



PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DA DESSULFURAÇÃO ATRAVÉS DE RESÍDUO DE MÁRMORE¹

Felipe Nylo de Aguiar²
Heitor Cristo Clem de Oliveira³
Sayd Farage David⁴
Henrique Silva Furtado⁵
José Roberto de Oliveira⁶

Resumo

Este trabalho apresenta uma análise cinética e termodinâmica da utilização de misturas à base de resíduo de mármore na dessulfuração de ferro-gusa. Para a realização da dessulfuração foram utilizados: cal, resíduo de mármore, fluorita, e ferro-gusa. Diferentes misturas destes materiais foram adicionadas em um banho de ferro-gusa a 1.450°C. Amostras do metal foram retiradas através de amostradores a vácuo nos tempos de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos e 30 minutos e feitas suas análises para checar a variação de enxofre. Com base nos resultados das análises químicas do metal e da mistura dessulfurante utilizadas, foram calculadas a capacidade de sulfeto das misturas, o coeficiente de partição de enxofre e os valores do coeficiente de transporte de massa do enxofre. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade técnica da utilização do resíduo como agente dessulfurante.

Palavras-chave: Resíduo de mármore; Florita; Dessulfuração de ferro-gusa.

DESULPHURIZATION PHYSICAL CHEMISTRY BY MARBLE WASTE

Abstract

The objective of this paper is to present kinetics and thermodynamic analysis of desulphurization process in a hot metal pre-treatment with marble waste mixtures. It was used in this study: marble waste, fluorspar, ash, lime, and hot metal. Four mixtures were made and added to a liquid hot metal – with known chemical composition – at temperature of 1.450°C. Mass of each element was calculated from its chemical analysis and comparison with an industrial mixture. All four mixtures were used in experiments stirred by mechanical stirrer. Samples were collected by vacuum sampling at the time of 5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 20 minutes, and 30 minutes, and made analysis to check sulfur variation in the bath. The results were kinetics and thermodynamic analyzed and it was verified the possible utilization of marble waste like desulfurizer.

Key words: Marble waste; Fluospar; Hot metal desulphurization.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Propemmm- IFES.

³ Aluno do Curso de Engenharia Metalúrgica – IFES.

⁴ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – IFES.

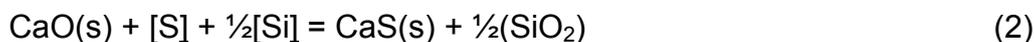
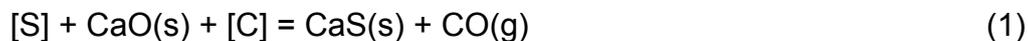
⁵ Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Especialista da AMT.

⁶ Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais – IFES.



1 INTRODUÇÃO

No gusa líquido a reação de dessulfuração através da cal (CaO), que é o agente dessulfurante mais utilizado, ocorre com a formação do sulfeto de cálcio (CaS) e liberação de oxigênio, que reage com o carbono (Equação 1) ou silício (Equação 2) do metal líquido.⁽¹⁾



O teor de equilíbrio do enxofre com o CaO a 1.450°C chega a 4 ppm (0,0004%). Sendo este teor não atingido, conclui-se que isso é devido a uma limitação cinética do processo.

Para estimar a eficiência de dessulfuração de uma mistura os seguintes parâmetros são usados: basicidade ótica (Λ), A capacidade de sulfeto (C_S),⁽²⁾ e o coeficiente de partição (L_S).

A basicidade ótica (Λ), compara a capacidade de doação de elétrons de um certo óxido em relação ao CaO. Os valores de basicidade ótica usados são: CaO= 1; MgO= 0,78; SiO₂= 0,47; CaF₂= 0,67.

Young et al.⁽³⁾ apresentam uma relação da Capacidade de Sulfeto e da basicidade ótica mostrada nas Equações 3 e 4, válidas para $\Lambda < 0,8$ e $\Lambda \geq 0,8$, respectivamente.

$$\log C_S = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - (11710/T) - 0,02223(\%SiO_2) - 0,02275(\%Al_2O_3) \quad (3)$$

$$\log C_S = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7197\Lambda^2 + (1697/T) - (2587/\Lambda T) + 0,0005144(\%FeO) \quad (4)$$

A capacidade de sulfeto (C_S),⁽²⁾ mede a capacidade termodinâmica de uma escória ou mistura de remover enxofre do metal líquido.

Então, utilizando-se estas equações termodinâmicas é possível encontrar o teor de enxofre de equilíbrio e a partição de enxofre entre escória e metal ($L_S = (\%S)/[\%S]$).

$$\log L_S = \log (\%S)/[\%S] = - (935/T) + 1,375 + \log C_S + \log f_S - \log h_O \quad (5)$$

Porém estes parâmetros determinam a eficiência termodinâmica das misturas, mas nem sempre uma mistura com melhores propriedades termodinâmicas são as que apresentam menores teores de enxofre pras os tempos indústrias de dessulfuração. Neste caso parâmetros da escória que podem influir na cinética de dessulfuração são importantes. Estes parâmetros são quantidade de líquido da escória e a presença ou não de composto sólidos.

A cinética da reação global de dessulfuração consiste de diferentes etapas de transporte de massa,^(1,4,5) e pode ser descrita pela Equação 6.

$$-dS/dt = k (\%S_0 - \%S_{eq}) \quad (6)$$

Onde k a constante de velocidade da reação S_0 é o teor de enxofre inicial, e S_t é o teor de enxofre de equilíbrio.

Nita⁽⁶⁾ relata que ocorre uma intensificada transferência do enxofre nos estágios iniciais do processo, devido ao maior teor inicial de enxofre no metal líquido.

Kirmse⁽⁷⁾ diz que k interfere significativamente sobre a eficiência global dos processos químicos, pois, maiores níveis de agitação do banho resultam em maiores valores de k, que levam a maiores taxas de dissolução de partículas sólidas na escória de topo e maiores chances de emulsificação.

Estudos tem sido realizados para estudar a influência da agitação e conseqüentemente de k na dessulfuração.⁽⁸⁻¹⁰⁾



Chushao e Xin⁽¹¹⁾ mostram que k também aumenta com o aumento de CaF_2 em mistura com o CaO na faixa de 0% a 10%. Quando essa quantidade é maior que 10%, contudo, o valor de k não aumenta com CaF_2 , sendo então adequado a adição de até 10% de CaF_2 .

Ohya⁽¹²⁾ aponta que quando 15% de cada partícula de CaO é convertida em CaS , o poder dessulfurante deste reagente é praticamente anulado. Isso porque essa camada de CaS é sólida, reduzindo a velocidade da difusão do enxofre a níveis industrialmente insignificantes. Entretanto, com a adição de CaF_2 , essa camada se torna líquida, favorecendo a dessulfuração. Niedringhaus e Fruehan,⁽¹³⁾ em seus experimentos, mostram que a formação de fase líquida é crítica para a efetiva dessulfuração.

Finalmente, devido aos altos teores de CaO , além de MgO , o qual as vezes é usado para diminuir o desgaste do refratário da panela, presentes no resíduo de mármore, este apresenta potencialidade para sua utilização na fabricação de aço como agente dessulfurante. Então, o objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade técnica da utilização deste resíduo no processo de dessulfuração de ferro-gusa.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados para a realização dos experimentos foram: resíduo de mármore cal virgem, barrilha, fluorita e ferro-gusa. O resíduo foi homogeneizado através de um misturador rotativo 4 horas. Em seguida, foi retirada uma amostra de 1 kg de resíduo e encaminhada para uma análise através de difração a laser em um Malvern.

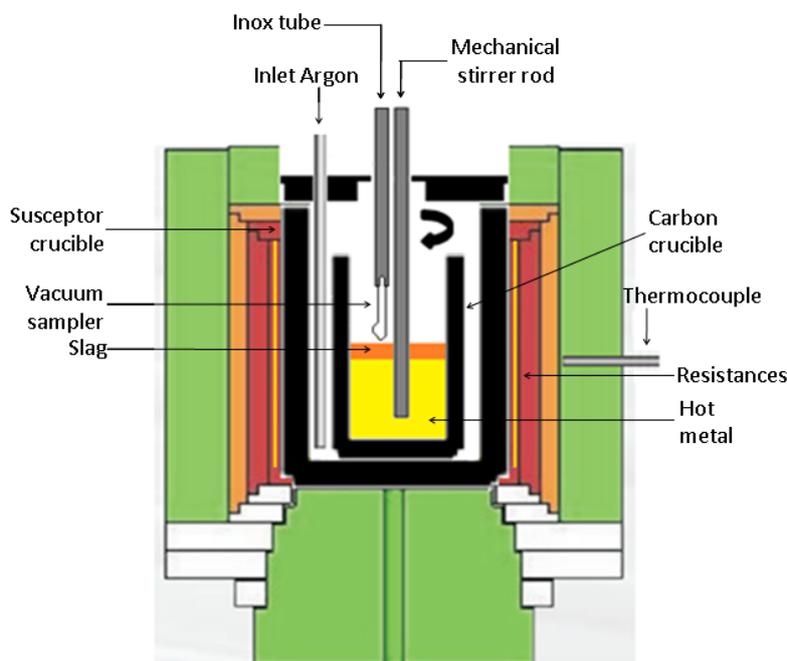
As análises químicas foram realizadas em um espectrômetro por fluorescência de raio-X Axios Advanced da PANalytical. A composição química do resíduo de mármore usado foi $\text{CaCO}_3= 70.5\%$; $\text{MgCO}_3= 24.8\%$; $\text{SiO}_2= 3.3\%$; e a do ferro-gusa foi de $\text{C}= 5\%$; $\text{Si}= 0.27\%$; $\text{Mn}= 0.38\%$; $\text{P}= 0.065\%$; $\text{S}= 0.025\%$. Considerando a decomposição dos carbonatos quando estes atingem o banho, a composição da escória formada pelo resíduo é: $\text{CaO}= 72,7\%$; $\text{MgO}= 21,2\%$; $\text{SiO}_2= 6,1\%$. Além de $72,7\%\text{CaO}$, o resíduo também apresenta um teor de cerca de 21% de MgO , o qual é normalmente adicionado à escória para reduzir o desgaste do refratário da panela, sendo desnecessário quando do uso do resíduo. O tamanho médio das partículas do resíduo foi de aproximadamente $69 \mu\text{m}$, possuindo uma distribuição granulométrica heterogênea, onde quase 43% das partículas tem tamanho até $38 \mu\text{m}$.

Caracterizado o resíduo, foram então preparadas as misturas. A definição da massa de CaO a ser usada nos experimentos foi feita com base em dados industriais da operação do KR da AMT e foi igual a $9,62 \text{ kg/ton}$, ou $0,962\%$ da massa do gusa. Com esse consumo de CaO , foi atingida uma média de retirada de enxofre de 92%. Nos experimentos realizados neste estudo, foram feitas os quatro tipos de adições apresentados na Tabela 1. É importante deixar claro que, mesmo através dessas diferentes adições, a quantidade de CaO sempre foi proporcional à massa do gusa. Também com dados fornecidos pela AMT, quando o CaF_2 foi utilizado juntamente com o CaO , a proporção destes materiais foi de 92% de CaO e 8% de CaF_2 . Então, na realização dos experimentos, foram usadas massa de 750 g de gusa, sendo feitas as considerações acima no cálculo da quantidade de agente dessulfurante. Os materiais utilizados neste trabalho foram adicionados na forma de pó.

**Tabela 1.** Adições utilizadas neste trabalho

Adição	CaO	MgO	SiO ₂	CaF ₂	Total
C	7,215 g	-	-	-	7,215 g
CF	6,638 g	-	-	0,577 g	7,215 g
R	7,215 g	2,223 g	0,607 g	-	10,045 g
RF	6,638 g	2,045 g	0,558 g	0,577 g	9,818 g

Para o caso de R e RF foram gerados 7,64 g e 7,03 g de CO₂ respectivamente. Após a caracterização do resíduo e preparação das misturas, foi procedida a realização dos experimentos. Nestes, o ferro-gusa foi carregado em cadinhos de grafite de alta pureza e então iniciado o aquecimento, que por sua vez, foi feito em um forno resistência Maitec, modelo FEE-1700/V (Figura 1).

**Figura 1.** Esquema do forno usado.

Foi feita a injeção de argônio com a finalidade de deixar o ambiente inerte dentro do forno, sendo para este fim usado argônio comercial a uma vazão de aproximadamente 6 NI/min. Em nenhum dos experimentos foi observada a formação de escória antes da adição das misturas, o que comprovou que o ambiente estava inerte.

Uma vez atingida a temperatura de trabalho, 1.450°C, foi verificada a completa fusão do gusa e, em seguida, feitas as adições dos materiais dessulfurantes. O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento. A retirada de amostras foi feita antes das adições e nos tempos de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos e 30 minutos após as adições.

Em cada um dos experimentos a agitação do banho foi feita através de um agitador mecânico posicionado em cima do forno, com a agitação interrompida a cada retirada de amostra e, logo após, reiniciada.

Para definir a velocidade de rotação do agitador, foi feita uma simulação com água em um Becker, sendo a rotação fixada em 1.200 rpm, pois com esta rotação se formado um vórtice próximo a haste. Além dos experimentos com 1.200 rpm, foi feito



um experimento com uma rotação de 1.800 rpm com a adição da mistura Resíduo+CaF₂.

Feitos os experimentos, foi determinada a variação do teor de enxofre no metal por meio de análise química por combustão direta infravermelho em um Leco, modelo CS-444 LS. Essa análise foi feita na AMT.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados

3.1.1 Realização dos experimentos

Feitos os experimentos citados, chegou-se aos resultados mostrados na Tabela 2. Esta tabela apresenta os teores iniciais e finais para cada experimento, os quais foram usados para calcular o grau de dessulfuração (η_S) de cada experimento.

Tabela 2. Resultados dos experimentos

%S Inicial	%S Final	Reagente	Tipo de reagente	Agitação
0,030	0,023	7,22 g	CaO (C)	1.200 rpm
0,026	0,014	7,22 g	CaO + CaF ₂ (CF)	1.200 rpm
0,030	0,025	18,14 g	Resíduo de Mármore (R)	1.200 rpm
0,029	0,015	17,27 g	Resíduo + CaF ₂ (RF)	1.200 rpm
0,027	0,006	17,27 g	Resíduo + CaF ₂ (RF(1800))	1.800 rpm

A Equação 7 mostra a forma de cálculo de η_S e a Figura 2b este parâmetro em cada experimento.

$$\eta_S = \{([\%S]_i - [\%S]_f) \cdot 100\} / [\%S]_i \quad (7)$$

A variação do teor de enxofre nos diferentes tempos de tratamento é mostrada na Figura 2a.

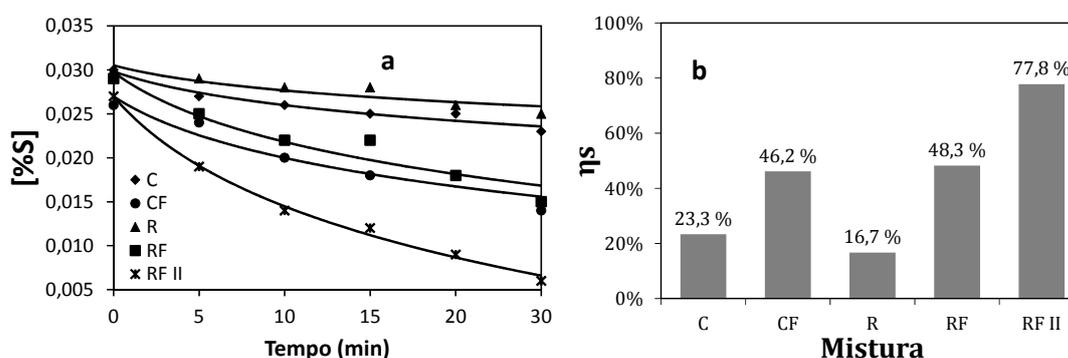


Figura 2. (a) Variação do teor de enxofre em relação ao tempo de tratamento; e (b) Grau de dessulfuração (η_S) em cada mistura.

Analisando a Figura 2, podemos observar que as misturas CaO+CaF₂ e Resíduo+CaF₂ apresentaram resultados melhores que as adições apenas de CaO ou Resíduo, sendo que a adição de Resíduo+CaF₂ obteve maior η_S .

A basicidade ótica de cada mistura usada neste estudo (Tabela 3) foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$\Lambda_{\text{mistura}} = \sum(n_i \cdot x_i \cdot \Lambda_{\text{óxido}}) / \sum(n_i \cdot x_i) \quad (8)$$



A relação entre a C_S e a Λ para misturas com $\Lambda \geq 0,8$ é descrita pela Equação 4. Como neste estudo todas as misturas apresentaram $\Lambda \geq 0,8$, foi usada esta equação para calcular a C_S de cada mistura, sendo os resultados também apresentados na Tabela 3.

Conhecendo os valores de C_S e utilizando a Equação 4, é possível calcular a partições de enxofre de equilíbrio (L_S através da Equação 5, para as diferentes misturas, que é outra maneira de mostrar a eficiência da dessulfuração, sob o ponto de vista termodinâmico. Entretanto para usar esta equação é preciso definir a atividade do oxigênio. Considerando um aço desoxidado ao alumínio com 10 ppm de oxigênio (0,001%), chega-se aos resultados apresentados na Tabela 3.

Os valores de basicidade ótica C_s e L_s e Porcentagem de Enxofre de Equilíbrio são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Basicidade Ótica, Capacidade de Sulfeto, Coeficiente de Partição de Equilíbrio e Porcentagem de Enxofre de Equilíbrio*

Adição	Λ	C_s	L_s	[%Seq]
C	1,00	1,14	6,77E+04	4,6E-05
CF	0,96	1,11	6,50E+04	4,15E-05
R	0,90	1,05	6,24E+04	3,59E-05
F	0,88	1,04	6,16E+04	3,59E-05
F	0,88	1,04	6,16E+04	3,35E-05

*O método de cálculo da porcentagem de Enxofre de Equilíbrio será mostrado a seguir.

3.1.2 Cálculos de equilíbrio

Conhecendo-se as análises do ferro-gusa e escória é possível calcular o teor de enxofre de equilíbrio através da equação (8).⁽¹⁴⁾

$$[\%S_{eq}] = \frac{[\%S_0] + \left(\frac{W_s}{W_m}\right)(\%S_0)}{1 + L_s \left(\frac{W_s}{W_m}\right)} \quad (9)$$

Onde: [%S_{eq}] = teor de enxofre de equilíbrio; [%S₀] = teor de enxofre inicial; W_s = peso da escória, W_m = peso do metal; L_s = coeficiente de partição

O teor de equilíbrio mostrado na Tabela 3 é menor que o valor alcançado nos experimentos, o que comprova que o equilíbrio não foi atingido.

3.1.3 Cálculos de k

A partir da Equação 6, é possível calcular k, então, substituindo valores nesta equação chega-se aos valores apresentados na Tabela 4.

$$-dS/dt = k [\%S_0 - \%S_{eq}] \quad (6)$$

$$\ln\{([\%S_t] - [\%S_{eq}]) / ([\%S_0] - [\%S_{eq}])\} = kt \quad (10)$$

A Tabela 4 mostra também os valores dos termos [%S_t - %S_{eq}], e da velocidade média para cada experimento.

Tabela 4. Valores de k, % Seq, (%So-%Seq) e -dS/dt para cada experimento

Misture	[% Seq]	k (min ⁻¹)	[%So-%Seq]	-d[%S]/dt
C (1200)	4,60.10 ⁻⁵	6,06.10 ⁻³	2,995.10 ⁻²	1,593.10 ⁻⁴
CF (1200)	4,15.10 ⁻⁵	9,95.10 ⁻³	2,596.10 ⁻²	1,985.10 ⁻⁴
R (1200)	3,59.10 ⁻⁵	3,06.10 ⁻³	2,996.10 ⁻²	8,478.10 ⁻⁵
RF (1200)	3,59.10 ⁻⁵	11,73.10 ⁻³	2,96.10 ⁻²	2,590.10 ⁻⁴
RF (1800)	3,35.10 ⁻⁵	27,86.10 ⁻³	2,97.10 ⁻²	4,192.10 ⁻⁴



Pela análise da Tabela 4, nota-se que as misturas (experimentos) que proporcionaram menores teores de equilíbrio, não foram as que tiveram os maiores valores de k e conseqüentemente maiores velocidades. Isto ocorreu porque as misturas que tiveram menores teores de equilíbrio, provavelmente tiveram uma maior quantidade de líquido, o que causou uma melhoria nas condições cinéticas dos experimentos.

3.2 Discussão

3.2.1 Análise da variação da basicidade ótica, capacidade de sulfeto e coeficiente de partição

Como já citado, para comparar a eficiência termodinâmica das diferentes misturas/escórias na dessulfuração, usa-se C_s . Entretanto, para calculá-la é preciso conhecer a basicidade ótica (Λ) de cada mistura (Tabela 3).

Pela análise desta tabela, nota-se que devido à grande quantidade de CaO em cada mistura, o qual tem $\Lambda_{CaO} = 1$, os valores das basicidades apresentaram valores próximos aos da basicidade deste óxido, ficando entre 0,872 e 1,005. Por ser este básico, pode-se considerar que as misturas também são básicas, possuindo maior reatividade no banho metálico devido ao elevado processo difusional que os constituintes destas escórias possuem. Como a dessulfuração é dependente de um processo de difusão, essas escórias são favoráveis a este processo.⁽⁴⁾

Os valores de basicidade ótica C_s e L_s , Porcentagem de Enxofre de Equilíbrio e Equilíbrio e Porcentagem de Enxofre final são apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Basicidade ótica, capacidade de sulfeto, coeficiente de partição de equilíbrio, porcentagem de enxofre de equilíbrio e equilíbrio e porcentagem de enxofre final

Adição	Λ	C_s	L_s	[%Seq]	[%Sreal]
C	1,00	1,14	6,77E+04	4,6E-05	0,023
CF	0,96	1,11	6,50E+04	4,15E-05	0,014
R	0,90	1,05	6,24E+04	3,59E-05	0,025
RF1	0,88	1,04	6,16E+04	3,59E-05	0,015
RF2	0,88	1,04	6,16E+04	3,35E-05	0,006

Os resultados de C_s confirmam os resultados encontrados nos experimentos, mostrando que as misturas que tiveram uma maior C_s foram as que tiveram também maior L_s .

Entretanto devido limitações cinéticas estas misturas não obtiveram os melhores resultados reais de dessulfuração. Estes resultados indicam que nas condições do presente trabalho, a influência do transporte de massa na dessulfuração é preponderante à influência do teor de enxofre de equilíbrio, respeitando o limite no qual a Energia Livre de Gibbs (ΔG^0) da reação seja negativo. É importante observar também, que as misturas feitas com o resíduo de mármore obtiveram uma partição bastante próxima daquelas conseguidas com misturas à base de cal, a qual é usada industrialmente.

Comparando os teores de enxofre de equilíbrio [%Seq] com os teores de enxofre real [%Sreal], conforme mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é possível notar que em nenhum dos experimentos foi atingido o equilíbrio termodinâmico, devido às limitações cinéticas citadas anteriormente.

3.2.2 Adições apenas de resíduo e apenas de CaO



Analisando a Figura 2, podemos observar que os piores resultados foram obtidos com as adições apenas de Resíduo ou apenas de CaO. A Figura 2a apresenta a variação do teor de enxofre em relação ao tempo e a Figura 2b, η_S em cada um dos experimentos.

Os piores resultados do Resíduo em relação ao CaO podem ter ocorrido, porque o transporte de massa do enxofre do seio do metal até a partícula de CaO, que é favorecido pela agitação provocada pela calcinação do CaCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e pela agitação mecânica, não era a etapa controladora da reação de dessulfuração.

Este fato concorda com as afirmações de Ohya⁽¹²⁾ e Niedringhaus e Fruehan,⁽¹³⁾ que afirmam que na ausência de CaF_2 , a etapa controladora não é o transporte de massa do enxofre do metal até a interface com o CaO, e sim o transporte de massa do enxofre através da camada de CaS sólida que se forma em volta das partículas de CaO. Estes resultados indicam que esta camada não sofreu alteração com a agitação provocada pela decomposição dos carbonatos presentes no resíduo e agitação mecânica.

Também segundo Ohya,⁽¹²⁾ quando 15% de cada partícula de CaO é convertida em CaS na ausência de CaF_2 , o poder dessulfurante do CaO é praticamente anulado, chegando-se aos resultados apresentados.

Neste caso, o que prevaleceu com a adição do Resíduo no lugar do CaO, foi a maior redução de temperatura causada pela decomposição dos carbonatos e também pela maior massa de Resíduo em relação ao CaO. A queda de temperatura foi de 25°C para a adição do Resíduo e de 10°C para a adição do CaO. Mesmo a temperatura se recuperando rapidamente (em 5 minutos e 2,5 minutos, respectivamente), houve uma diminuição na porcentagem de dessulfuração, pois uma diminuição na temperatura é prejudicial à reação em questão.

Outro motivo para este resultado, é a capacidade de sulfeto do Resíduo ($C_S=1,05$) que é menor que a do CaO ($C_S=1,14$). Uma diminuição na temperatura e na C_S aumenta o teor de enxofre de equilíbrio, diminuindo $-d[\%S]/dt$ e, conseqüentemente, η_S . O coeficiente de transferência de massa de enxofre (k), não sofreu alteração nos dois casos.

Além disto, no caso da adição apenas de Resíduo, a presença de SiO_2 , pode ter levado à formação de algum cálcio-silicato, que segundo Mitsuo *et al.*,⁽¹⁴⁾ tem baixa solubilidade de enxofre e alto ponto de fusão, que obstruem a transferência dos íons S^{2+} e retardam a dessulfuração.

3.2.3 Adições de CaO+CaF₂ e resíduo+CaF₂

As misturas CaO+CaF₂ e Resíduo+CaF₂ apresentaram resultados melhores que as adições apenas de CaO ou Resíduo, sendo que a adição de Resíduo+CaF₂ obteve maior η_S (Figura 2).

Estes resultados foram conseguidos, pois com a adição de CaF₂, a camada sólida de CaS formada quando da adição apenas de Resíduo ou CaO, não ocorre, o que favorece a reação de dessulfuração, levando a um melhor resultado.^(12,13)

O CaF₂ reduz o ponto de fusão da mistura CaO+CaF₂, fazendo com que haja maior quantidade de fase líquida e, conseqüentemente, o transporte de massa seja facilitado, favorecendo a dessulfuração. Além de reduzir o ponto de fusão da mistura, o CaF₂ também reduz a viscosidade da escória formada e também não ocorre a formação de um possível cálcio-silicato que retardaria o processo de dessulfuração.

O resultado superior da mistura Resíduo+CaF₂ pode ser atribuído à existência do SiO_2 no resíduo no teor de 3,3%, que juntamente com o CaF₂, agem no sentido de



umentar a quantidade de fase líquida. Este processo facilita então a transferência de massa do CaS formado na escória, favorecendo assim a dessulfuração.⁽¹³⁾

Estes autores ainda mostram através de cálculos que 5% de CaF₂ a 1.450°C, formam 20% de fase líquida, que é suficiente para evitar a precipitação de silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), o qual forma uma carapaça sólida em torno da partícula de CaO, ou se precipita no estado sólido em uma escória, prejudicando a dessulfuração.

3.2.4 Análise da variação da constante de velocidade e da velocidade de dessulfuração

Pela análise da Tabela 4, nota-se que outro fator que aumenta o k, além da agitação do banho, é a quantidade de fase líquida, e conseqüentemente, a viscosidade da escória, pois as misturas com maiores valores de k foram os que tiveram provavelmente maior quantidade de líquido.⁽¹³⁾

Pode-se observar ainda, que as misturas RF e CF obtiveram maiores valores de k que as misturas R e C (11,73 x 10⁻³/s e 9,95 x 10⁻³/s contra 3,06 x 10⁻³/s e 6,06 x 10⁻³/s, respectivamente). Através destes resultados é possível afirmar que a fluorita e o SiO₂, na quantidade usada favorece cinética da dessulfuração, mesmo que desfavoreça a reação termodinamicamente, como é mostrado pela diminuição de Basicidade Ótica, Capacidade de Sulfeto, Coeficiente de Partição de Equilíbrio, Porcentagem de Enxofre de Equilíbrio e Equilíbrio e Porcentagem de Enxofre final.

Os valores de k conseguidos neste estudo estão de acordo com os apresentados por Ghosh,⁽⁴⁾ que relata valores entre 3 x 10⁻³/s e 15 x 10⁻³/s para um processo de dessulfuração com emulsificação.

Substituindo-se os valores de k e %S_{eq} na Equação 6, para cada experimento, chega-se aos valores de velocidade apresentadas na Tabela 4. Através dos valores de -d[%S]/dt médio, pode-se observar que as maiores velocidades de dessulfuração foram encontradas nos experimentos que obtiveram maiores valores de k, mesmo que os valores [%S_t - %S_{eq}] não fossem os maiores. Estes resultados mostram que com a utilização do resíduo houve uma melhoria nas condições de transporte de massa do enxofre, enquanto que as condições termodinâmicas pioraram muito pouco, não sendo que esta piora não foi determinante na cinética da reação.

4 CONCLUSÕES

Através dos resultados dos experimentos realizados podemos chegar às seguintes conclusões:

- As adições de CaO e Resíduo puros apresentaram os piores graus de dessulfuração deste estudo, sendo o Resíduo puro pior que o CaO puro. Isto ocorreu, por que na ausência de CaF₂, a etapa controladora não é o transporte de massa do enxofre do metal até a interface com o CaO, e sim o transporte de massa do enxofre através da camada de CaS sólida que se forma em volta das partículas de CaO;
- as adições de CaO+CaF₂ e Resíduo+CaF₂ conseguiram maiores graus de dessulfuração (46,15% CaO+CaF₂ e 48,28% Resíduo+CaF₂), pois com a adição de CaF₂, não ocorre a formação da camada sólida de CaS;
- o maior grau de dessulfuração obtido com a mistura Resíduo+CaF₂ com relação à CaO+CaF₂ pode ser atribuído à existência de SiO₂ no resíduo no teor de 3,3%, que juntamente com o CaF₂, agem no sentido de aumentar a quantidade de fase líquida, aumentando a dissolução do CaS;



- um aumento de 50% na rotação do agitador (de 1.200 rpm para 1.800 rpm) provocou um aumento de 29,5% na dessulfuração (de 48,28% para 77,78%), tendo o experimento com 1.800 rpm o melhor resultado deste estudo;
- as misturas Resíduo+ CaF₂ e CaO+CaF₂ obtiveram maiores valores de k que as misturas feitas com Resíduo e CaO (11,73 x 10⁻³/s e 9,95 x 10⁻³/s contra 3,06 x 10⁻³/s e 6,06 x 10⁻³/s, respectivamente).
- então, através dos resultados obtidos neste estudo, pode-se dizer que na dessulfuração ocorre a prevalência das condições cinéticas sobre as termodinâmicas; e
- finalmente, diante do exposto neste estudo, o resíduo de mármore em mistura com a Fluorita reúne características interessantes tanto do ponto de vista termodinâmico, como cinético à sua utilização no processo de dessulfuração de ferro-gusa. Por se tratar de um resíduo, podemos inferir também que este apresenta características interessantes do ponto de vista econômico à sua utilização como dessulfurante.

REFERÊNCIAS

- 1 CAMPOS, V. F. **Curso sobre pré-refino de ferro-gusa**, 1ªEd. Belo Horizonte: UFMG, 1984.
- 2 ANDERSON, M.; JÖNSSON, P.; HALLBERG, M. Optimisation of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. **Ironmaking and Steelmaking**, 286-293, 2000.
- 3 YOUNG, R.; DUFFY, J.; HASSAL, G.; XU, Z. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag-metal partitions. **Ironmaking and Steelmaking**, 201-219, 1992.
- 4 GHOSH, A. **Secondary Steelmaking: Principles and Applications**. Boca Raton: CRC Press LLC. Ps, 180, 184 e 198, 2001.
- 5 MUNDIM, M. J. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido: Aciaria LD**. 2ª Ed. Belo Horizonte, 1983.
- 6 NITA, P. Evaluation of some self-sustained capillary effects taking place in slag at the interface during desulphurization process. **Materials Science and Engineering A 495**, 320-325, 2008.
- 7 KIRMSE, O. J. Estudo do Comportamento Metalúrgico do "Reator Kambara" através de Modelagem Física. **Dissertação de Mestrado Submetida a REDEMAT: UFOP-CETEC-UEMG**. Ouro Preto, 2006.
- 8 BARÃO, C. D. **Fabricação de aço em forno básico a oxigênio - LD**. ABM, 2008.
- 9 WU, W.; WU, W.; HU, Y.; LIU, L.; DING, Y. Physical simulation of new desulphurization technology using pulsed and rotary stirring-injection. **Journal of Iron and Steel Research, International**, 15-18, 2008.
- 10 TAKAHASHI, Y.; IGUCHI, M. Correlation of flow establishment time for uniform dispersion of fine particles in a bath with an immersion cylinder. **ISIJ International**, 1143-1148, 2006.
- 11 CHUSHAO, X.; XIN, T. The Kinetics of Desulfurization of Hot Metal by CaO-CaF₂ based fluxes. **ISIJ International**, 1081-1083, 1992.
- 12 OHYA, T. Desulfurization of Hot Metal with Burnt Lime. **Steelmaking Proceedings**. Vol. 60, 1977.
- 13 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. Reaction Mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron. **Metallurgical Transactions B**, 261-268, 1988.
- 14 MITSUO, T.; SHOJI, T.; HATTA, Y.; ONO, H.; MORI, H.; KAI, T. Improvement of Desulfurization by Addition of Aluminum to Hot Metal in the Lime Injection Process. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, 768-779, 1982.



SÍMBOLOS:

$\%S_t$ = porcentagem de enxofre do metal no tempo t;

$\%S_{eq}$ = porcentagem final de enxofre (equilíbrio) do metal; e

k = coeficiente de transferência de massa de enxofre (s^{-1}).

C = Cal; CF = Cal + Fluorita; R = Resíduo; RF = Resíduo + Fluorita

$\%S_0$ = teor inicial de enxofre no gusa ($\%S_0$) = teor inicial de enxofre na escória