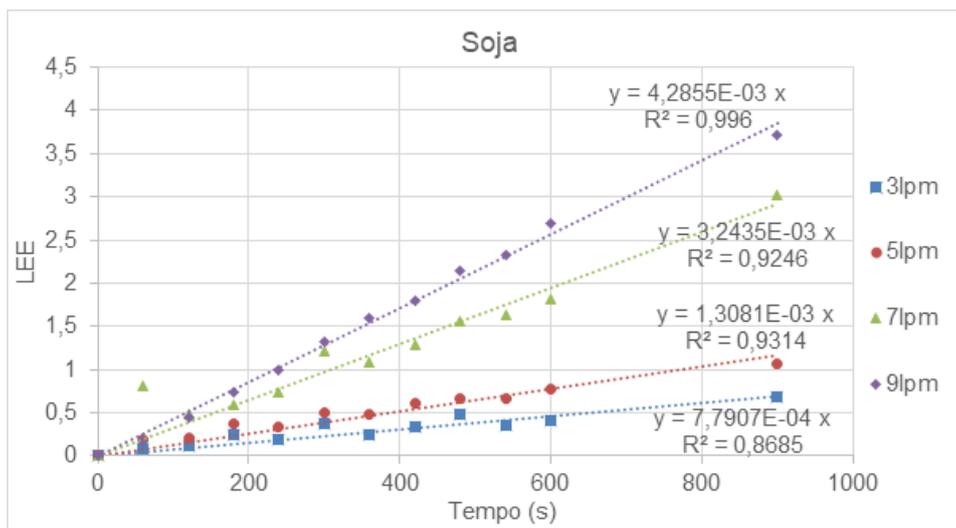


Figura 5.5 Regressão linear referente à Equação 5.2, para o óleo de soja.

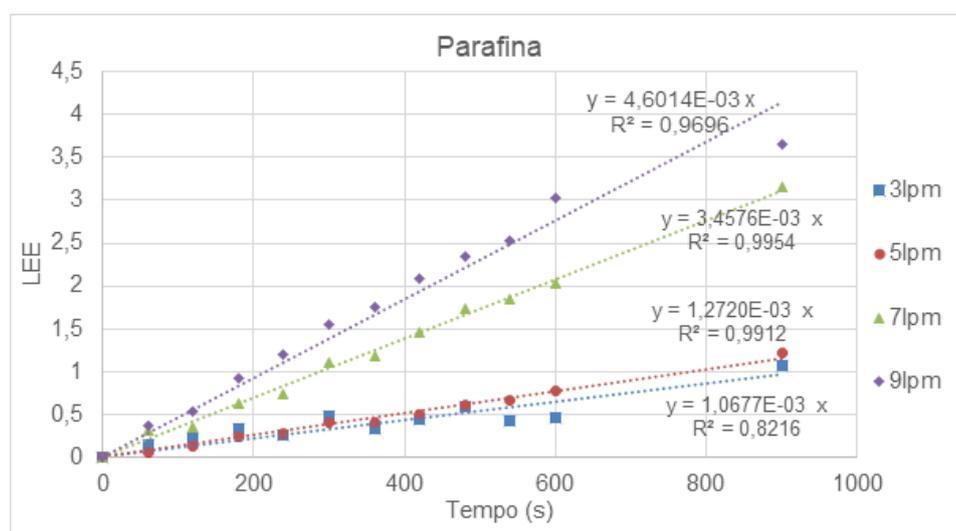


Figura 5.6 Regressão linear referente à Equação 5.2, para o óleo de parafina.

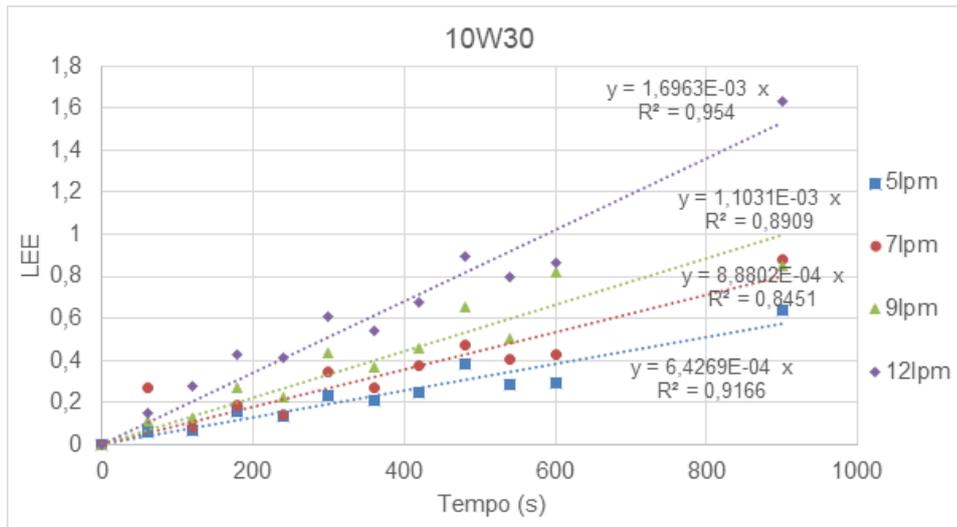


Figura 5.7 Regressão linear referente à Equação 5.2, para o óleo 10W30.

Para uma melhor comparação entre o modelo físico e reatores industriais é conveniente correlacionar os valores de coeficiente de transferência de massa à quantidade específica de energia cedida aos líquidos, pelo gás injetado. Este aporte de energia foi estimado pela Equação 5.3 (SESHADRI *et al.*, 2010).

$$\varepsilon = \frac{\dot{n} RT}{M} \ln \left( 1 + \frac{\rho_{solução} g H_a}{P_a} \right) \quad (5.3)$$

Onde:  $\dot{n}$  é a vazão de ar (mols/s);

$T$  é a temperatura (K);

$M$  é a massa de solução aquosa(kg);

$\rho_{solução}$  é a densidade da solução aquosa;

$H_a$  é o nível de solução aquosa;

$P_a$  é a pressão ambiente (Pa);

$R$  é a constante universal dos gases (J/K.mol).

Esta formulação desconsidera a camada de óleo, e os resultados podem ser observados na Tabela 5.1. A relação obtida, entre coeficiente de transferência de massa aparente em função da energia de agitação,  $\varepsilon$ , para cada um dos óleos, pode ser visualizada na Figura 5.8.

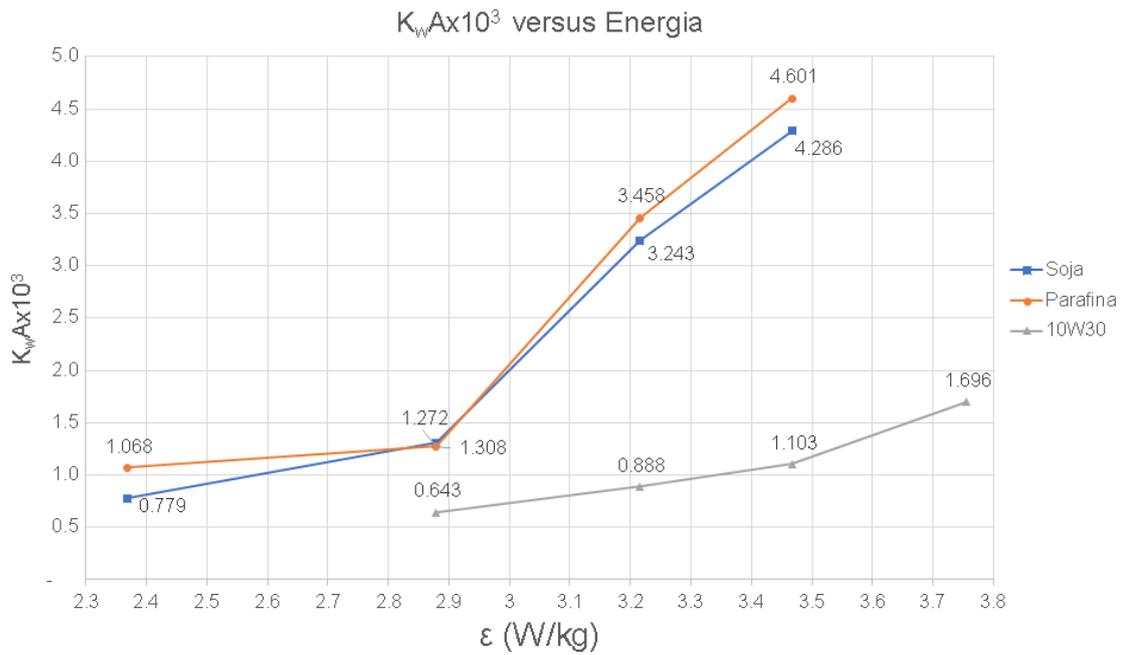


Figura 5.8 Coeficiente de transferência de massa aparente ( $K_w A$ ) versus energia de agitação por quilo.

Tabela 5.1 Conversão de vazão para energia.

Vazão (l/m)	Energia fornecida (W/kg)
3	2,37
5	2,88
7	3,22
9	3,47
12	3,75

Na Figura 5.8 observa-se um resultado muito similar ao determinado por Gosh (2001) e Fruehan e Kim (1988), os quais indicaram duas zonas distintas de transferência de massa: a primeira com uma pequena inclinação, onde há uma baixa agitação logo pouca transferência de massa, a segunda de maior inclinação na qual a extração alcança níveis mais significativos em função da intensificação de emulsificação.

O estado de emulsificação de cada óleo, em função da vazão de gás, pode ser evidenciado pelas filmagens, tal como exposto na Figura 5.9.

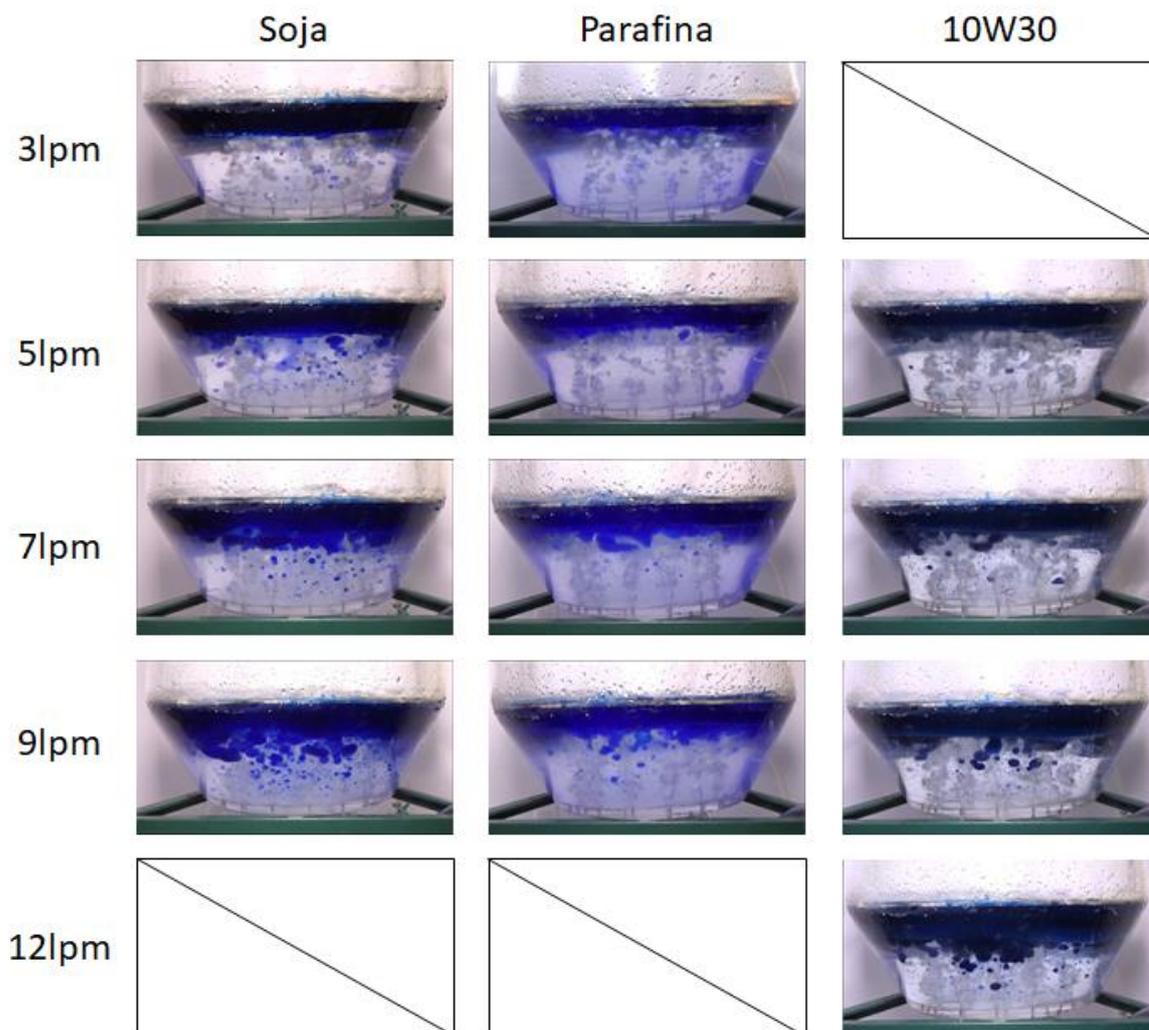


Figura 5.9 Imagens do comportamento da camada de óleo em função da vazão de ar injetado.

Em geral observa-se o aumento considerável no número de gotas de óleo formadas e da profundidade que as gotas alcançam dentro do modelo com o aumento da vazão, de maneira a aumentar tanto a área de contato óleo/solução quanto o tempo para a transferência de massa, efetivamente aumentando o  $K_wA$ , como foi mostrado nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

Observa-se a partir das filmagens a formação de microgotas de óleo, predominante nos testes com o óleo de parafina, evidenciada pela turbidez da água em todas as condições de agitação. Esse efeito pode ter colaborado para a extração de timol consideravelmente alta nos testes utilizando óleo de parafina.

Corroborada principalmente pelo comportamento do óleo 10w30, é clara a influência da viscosidade sobre o coeficiente de transferência de massa aparente. Apesar de apresentar um coeficiente de partição similar ao óleo de parafina, devido à comparativamente alta viscosidade do óleo 10W30, se observa baixa emulsificação quando comparada aos demais óleos, levando a uma evidente baixa transferência de massa mesmo em vazões muito mais elevadas.

Uma análise similar pode ser traçada quando se compara o comportamento do óleo de soja com o óleo de parafina. O óleo de soja possui um coeficiente de partição muito superior, porém, a baixa viscosidade e densidade do óleo de parafina leva a uma tendência consideravelmente maior de desprendimento de gotas, implicando em um considerável aumento da área de contato óleo/solução que por si resulta em aumento do coeficiente de transferência de massa aparente, praticamente igualando ao comportamento do óleo de soja, e em vazões maiores o superando. Como mostrado por Han e Holappa (2003), altos valores de tensão superficiais são capazes de retardar o movimento das bolhas de gás, dessa maneira reduzindo a energia das mesmas e logo diminuindo o entranhamento da escória no metal. Também foi mostrado que, embora o valor da viscosidade não afete diretamente o balanço de forças entre os líquidos, quando as bolhas de gás atingem a camada de escória, uma parcela maior da energia cinética é gasta para superar as forças friccionais e promover o arrancamento de gotas de escória para o banho. Consequentemente com o aumento da viscosidade da escória, também é esperado que o entranhamento diminua.

Estes resultados podem ser qualitativamente sintetizados considerando os valores do adimensional de Capilaridade, como medida da facilidade de emulsificação, Equação 5.4. Este adimensional pode ser entendido como a razão entre a força de natureza viscosa necessária para produzir a ruptura da camada de líquido e a força de interface que resiste à emulsificação. Portanto maior o valor do adimensional de Capilaridade mais estável a interface.

$$Ca = \frac{v\mu}{\sigma} \quad (5.4)$$

Onde:  $v$  é a velocidade relativa entre os líquidos;  
 $\mu$  a viscosidade da fase a ser entranhada;  
 $\sigma$  a tensão interfacial entre os líquidos.

Os valores relativos de  $Ca$  são: 1 para óleo de parafina, 50 para o óleo de soja, 150 para o óleo 10W30; evidenciando a dificuldade de emulsificação deste último.

Os resultados reforçam a necessidade de se escolher um dessulfurante (escória líquida) com alto coeficiente de partição e baixa viscosidade na temperatura de operação, de forma a garantir altas taxas de transferência de massa.

Esse estudo reflete as condições de troca química relativas ao contato metal escória proporcionado pelo sistema de injeção de gás inerte; é de se esperar que as condições sejam alteradas pelo sopro de gás pela lança de topo.

## 6 CONCLUSÃO

Resultados experimentais determinados em modelo físico de um reator BOF, relativos à transferência de massa entre metal e escória tal como determinada pelo sistema de injeção de gás inerte permitem concluir que:

- Verificou-se um aumento considerável da taxa de transferência de massa com o aumento da energia de misturamento aportada aos líquidos;
- Os valores de coeficiente aparente de transferência de massa estão dispostos em duas regiões distintas, de baixa intensidade e baixos valores de coeficiente de transferência de massa e de alta intensidade e de altos valores de coeficiente de transferência de massa;
- Quanto a influência das propriedades dos óleos, com redução da viscosidade há um aumento da área superficial, aumentando a transferência de massa; um aumento da tensão superficial leva a um aumento da estabilidade da interface água/óleo, o que pode diminuir a taxa de transferência;
- Para os óleos escolhidos a diferença de densidade não apresentou uma influência significativa sobre o coeficiente aparente;
- Altos valores de transferência de massa são associados a altos valores de energia de mistura e baixos valores do adimensional de Capilaridade.

Para a melhor compreensão dos fenômenos de transferência de massa em um reator BOF, pode-se sugerir alguns o desenvolvimento de trabalhos futuros envolvendo a variação do número e geometria do número de ventaneiras ativas e ainda o estudo da injeção de gás por uma lança superior.

## REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ANDERSSON, M. A. T.; JÖNSSON, P. G.; NZOTTA, M. M. Application of the Sulphide Capacity Concept on High-basicity Ladle Slags Used in Bearing-Steel Production. **Iron and Steel Institute of Japan International**, v. 39, n. 11, p. 1140-1149. 1999.

BELL, H.B. Sulphur Solubility in Slags and Slag-Metal Sulphur Partition. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 20, n. 2, p.169-179. 1981.

CHOU, J. M.; CHUANG, M. C.; YEH, M. H.; HWANG, W. S.; LIU, S. H.; TSAI, S. T.; WANG, H. S. Effects of Process Conditions on Mixing Between Molten Iron and Slag in Smelting Reduction Vessel via Water Model Study. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 3 p. 195. 2003.

BROSEGHINI, F.C.; OLIVEIRA, H.C.C.; SOARES, S.G.; GRILLO, F.F.; OLIVEIRA, J.R. Evaluating the hot metal dephosphorization efficiency of different synthetic slags using phosphorus partition ratio, phosphate capacity and computational thermodynamics. **REM-International Engineering Journal**, v. 71, n. 2, p. 217-223, 2018.

COSTA, L.T. **Análise Integrada e Dinâmica dos Processos de Dessulfuração na Fabricação do Aço por Meio de Fluidodinâmica e Termodinâmica Computacional**. 2016. 177f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

FRUEHAN R.J., KIM SH. Two Phase Mass Transfer in Gas Stirred Reactors. In: Katz S., Landefeld C.F. **Foundry Processes**. Springer, Boston: Springer, 1988. p. 293-302

GHORAI S, ROY GG, ROY SK. Physical Simulation of Impurity Removal through Submerged Liquid Slag Injection in Steel Melt. **Iron and Steel Institute of Japan International**, v. 44, n. 1, p. 37–42, 2004.

GHOSH, A. Degassing and Decarburization of Liquid Steel. In: GHOSH, A. **Secondary steelmaking: principles and applications**. Flórida: CRC Press LLC, 2001, p. 187-223.

GONÇALVES, W.M. **Adequação do Processo de Fabricação de Aço LD, Utilizando Ferro-Gusa Líquido com Baixo Teor de Silício**. 2005. 87f. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2005.

HAIDA, O.; EMI, T.; SUDO, F.; YAMADA, S.; BADA, H. **Development of Lime-based Powder Reagent for Injection Desulfurization of Hot Metal in Torpedo Car**. Kawasaki Steel Technical Report, Chiba, 1982. p. 28-36.

HAN, Z.; HOLAPPA, L. Characteristics of Iron Entrainment into Slag Due to Rising Gas Bubbles. **Iron and Steel Institute of Japan International**, v. 43, n. 11, p. 1698–1704, 2003.

HOLBROOK, W. F.; JOSEPH, T. L. Relative Desulfurizing Powers of Blast Furnace Slags. **American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, Nova York, v. 120, p. 99-117. 1936.

INOUE, R.; SUITO, H. Sulfur Distribution Between Carbon-Saturated Iron Melt and Na<sub>2</sub>O -SiO<sub>2</sub> Slags. **Transactions Iron and Steel Institute of Japan**, Tóquio, v. 22, p. 514-523. 1982.

IWAMOTO, N. Structure of Slag. **Transactions of Joining and Welding Research Institute of Osaka University**, Osaka, v. 11, n. 2, p. 155-163. 1982.

KIM, S.; FRUEHAN, R.J. Physical Modeling of Liquid/Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Ladles. **Metallurgical Transactions B**, v.18B, p. 381-390, 1987.

KOR, G. J. W.; GLAWS, P. C. Ladle Refining and Vacuum Degassing. In: FRUEHAN, R. J.; WAKELIN, D.H. **Making Shaping and Treating of Steel**. Pittsburgh: American Institute of Steel Construction Steel Foundation, 1998, p.661-713.

MAIA, B.T. **Modelamento Físico e Matemático do Escoamento de Fluidos nos Processos BOF e EOF**". 2013.238f Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013.

MOTTA, M.N. **Modelagem do processo de desfosforação de ferro-gusa líquido**. 2017.89f Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2017.

MOTTA, M.N.; VIANA, J.F. **DESFOFORAÇÃO DE FERRO LÍQUIDO**. In: 46º Seminário de Aciaria – Internacional, 2015, Rio de Janeiro, Editora Blucher p. 439-447.

NKK Corporation. **Mecha-Stir: Mechanical Stirring de-Sulfurization System with Impeller, Annual Report**. Tóquio, 1999.

OLIVEIRA, S. M. R. D.; OLIVEIRA, H. C. C.; SOARES, S. G.; GRILLO, F. F.; TENORIO, J. A. S.; OLIVEIRA, J. R. Desenvolvimento de Modelo para Prever a Eficiência de Misturas Dessulfurantes de Ferro Gusa Através de Termodinâmica Computacional. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL, 46, 2015, Rio de Janeiro. **Proceedings...** São Paulo: Blucher, 2015. p. 679-689.

OLIVEIRA, S.M.R.D.; FERRARI, O.C.; DE OLIVEIRA, J.R.; PARREIRAS, H.F.; CARNEIRO, C.A.R.; ARAÚJO, T.C.S. Influencia das fases solidas na desfosforação do aço. In: Anais do 45º Seminário de Aciaria – Internacional; 2014; Porto Alegre, **Proceedings...** São Paulo: Blucher; pp. 285-296 2014.

OSBORN, E.F.; VRIES, R. C.; GEE K. H.; KRANER H.M. Optimum Composition of Blast Furnace Slag as Deduced from Liquidus Data for the Quaternary System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **Journal of Metals**, Nova York, v. 6, n. 1, p. 33-45. 1954.

PEIXOTO, J.J.M. **Análise da turbulência e do comportamento metal-escória no interior de um reator RH e sua influência sobre a reação de dessulfuração do aço**. 2019. 185f. Tese [Doutorado em Engenharia de Materiais] –Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

PIERRE, G.R.; CHIPMAN, J. Sulfur Equilibria Between Gases and Slags Containing FeO. **Journal of Metals**, Nova York, v. 8, n.10, p. 1474-1483. 1954.

RACHEV, I. P.; FUMITAKA T.; and NOBUO, S. The Thermodynamic Behavior of Sulfur in BaO-BaF<sub>2</sub> Slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 22, n. 3, p. 333-338. 1991.

RIBOUD, P.; VASSE, R. Désulfuration de L'acier en Poche: Synthèse des Résultats Théoriques et Industriels. **Revue de Métallurgie** v. 82, n. 11, p. 801-810. 1985.

SESHADRI, V.; SILVA, C. A.; SILVA, I. A.; VON KRÜGER, P. A Kinetic Model Applied to the Molten Pig Iron Desulfurization by Injection of Lime-Based Powders. **Iron and Steel Institute of Japan International**, v. 37, n.1, p. 21-30. 1997.

SESHADRI, V; TAVARES, R.P.; SILVA, C.A.; SILVA, I.A. Fenômenos de transporte: fundamentos e aplicações nas Engenharias Metalúrgica e de Materiais”. **BELO HORIZONTE: ABM**, v. 1, 2010.

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. 95f. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

SILVA, A.L.C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais, 2º Edição. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 664p.

SILVA, C.A.; SILVA, I.A. **Introdução aos Diagramas de Fases de Sistemas Metalúrgicos**. Ouro Preto: Osculante, 2017 383p.

THORNTON, G.; ANDERSON, D. Low phosphorus basic oxygen steelmaking practices in British Steel. **Revue de Métallurgie**, v. 91, n. 1, p. 61-70, 1994.

TURKDOGAN, E.T. *Fundamentals of steelmaking*. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.

VENKATADRI, A. S.; BELL, H. B. Use of Slag-Metal Sulfur Partition Ratios to Compute the Low Iron Oxide Activities in Slags. **Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, Nova York, v. 245, n. 10, p. 2319-2323. 1969.

VOESTALPINE AG. The Story of the Linz-Donawitz process. Linz. 2013.44p.

WEI, P., SANO, M., HIRASAWA, M., MORI, K. Kinetics of phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O<sub>2</sub> atmosphere. **Iron and Steel Institute of Japan International**, v. 33, n. 4, p. 479-487, 1993.

YOUNG, R.W.; DUFFY, J.A.; HASSALL, G.J.; XU, Z. Use of Optical Basicity Concept for Determining Phosphorus and Sulphur Slag - Metal Partitions. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 19, n. 3, p. 201-219. 1992.

ZHU, M. Y.; SAWADA, I.; YAMASAKI, N.; HSIAO T. C. Numerical Simulation of Three-Dimensional Fluid Flow and Mixing Process in Gas-stirred Ladles. **Iron and Steel Institute of Japan International**, v. 36, n.5, p. 503–511. 1996.