

# Avaliação da substituição do $\text{CaF}_2$ por $\text{B}_2\text{O}_3$ em escórias sintéticas dessulfurantes no processo de refino secundário

Jorge Luís Coleti <sup>1</sup>

Felipe Fardin Grillo <sup>2</sup>

Eduardo Junca <sup>3\*</sup> 

Rafael Giuga Borba de Mello <sup>1</sup>

Denise Croce Romano Espinosa <sup>1</sup>

Jorge Alberto Soares Tenório <sup>1</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a substituição do  $\text{CaF}_2$  por  $\text{B}_2\text{O}_3$  na composição de escórias sintéticas para o refino secundário de aço e comparar os efeitos daqueles compostos sobre a eficiência de dessulfuração de escórias com a utilização do software *FactSage*. Os testes foram realizados com amostras de aço SAE 1020 a 1600°C sob fluxo de argônio. Após a completa fusão, foi retirada uma amostra do aço para determinação do teor de enxofre inicial. Depois, adicionou-se as escórias sobre o banho e iniciou-se o processo de agitação. Amostras foram retiradas a cada 5 minutos a fim de analisar a variação do teor de enxofre no aço. Investigou-se também a influência da proporção de fases líquidas/sólidas e viscosidade das escórias sintéticas, bem como composição final dos aços com o software *FactSage*. Os resultados mostraram uma eficiência de dessulfuração de 68,8% para escórias com 5% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e 65% para escórias com 7% de  $\text{CaF}_2$ . O teor de fase líquida deve ser em torno de 80,9% para promover a melhor eficiência de dessulfuração. Os resultados também demonstraram que as escórias sintéticas contendo  $\text{B}_2\text{O}_3$  apresentaram velocidade de dessulfuração menores que escórias sintéticas contendo fluorita.

**Palavras-chave:** Escória sintética; Dessulfuração; Óxido de boro; Refino secundário.

## Evaluation of replacement of $\text{CaF}_2$ for $\text{B}_2\text{O}_3$ in desulfurizing synthetic slags in the secondary steelmaking process

## Abstract

The aim of this paper was to evaluate the replacement of  $\text{CaF}_2$  by  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the composition of synthetic slag for secondary steel refining and comparing the effects of those compounds on the slag desulfurization efficiency using the *FactSage* software. The tests were performed with SAE 1020 steel at 1600°C under argon flow. After the steel melting, a sample was taken to determine the initial sulfur content. Then, the synthetic slag was added on the bath and, the stirring process started. Samples were taken in each 5 minutes to determine the variation of the sulfur content in the steel. The influence of the both proportion of liquid / solid phases and viscosity of synthetic slags was also investigated, as well as the final composition of the steels using the *FactSage* software. The results showed that the desulfurization efficiency was 68.8% for slags containing 5%  $\text{B}_2\text{O}_3$  and 65% for slags containing 7%  $\text{CaF}_2$ . The content of liquid phase to promote the highest desulfurization efficiency was 80.9%. The results also showed that the synthetic slags containing  $\text{B}_2\text{O}_3$  presented a lower desulfurization rate than synthetic slags containing fluorite.

**Keywords:** Synthetic slag; Desulfurization; Boron oxide; Secondary refining.

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalurgia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Espírito Santo – IFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – Unesc, Criciúma, SC, Brasil.

\*Autor correspondente: [eduardojunca@gmail.com](mailto:eduardojunca@gmail.com)



## 1 Introdução

A produção mundial de aço bruto apresentou um crescimento contínuo de 2015 chegando a 1869,9 Mt em 2019, um aumento de 3,4% em relação a 2018 [1]. Junto com o aumento da demanda por aços no mundo, há um crescimento da necessidade da fabricação de aços com teores mais baixos de enxofre, com no máximo 50 ppm, podendo chegar até abaixo de 10 ppm, como é o caso dos aços utilizados para tubulações de petróleo em ambientes agressivos [2]. Na maioria das aplicações, o enxofre é um elemento deletério às propriedades do aço, diminuindo sua soldabilidade, ductilidade e aumentando a fragilidade às trincas induzidas por hidrogênio [3]. Dessa forma, o teor final de enxofre precisa ser reduzido na etapa de dessulfuração no refino secundário, e para este fim é comum o uso de escórias sintéticas dessulfurantes. O processo de dessulfuração no refino secundário, consiste em remover o enxofre dissolvido no banho metálico e incorporá-lo à escória, que é posteriormente separada do metal. A transferência de enxofre do metal para a escória pode ser representada pela Equação 1 [4]:



Estas escórias sintéticas são constituídas principalmente por cal (CaO) e fluorita (CaF<sub>2</sub>). O óxido de cálcio é um dos principais agentes dessulfurantes utilizados na indústria, como demonstrado pela Equação 2 [5].



A fluorita é muito utilizada como fluxante para diminuir a temperatura de fusão e a viscosidade das escórias, entretanto é prejudicial ao material refratário do reator, ao meio ambiente e à saúde humana, devido aos gases fluoretados que são liberados nas temperaturas de refino do aço [6].

Diante dos motivos citados, há uma tendência de diminuição do uso do CaF<sub>2</sub> na indústria siderúrgica e sua substituição por outros materiais menos nocivos ao meio ambiente. Diversos estudos têm sido conduzidos considerando a eliminação de CaF<sub>2</sub> [7,8] ou utilizando diferentes compostos (barrilha, sodalita, carbureto de cálcio, óxido de titânio, óxido de sódio) para este propósito [6-12]. Uma alternativa que tem se mostrado promissora é a utilização do óxido de boro, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como agente fluxante de escórias sintéticas. [8,13-18]. Tanto a fluorita como o óxido de boro diminuem a temperatura de fusão das escórias devido à formação de eutéticos com pontos de fusão de cerca de 1350-1400°C e 1000-1100°C, respectivamente [8]. A diminuição na temperatura de fusão favorece a cinética de reação metal/escória, o que aumenta o rendimento do CaO adicionado [13].

Wang et al. [15] estudaram o efeito da adição de CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO-CaF<sub>2</sub> (ambos com razão 1:1 em massa) em escórias sintéticas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> e chegaram à conclusão que apesar dos dois compostos diminuírem a temperatura de fusão das escórias em mais de 100°C, o efeito do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais pronunciado. Além disso, tanto CaF<sub>2</sub> quanto B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

diminuíram a viscosidade da escória de 6Pa.s para 2Pa.s a 1500°C e aumentam a capacidade de dessulfuração das mesmas.

Wang et al. [15] demonstrou que a substituição de 4% de CaF<sub>2</sub> por 4% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sistemas contendo CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO diminuiu a temperatura de fusão em escórias com diferentes basicidades. Salina et al. [17] observa também que o aumento da basicidade (CaO/SiO<sub>2</sub>) de 2 até 5 implica em um aumento da eficiência de dessulfuração em escórias contendo de 0 - 4% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Assim, este trabalho conduziu uma investigação sobre o efeito da substituição do CaF<sub>2</sub> por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na eficiência de escórias dessulfurantes do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO com teores de sílica menor que 1,5% e razões Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e CaO/SiO<sub>2</sub> de 30:1 e 66:1, respectivamente. Além disso, foram investigados os parâmetros termodinâmicos como viscosidade da escória, porcentagem de fração líquida, atividade da CaO e concentração de enxofre no equilíbrio com o software *FactSage*.

## 2 Materiais e métodos

As composições das misturas dessulfurantes foram escolhidas tendo em vista as composições geralmente utilizadas na prática industrial durante a etapa de refino secundário. Assim, foram preparadas misturas no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO, além da adição de um fluxante (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CaF<sub>2</sub>). A alumina, sílica, óxido de magnésio e a fluorita foram fornecidas por empresas metalúrgicas e recebidas já com a composição química informada.

A cal apresentou um teor de 92,9% de CaO. O óxido de boro foi obtido a partir da decomposição térmica do ácido bórico na temperatura de 200°C por 2h. As análises químicas dos insumos são mostradas na Tabela 1.

Para a formulação das escórias sintéticas, inicialmente as materiais primas foram secas em uma estufa a 60°C por 24h. Em seguida, foram formuladas três misturas dessulfurantes contendo 3%, 5% e 7% (em massa) de CaF<sub>2</sub> e três misturas contendo 3%, 5% e 7% (em massa) de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Tabela 2 mostra a composição química de cada uma das misturas dessulfurantes. A sigla CF indica a adição de fluorita, a sigla CB indica a adição de óxido de boro. A numeração mostra a porcentagem presente destes dois componentes na formulação proposta.

### 2.1 Experimento de dessulfuração

Para os experimentos, o aço (SAE-1020) foi fundido em um cadinho de MgO-C a 1600°C em um forno de aquecimento por resistência elétrica. Após a completa fusão do metal, uma amostra inicial do metal líquido foi retirada com o auxílio de um amostrador de quartzo à vácuo para posterior determinação do teor de enxofre inicial do metal com um espectrômetro de infravermelho, modelo LECO CS 230. Cada experimento continha 1 kg de aço, 1 g alumínio e 10 g de escória, então,

**Tabela 1.** Composição química das matérias primas utilizada nas misturas dessulfurantes

Elementos	Cal	Alumina	Sílica	Óxido de Magnésio	Óxido de boro	Fluorita
SiO <sub>2</sub>	1,6	-	99,0	1,0	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	-	-	2,0	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	99,0	-	1,0	-	-
MnO	-	-	-	1,2	-	-
CaF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	99,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	99,0	-
CaO	92,9	-	-	0,8	-	-
MgO	0,5	-	-	94	-	-
PF	2,9	-	-	-	-	-

**Tabela 2.** Composição química das misturas dessulfurantes obtida por balanço de massa

Mistura	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaF <sub>2</sub> (%)
CF7	30,0	56,0	6,0	1,0	0,0	7,0
CF5	28,0	60,0	6,0	1,0	0,0	5,0
CF3	27,0	63,0	6,0	1,0	0,0	3,0
CB7	20,0	66,0	6,0	1,0	7,0	0,0
CB5	25,0	63,0	6,0	1,0	5,0	0,0
CB3	30,0	60,0	6,0	1,0	3,0	0,0

foi adicionado cerca de 1 g de alumínio metálico a fim de manter o potencial de oxigênio da reação de dessulfuração o mais baixo possível durante os experimentos. Os experimentos foram realizados sob uma atmosfera inerte com vazão de 1 NL/min de argônio. Para cada teste foi utilizado aproximadamente 1 kg de aço e uma massa da escória na proporção de 10 kg de escória para 1 t de aço.

Após a obtenção da amostra inicial, a escória sintética dessulfurante foi adicionada sobre o banho metálico fundido com o auxílio de um tubo de aço inoxidável. Em seguida, iniciou-se o processo de agitação por meio de um impeller de alumina. A Figura 1 demonstra o aparato instrumental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

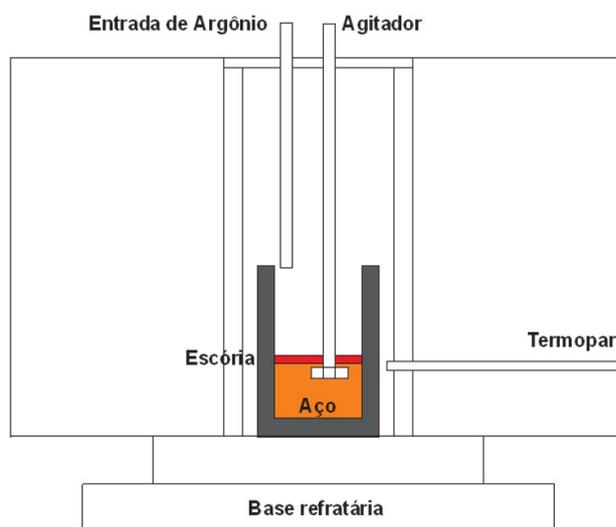
Foram retiradas amostras do banho metálico a cada 5 minutos até totalizar 25 minutos. Foi realizada a análise do teor de enxofre de cada alíquota e calculado a eficiência de dessulfuração com a Equação 3, sendo  $S_i$  o teor de enxofre inicial e  $S_f$  o teor de enxofre após 25 minutos.

$$DeS = \left( \frac{S_i - S_f}{S_i} \right) * 100 \quad (3)$$

A composição química inicial do aço SAE 1020 foi determinada a partir da média das amostras iniciais retiradas do forno com a utilização do espectrômetro de emissão ótica Oxford, modelo Foundry Master Pró.

## 2.2 Simulação termodinâmica

Os equilíbrios de cada escória formulada (Tabela 2) com o aço SAE 1020 foram simulados no módulo “Equilib” no software *FactSage* para determinação do teor de enxofre no equilíbrio, viscosidade e fração de fase líquida e sólida

**Figura 1.** Câmara de reação do forno utilizado nos experimentos mostrando o posicionamento do agitador, da lança de argônio e do termopar.

da escória. Os bancos de dados utilizados foram o *FactPS*, *FToxid* e *FTmisc*.

## 3 Resultados e discussão

A Tabela 3 mostra a composição química inicial do aço SAE 1020 utilizado nos experimentos de dessulfuração.

Observa-se que o aço possui inicialmente 80 ppm de enxofre em sua composição, dentro das faixas limites para um aço SAE 1020. O teor de alumínio foi 0,15% devido a

adição deste no início do processo de fusão para diminuir o potencial de oxigênio do banho, uma vez que este é o principal fator limitante da etapa de dessulfuração no refino secundário [3].

### 3.1 Eficiência de dessulfuração

A Tabela 4 mostra os resultados dos testes de dessulfuração. A mistura CB5 (contendo 5% de  $B_2O_3$ ) alcançou uma eficiência de dessulfuração de 68%, enquanto a mistura contendo 7% de fluorita (CF7) alcançou no máximo 65%. Estes resultados demonstram que a substituição da fluorita por  $B_2O_3$  em escórias sintéticas pode alcançar teores finais de enxofre mais baixos.

A Figura 2 demonstra que para as escórias contendo fluorita, a dessulfuração ocorreu praticamente em 5 minutos para todas as composições. A Figura 3 demonstra que para escórias sintéticas contendo  $B_2O_3$ , somente a mistura CB5 apresentou uma dessulfuração quase que completa com 10 minutos, indicando que a reação de dessulfuração com  $B_2O_3$  apresenta-se mais lenta do que para misturas contendo fluorita.

A fluorita é mencionada como um componente que promove rapidamente a dissolução do CaO, o que contribui para um aumento da taxa de dessulfuração [19].

### 3.2 Equilíbrio termodinâmico calculado pelo FactSage

A Tabela 5 mostra a composição do aço após alcançar o equilíbrio termodinâmico. As misturas contendo fluorita apresentam teores de enxofre no equilíbrio menores que

as misturas contendo óxido de boro, indicando um maior potencial termodinâmico na dessulfuração. Entretanto, os experimentos demonstraram que a mistura CB5 apresentou a melhor eficiência de dessulfuração. Estudos têm mostrado que a fase líquida é a que participa da reação de dessulfuração [12,19]. Entretanto, tem-se demonstrado também que uma

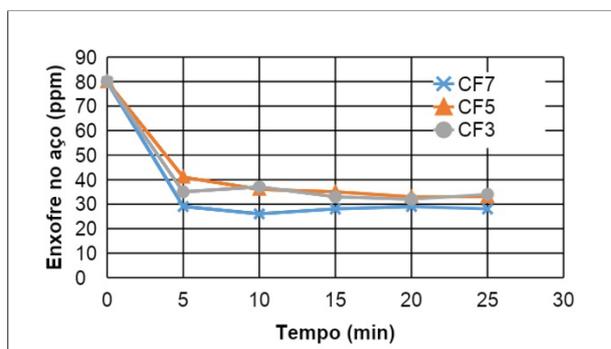


Figura 2. Variação do enxofre em função do tempo de experimentos nas escórias industriais a base de  $CaO/CaF_2$ .

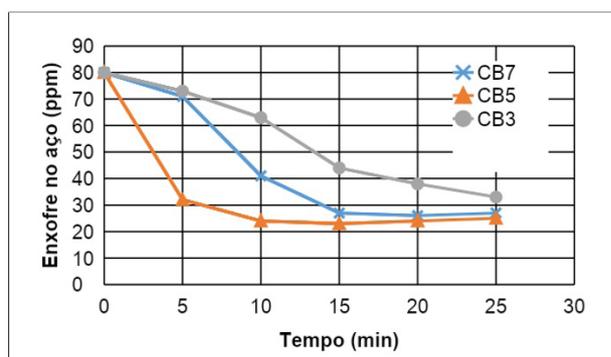


Figura 3. Variação do enxofre em função do tempo de experimentos nas escórias a base de  $CaO/B_2O_3$ .

Tabela 3. Composição química inicial do aço utilizado nos experimentos de dessulfuração

C	Mn	Si	P	S	Al	Fe
0,2	0,7	0,25	0,02	0,0080	0,15	98,74

Tabela 4. Variação do teor de enxofre e eficiência de dessulfuração do aço durante os experimentos de dessulfuração

Misturas	Tempo (min)						Eficiência %DeS
	0	5	10	15	20	25	
CF7	80,0	29,0	26,0	28,0	29,0	28,0	65,0%
CF5	80,0	41,0	36,0	35,0	33,0	33,0	58,8%
CF3	80,0	35,0	37,0	33,0	32,0	34,0	57,5%
CB7	80,0	71,0	41,0	27,0	26,0	27,0	66,3%
CB5	80,0	32,0	24,0	23,0	24,0	25,0	68,8%
CB3	80,0	73,0	63,0	44,0	38,0	33,0	58,8%

Tabela 5. Teores de equilíbrio em porcentagem (%) dos elementos presentes no aço calculados pelo programa FactSage

Misturas	Al	Mn	B	Si	C	O	$S_{eq}$
CF7	0,15	0,76	0,00	0,24	0,21	1,39e-5	6,05e-5
CF5	0,15	0,76	0,00	0,25	0,21	1,44e-5	7,05e-5
CF3	0,15	0,76	0,00	0,25	0,21	1,51e-5	9,83e-5
CB7	0,09	0,76	0,0076	0,27	0,21	2,02e-5	9,40e-5
CB5	0,10	0,76	0,0045	0,27	0,21	2,09e-5	1,16e-4
CB3	0,11	0,76	0,0022	0,27	0,21	2,24e-5	1,64e-4

**Tabela 6.** Fases calculadas pelo programa *FactSage* para as escórias iniciais

Mist	Composição de fase líquida (%)						Fase sólida (%)			a <sub>CaO</sub>	
	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total Liq	CaO	MgO		Total Sol.
CF7	6,13	1,14	50,34	33,82	7,10	0,00	87,33	12,67	0,00	12,67	1
CF5	6,80	1,31	50,48	34,89	5,19	0,00	80,79	19,19	0,02	19,21	1
CF3	6,69	1,51	51,32	36,30	3,11	0,00	73,90	25,30	0,79	26,09	1
CB7	5,30	1,56	57,95	25,66	0,00	9,11	76,80	21,41	1,92	23,33	1
CB5	5,62	1,35	56,30	30,03	0,00	6,17	80,90	17,73	1,44	19,17	1
CB3	6,01	1,25	54,65	34,20	0,00	3,42	87,70	11,76	0,66	12,42	1

escória 100% líquida não é a mais eficiente, indicando que existe uma proporção entre fase líquida e sólida que maximiza a dessulfuração. A maior disponibilidade de CaO para a dessulfuração depende da saturação da fase líquida em CaO e isso é conseguindo mantendo-se uma certa quantidade de fase sólida contendo CaO presente na escória [20,21].

Nota-se também na Tabela 5 que o potencial de oxigênio em equilíbrio foi de 1,39E-5% a 2,24E-5%. O baixo potencial de oxigênio é requerido para o processo de dessulfuração, o que é demonstrado no sistema em estudo.

A utilização de escórias contendo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode promover a adição deste do elemento boro no aço, o que pode ser interessante para aumentar a temperabilidade de aços hipoeutetóides. Além disso, adições de boro entre 0,06% e 0,020% fazem com que os aços com baixo teor de carbono destinados a estampagem profunda não sofram envelhecimento [9]. Por outro lado, teores acima de 0,005% são indesejados em aços estruturais, pois pode levar à formação de boretos eutéticos que diminuem a ductilidade e a tenacidade do aço em diversas temperaturas [18]. Dessa forma, é necessário realizar uma avaliação dos efeitos da incorporação de boro no aço ao se utilizar uma mistura dessulfurante contendo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3 Influência das fases líquidas e sólidas

A Tabela 6 apresenta os resultados das fases líquidas e sólidas obtidas pelo software *FactSage*.

O máximo teor de fase líquida foi alcançado pela mistura CB3 igual a 87,7%. Nota-se também que o aumento do teor de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuiu o teor de fase líquida. Por outro lado, para misturas contendo fluorita, o aumento do teor desta ocasionou um aumento de fase líquida. Observou-se também que o máximo de eficiência de dessulfuração foi alcançado com a mistura CB5 que apresentou 80,9% de fase líquida. Tanto a diminuição quanto o aumento da porcentagem de fase líquida formada diminuiu a eficiência da reação de dessulfuração, indicando que, para as condições experimentais realizadas neste trabalho, a porcentagem de fase líquida ideal é de 80,9%. Resultados similares foram apresentados por Pezzin et al. [19]. O autor encontrou uma eficiência de 65,96% de dessulfuração para uma escória sintética contendo 85% de fase líquida a 1600°C. O autor ainda menciona que a diminuição do teor de fase líquida diminui a interface metal/escória, o que dificulta a cinética da reação de dessulfuração.

**Tabela 7.** Porcentagem de fase líquida e viscosidade de misturas dessulfurantes calculadas pelo software *FactSage*

Escória	% fase líquida	Viscosidade	Eficiência
CF7	87,33	0,59	65,0%
CF5	80,79	0,64	58,8%
CF3	73,90	0,70	57,5%
CB7	76,80	0,52	66,3%
CB5	80,90	0,56	68,8%
CB3	87,70	0,63	58,8%

Por outro lado, o aumento do teor de fase líquida pode aumentar a cinética da reação de dessulfuração no início do processo. Entretanto, a formação de CaS na escória causa uma diminuição da atividade do CaO (<1) o que prejudica a reação de dessulfuração.

### 3.4 Influência da viscosidade nas misturas dessulfurantes

A Tabela 7 demonstra os valores de viscosidade calculados pelo software *FactSage*.

Observou-se que o aumento do teor de fluorita na composição da mistura diminuiu a viscosidade da escória fundida, o que já era esperado, uma vez que a fluorita atua como fluxante nas escórias, aumentando a porcentagem de fases líquidas. Por outro lado, o aumento do teor de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuiu a viscosidade das escórias fundidas. Os resultados também apontam para um valor de viscosidade ideal para a dessulfuração em torno de 0,56 poise.

## 4 Conclusão

A partir dos experimentos de dessulfuração realizados por misturas dessulfurantes contendo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CaF<sub>2</sub>, chegou-se as seguintes conclusões que as escórias sintéticas contendo 5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcançaram uma eficiência de dessulfuração de 68,8%. Já as escórias sintéticas contendo fluorita apresentam uma eficiência de dessulfuração máxima de 65% com misturas contendo 7% de fluorita.

O teor de fase líquida e viscosidade das escórias são fatores que devem ser controlados no processo de dessulfuração. Nas condições experimentais realizadas neste trabalho, foi obtido que a quantidade de fase líquida

deve ser em torno de 80,9% e a viscosidade de 0,56 poise para promover uma eficiência de dessulfuração de 68,8%.

Embora as escórias contendo  $B_2O_3$  tenham alcançado valores de eficiência de dessulfuração maior do que escórias contendo fluorita, estas apresentam uma velocidade na reação de dessulfuração mais rápidas. O estudo mostrou que a dessulfuração com escórias contendo fluorita pode acontecer em até 5 minutos. Já para escórias contendo  $B_2O_3$

notou-se que o tempo para ocorrer a dessulfuração foi de até 15 minutos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de São Paulo, a CAPES e a FAPESP pela bolsa de pesquisa concedida por meio do projeto 2014/06916-0.

### Referências

- 1 World Steel Association. Global crude steel output increases 3.4% in 2019. Beijing; 2020 [acesso em 10 jul. 2020]. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html>
- 2 Das AK. The present and the future of line pipe steels for petroleum industry. *Materials and Manufacturing Processes*. 2010;25(1-3):14-19.
- 3 Yu H, Wang X, Wang M, Wang W. Desulfurization ability of refining slag with medium basicity. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*. 2014;21(12):1160-1166.
- 4 Schrama FNH, Beunder EM, Van den Berg B, Yang Y, Boom R. Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*. 2017;44(5):333-343.
- 5 Nita PS, 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- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . *Revista de Metalurgia*. 2010;46(1):5-14.
- 6 Wilson WG, McLean A. Desulfurization of iron and steel and sulfide shape control. 1st ed. Warrendale: Iron & Steel Society of AIME; 1980.
- 7 Shevchenko AF, Vergun AS, Bulakhtin AS, Shevchenko SA, Kislyakov VG. Improving the ladle desulfurization of hot metal in low sulfur steel production. *Steel in Translation*. 2011;41(12):996-998.
- 8 Tribe TS, Kingston PW, Macdonald JB, Caley WF. Reduction of fluorspar consumption in secondary steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*. 1994;21:145-149.
- 9 Singh BN, Ravat YF, Chatterjee A, Chakravarty PK. Use of ilmenite sand as a substitute for fluorspar in open-hearth steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*. 1977;4:170-175.
- 10 Dong K, Wu L, Liu W, Zhu R. Desulfurization of CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $TiO_2$  slag system. *ISIJ International*. 2014;54(10):2248-2254.
- 11 Grillo FF, Sampaio RA, Viana JF, Espinosa DCR, Oliveira JR. Análise de dessulfuração de ferro-gusa com misturas do CaO-fluorita e CaO-sodalita com o uso de termodinâmica computacional. *Revista Escola de Minas*. 2013;66(4):461-465.
- 12 Berger APL, Pezzin RO, Grillo FF, Junca E, Furtado HS, Oliveira JR. Analysis of the influence of adding  $CaF_2$  and  $Na_2O$  to steel desulfurizing mixtures using computational thermodynamics. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(5):4651-4658.
- 13 Wang HM, Yang LL, Li GR, Zhu X, Zhu H, Zhao Y. Effects of  $B_2O_3$  and  $CaF_2$  on melting temperatures of cao- $SiO_2$ - $Fe_2O_3$  system fluxes. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2013;20(6):21-24.
- 14 Wang HM, Zhu X, Li GR, Yang LL, Peng CX, Qu CC. Compare the fluxing effect of boron sludge and  $CaF_2$  on CaO-based steelmaking slag. *Key Engineering Materials*. 2013;575-576:382-385.
- 15 Wang HM, Li GR, Li B, Zhang XJ, Yan YQ. Effect of  $B_2O_3$  on melting temperature of CaO-based ladle refining slag. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2010;17(10):18-22.
- 16 Wang H, Yang L, Zhu H, Yan Y. Comparison of effects of  $B_2O_3$  and  $CaF_2$  on metallurgical properties of high basicity Cao-based flux. *Advanced Materials Research*. 2011;311:966-969.
- 17 Salina VA, Sychev AV, Zhuchkov VI, Leont'ev LI, Babenko AA. Thermodynamic simulation of the influence of the temperature and the basicity of a boron-containing slag on steel desulfurization. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018;2018(5):427-431.
- 18 Wang HM, Li GR, Dai QX, Li B, Zhang X-J, Shi G-M. CAS-OB refining: slag modification with  $B_2O_3$ -CaO and  $CaF_2$ -CaO. *Ironmaking & Steelmaking*. 2007;34(4):350-353.

- 19 Pezzin RO, Berger APL, Grillo FF, Junca E, Furtado HS, Oliveira JR. Analysis of the influence of the solid and liquid phases on steel desulfurization with slags from the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  systems using computational thermodynamics. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(1):838-846.
- 20 Grillo FF. Estudo da substituição da fluorita por alumina ou sodalita e de cal por resíduo de mármore em escórias sintéticas dessulfurantes [tese]. São Paulo: USP; 2015.
- 21 Xu J, Huang F, Wang X. Desulfurization behavior and mechanism of CaO-saturated slag. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2016;23(8):784-791.

Recebido em: 31 Jul. 2020

Aceito em: 19 Out. 2020