

ESTUDO DA DESSULFURAÇÃO DE AÇO COM UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA SINTÉTICA SINTERIZADA¹

*José Flávio Viana²
José Roberto de Oliveira³
Felipe Fardin Grillo⁴
Rafael de Alcântara Sampaio⁵
Marcus Novaes Motta⁶*

Resumo

Com a crescente exigência de níveis de teores de enxofre menores em diversos tipos de aço, a utilização da escória sintética tem papel fundamental no refino secundário dos aços. Este trabalho tem como objetivo, correlacionar à capacidade de enxofre da escória sintética com a dessulfuração do aço, utilizando a termodinâmica computacional, resultados de dados industriais e de laboratório. Um trabalho conjunto entre a Tecnosulfur S/A e o Instituto Federal do Espírito Santo - IFES, permitiu a determinação de parâmetros operacionais de Aciarias Elétricas para garantir os resultados desejados de dessulfuração no refino secundário com a utilização da composição ideal da escória sintética sinterizada, composta por um sistema CaO-MgO-CaF₂-SiO₂.

Palavras-chave: Dessulfuração; Escória sintética; Escória sinterizada; Termodinâmica computacional.

SINTERED SLAG USE IN STEEL DESULPHURIZATION

Abstract

With the increasing requirement to sulfur lower levels in various types of steel, the use of synthetic slag has a fundamental role in secondary refining. This study aims to correlate the ability of sulfur synthetic slag with steel desulfurization, using computational thermodynamics and results of laboratory and industrial data. A collaborative effort between the Tecnosulfur S/A and the Federal Institute of Espírito Santo - IFES, allowed the determination of operational parameters of Electrical Steelworks to ensure the desired results in secondary refining desulfurization using the ideal composition of synthetic sintered slag, composed a system CaO-MgO-CaF₂-SiO₂.

Key words: Desulphurization; Synthetic slag; Sintered slag; Computational thermodynamics.

¹ *Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.*

² *Membro ABM, Engenheiro Metalúrgico, Msc, Gerente de Processos, Tecnosulfur S/A, jose.flavio@tecnosulfur.com.br.*

³ *Membro da ABM, Professor Doutor do Programa de Mestrado em Engenharia Metalúrgica do IFES, jroberto@ifes.edu.br.*

⁴ *Doutorando em Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo, felipefarding@usp.br.*

⁵ *Engenheiro Químico e Mestrando em Engenharia Metalúrgica IFES, rdasampaio@gmail.com.*

⁶ *Membro ABM, Engenheiro Metalúrgico, Coordenador de Desenvolvimento de Mercado, Tecnosulfur S/A, marcus.novaes@tecnosulfur.com.br.*

1 INTRODUÇÃO

O controle dos elementos residuais tem importância cada vez maior na fabricação do aço líquido, especialmente aços especiais para diversas aplicações. Segundo Nadif et al.,⁽¹⁾ aços de alta resistência, aços para rodas e tubos, muitas vezes exigem teores baixos de enxofre para melhoria da ductilidade na direção do corte ou da dobra, considerando as severas condições aplicadas ao aço durante a laminação e deformação.

A obtenção de baixos teores de enxofre no aço é realizada através da utilização de uma combinação de ações, desde a dessulfuração do gusa ou seleção de sucata, passando pelo refino primário e terminando no refino secundário. Normalmente cada planta ajusta os processos de acordo com os equipamentos e matérias primas disponíveis para obtenção dos teores de enxofre desejados de forma mais econômica.

A dessulfuração no refino secundário é realizada principalmente através do controle da escória, onde misturas, briquetes, escórias pré-fundidas ou sinterizadas são utilizadas de acordo com as necessidades de cada processo. São processos já bem estabelecidos, com vantagens econômicas da utilização de escórias sintéticas para garantir a desoxidação, dessulfuração e remoção de inclusões do banho, conforme Faulring.⁽²⁾ Segundo Campos et al.,⁽³⁾ a taxa de dessulfuração vai depender da capacidade de sulfeto da escória sintética, da atividade do oxigênio e da quantidade de escória utilizada no tratamento. Porém, são dados termodinâmicos, e não dizem nada sobre a quantidade de líquido e as fases presentes na escória que são propriedades que também influenciam na taxa de dessulfuração. A termodinâmica computacional se apresenta então como uma ferramenta eficaz para avaliar a capacidade dessulfurante de escórias, uma vez que além de calcular teores de equilíbrio, permite o cálculo das propriedades citadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A dessulfuração de aço com a utilização de uma escória sintética foi estimada através das ferramentas da Termodinâmica computacional, utilizando o programa Thermocalc. Através dele foi possível calcular o teor de S de equilíbrio e a proporção líquida da escória, que efetivamente participa da reação de dessulfuração do aço.

Os dados de análise de escória final de tratamento, constituída da escória passante do forno elétrico, dos óxidos formados durante a desoxidação e da adição de uma escória sintética sinterizada, foram utilizados para o cálculo do S de equilíbrio.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados de enxofre antes do vazamento no forno elétrico e final de tratamento no forno panela, bem como a composição química da escória ao final de tratamento do forno panela. O rendimento de dessulfuração foi calculado conforme Equação 1.

$$\text{Rendimento de dessulfuração} = (S_{\text{inicial}} - S_{\text{final}}) / S_{\text{inicial}} * 100 \quad (1)$$

Onde:

- S_{inicial} = teor de enxofre na chegada da corrida ao forno panela; e
- S_{final} = teor de enxofre no final de tratamento do forno panela.

Tabela 1. Composição química da escória ao final de tratamento no forno panela

Corridas	Composição da Escória do Forno Panela						
	% SiO ₂	% CaO	% MgO	% FeO	% CaF ₂	% Al ₂ O ₃	% MnO
1	23,15	53,77	8,26	0,22	8,51	3,29	0,14
2	21,87	48,61	7,57	0,64	10,71	3,03	0,31
3	22,87	47,94	8,38	0,44	10,84	3,06	0,22
4	30,16	45,66	10,64	0,92	5,59	2,41	0,83
5	32,45	43,07	13,34	0,7	7,94	2,37	1,2
6	28,99	44,08	16,45	0,93	7,82	3,79	1,12
7	25,98	39,28	13,44	0,47	11,23	3,02	0,53
8	25,05	54,44	9,05	0,54	8,58	4,04	0,22
9	27,19	46,59	8,43	1,14	6,77	2,49	0,74

Fonte: Arquivos técnicos Tecnosulfur

Tabela 2. Composição do aço e teores de enxofre inicial e final

Corrida	Enxofre (Chegada FP) (%)	Composição do Aço no Forno Panela					Rendimento dessulfuração (%)
		C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	
1	0,045	0,39	0,164	0,71	0,019	0,033	26,6
2	0,041	0,41	0,162	0,73	0,023	0,032	21,9
3	0,046	0,41	0,125	0,75	0,027	0,036	21,73
4	0,043	0,41	0,22	1,243	0,022	0,034	20,9
5	0,039	0,41	0,201	1,151	0,017	0,031	20,5
6	0,041	0,45	0,129	0,747	0,027	0,039	4,9
7	0,048	0,4	0,18	0,746	0,023	0,037	22,9
8	0,038	0,39	0,135	0,72	0,021	0,033	13,2
9	0,053	0,41	0,206	1,164	0,028	0,044	17,0

Fonte: Arquivos técnicos Tecnosulfur

Com os resultados do S de equilíbrio e com os resultados de dessulfuração obtidos, foi possível correlacionar a taxa de dessulfuração com a composição química da escória.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra o teor de enxofre de equilíbrio com o metal e a escória, a porcentagem de fase sólida e líquida e composição da fase sólida para cada escória, calculados através do software de termodinâmica computacional Thermocalc.

Tabela 3. Teor de enxofre de equilíbrio com o metal e a escória e porcentagem de fase sólida e líquida de cada escória

Corridas	%S (Eq.)	Composição da fase sólida							Rend. dessulf. (%)
		%Líquido	%Sólido	MgO	3CaO.SiO ₂	%CaF ₂	%SiO ₂	%CaO	
1	0,0118	68,1	31,9	13	87	8,51	23,15	53,77	26,6
2	0,014	81,85	18,15	17	83	10,71	21,87	48,61	21,9
3	0,0204	87,95	12,05	26	74	10,84	22,87	47,94	21,73
4	0,0338	100	-	-	-	5,59	30,16	45,66	20,9
5	0,0337	100	-	-	-	7,94	32,45	43,07	20,5
6	0,0296	97,34	2,66	2,66	-	7,82	28,99	44,08	4,9
7	0,0359	98,73	1,27	1,27	-	11,23	25,98	39,28	22,9
8	0,0149	86,05	13,95	2,79	11,16	8,68	25,05	54,44	13,1
9	0,0379	100	-	-	-	6,77	27,19	46,59	16,9

Pela análise da Tabela 3 nota-se que as escórias mais eficientes foram as que tiveram maior porcentagem de CaO e conseqüentemente menor teor de S de equilíbrio. O segundo item mais relevante na dessulfuração por escórias, é a quantidade de líquido presente. Pode-se notar que nem sempre a escória tem as melhores condições termodinâmicas são as que têm uma maior eficiência de dessulfuração nos processos industriais. Isto por que a velocidade de dessulfuração é representada pela Equação 2.

$$dS/dt = k(\%S_i - \%S_{eq}) \quad (2)$$

Onde:

- k = constante de velocidade;
- %S_i = % de enxofre inicial; e
- %S_{eq} = % de enxofre de equilíbrio.

Portanto a taxa de dessulfuração é função de parâmetros termodinâmicos e de transporte de massa. A parcela termodinâmica é rerepresentada pelo termo (%S_i - %S_{eq}) e a parcela de transporte de massa por k. Em alguns casos como os da escórias 4 e 6, a parcela responsável pelo transporte de massa, que é formada pelo quantidade de líquidos e pela quantidade de 3CaO.SiO₂ tem uma influência maior que a parcela termodinâmica. Com base nisto pode-se concluir que a melhor escória dessulfurante de aços, seria aquele que tiver saturada em CaO, ou seja, que tivesse a atividade do CaO sempre igual a 1, mas com a maior quantidade de líquidos possível, e a menor quantidade de 3CaO.SiO₂.

Para correlacionar os resultados obtidos pela termodinâmica computacional com a taxa de dessulfuração, foi feita a correlação dos fatores isoladamente. Este modelo foi desenvolvido por Diniz et al.⁽⁴⁾ para correlação de muitas variáveis que influenciam em um resultado de processo. O somatório dos fatores para cada variável foi correlacionado com a taxa de dessulfuração obtida. Desta forma é possível fazer uma previsão da dessulfuração em função da análise da escória. A Tabela 4 apresenta os resultados das correlações lineares para cada fator (x) e o rendimento de dessulfuração (y), sendo y=ax+b. Na Figura 1 é mostrado o gráfico correlacionando o somatório dos fatores com o rendimento de dessulfuração obtido. A correlação linear apresentou um R² de 0,82.

Tabela 4. Correlações entre as variáveis de processo e a taxa de dessulfuração

Fator	a	b
Basicidade binária da escória da fase líquida	5,0756	9,9962
Proporção de MgO da escória na fase líquida (%)	-0,7462	25,301
Proporção de FeO+MnO da escória (%)	-9,6901	54,894
Proporção de Al ₂ O ₃ da escória (%)	-5,6457	36,076

A escolha das variáveis e as correlações foram feitas a partir das seguintes considerações:

- somente a fase líquida da escória influencia no rendimento da dessulfuração;
- outras variáveis são dependentes das escolhidas.

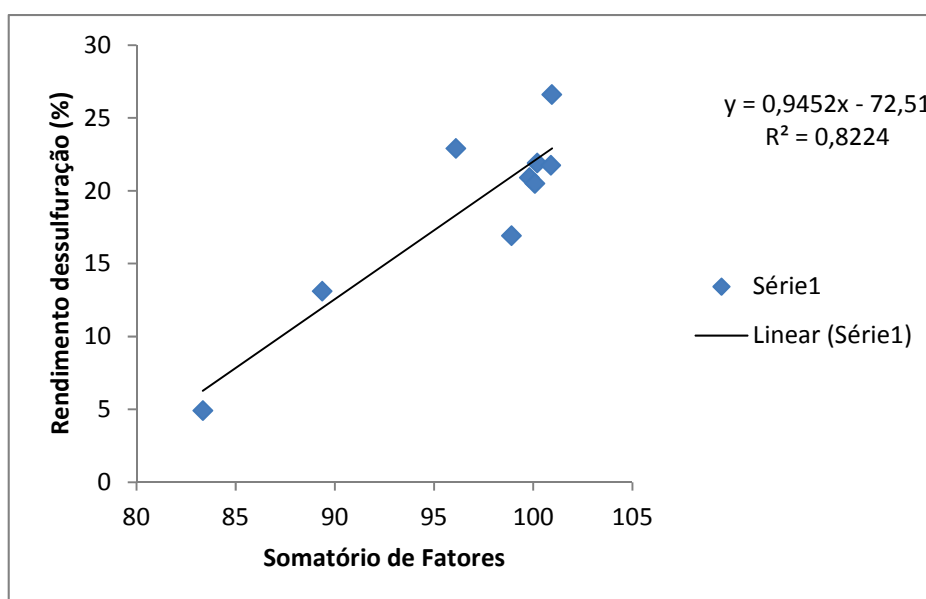


Figura 1. Correção entre o somatório das taxas com o rendimento de dessulfuração obtido.

É importante lembrar que esta análise deve ser feita para cada processo, onde as condições cinéticas são as mesmas para todas as corridas. A partir da correlação obtida é possível aprimorar a composição da escória sintética para obtenção da taxa de dessulfuração desejada. O ponto de partida é a quantidade e composição final da escória, obtida através de um balanço de massa e em seguida, a determinação a proporção da fase líquida e teores de MgO e $3CaO.SiO_2$ na fase sólida utilizando a Termodinâmica Computacional. Através da correlação apresentada na Figura 1 pode-se prever o rendimento da dessulfuração.

4 CONCLUSÕES

Pelas condições do trabalho pode-se concluir que:

- as escórias mais eficientes foram as que tiveram maior porcentagem de CaO e conseqüentemente menor teor de S de equilíbrio;
- o segundo item mais relevante na dessulfuração por escórias, é a quantidade de líquido presente;
- escórias que tenham teores de CaO próximos, a que teve maior quantidade de líquidos são as que terão também maior rendimento de dessulfuração;

- nem sempre a escória tem as melhores condições termodinâmicas são as que têm uma maior eficiência de dessulfuração nos processos industriais; e
- é possível prever o rendimento da dessulfuração através da utilização da Termodinâmica Computacional.

REFERÊNCIAS

- 1 Nadif, M. et al: “Desulfurization practices in ArcelorMittal Flat Carbon Western Europe”, (2008), 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, Lulea, Suécia.
- 2 Faulring, G.: “Slags and Slags Treatment in the Ladle”, (1997), International Conference on Desulfurization and Inclusion Control, ABM, Volta Redonda, RJ, Brasil.
- 3 Campos, J.M.G. et al: “Dessulfuração na Aciaria da ArcelorMittal Piracicaba”, (2008), XXXIX Seminário de Aciaria Internacional, Curitiba, Brasil.
- 4 Diniz, D.J.S. et al: “Modelo para Avaliação da Influência das Condições Operacionais no Desgaste do Revestimento Refratário de Convertedores LD”, (1989), Simpósio COAÇO-COREF-COFOR, Rio de Janeiro, Brasil.