

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FLUXANTES NA EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA*

Elton Volkers do Espírito Santo¹
Flaviani Marculano Marches²
Heitor Cristo Clem de Oliveira³
Silas Gambarine Soares³
Henrique Silva Furtado⁴
Felipe Fardin Grillo⁵
José Roberto de Oliveira⁵

Resumo

Devido ao aumento da restrição do teor de enxofre nos aços torna-se necessário investigar a eficiência do processo de dessulfuração de ferro gusa. Portanto, o objetivo deste trabalho é empregar diferentes matérias-primas e fundentes como cal calcítica, sodalita, pré-cal, mistura padrão, fluorita, escória de KR, borra de alumínio e B₂O₃, a fim de encontrar a composição com maior eficiência de dessulfuração, relacionando-a ao fator de dessulfuração, obtido pela termodinâmica computacional. Os testes foram realizados a 1350°C, em uma atmosfera inerte com agitação constante. Os resultados mostraram que a mistura com maior eficiência foi aquela com 69% de cal, 5% de sodalita, 15% de pré-cal, 6% de escória KR e 5% de B₂O₃.

Palavras-chave: Dessulfuração; Fluxantes; Fator de Dessulfuração; Termodinâmica Computacional.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT FLUXES ON HOT METAL DESULFURIZATION EFFICIENCY

Abstract

Due to the increased restriction of sulfur content in steels grades it becomes necessary to investigate the efficiency of hot metal desulfurization process. Therefore, the objective of this work is to employ different raw materials and fluxes such as lime, sodalite, limestone, standard mixture, fluorspar, KR slag, aluminum dross and B₂O₃, in order to find the composition with higher desulfurisation efficiency, relating it to the desulfurisation factor obtained by computational thermodynamics. The tests were performed at 1350°C in an inert atmosphere with constant stirring. The results showed that the mixture with the highest efficiency was the one with 69% lime, 5% sodalite, 15% limestone, 6% KR slag and 5% B₂O₃.

Keywords: Desulfurization; Fluxes; Desulfurization Factor; Computational Thermodynamics.

¹ Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

² Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

³ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Especialista de Pesquisa e Desenvolvimento, ArcelorMittal Tubarão, Serra, Espírito Santo, Brasil.

⁵ Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Silva [1] e Kirmse [2], o enxofre é considerado um elemento indesejável no aço por ser prejudicial a algumas de suas propriedades mecânicas, sendo benéfico apenas no caso de aços usináveis. Por estar contido nas matérias primas utilizadas na fabricação do aço, sua presença no fluxo de produção é inevitável. Com a produção de aços mais modernos, há uma tendência em fabricar aços com níveis de enxofre cada vez mais baixos. Porém, o aumento da incorporação de enxofre no ferro gusa, devido a maiores teores do elemento nas matérias-primas, tem forçado uma remoção maior de enxofre no processo KR.

A limitação do uso de cal nesse processo está ligada à formação de fases sólidas ao redor da porção não reagida desse agente dessulfurante. De acordo com McFeaters e Freuhan [3], os produtos sólidos de dessulfuração, CaS e $2CaO.SiO_2$ (formado na presença de silício), limitam a cinética do processo por impedirem a transferência de massa do enxofre até a cal. Niedringhaus e Fruehan [4] também indicam que a presença de alumínio na mistura pode promover geração de fases sólidas de aluminato de cálcio ($CaO.Al_2O_3$), que, assim como o CaS e o $2CaO.SiO_2$, reduzem a taxa de dessulfuração substancialmente.

O inconveniente supracitado pode ser minimizado pela ação de um agente fluxante, que tem como função dissolver esses compostos sólidos na fase líquida da escória, diminuindo a resistência à transferência de massa do enxofre do banho metálico até a superfície da partícula de CaO. A fluorita (CaF_2) tem sido empregada para esse fim devido a sua eficiência. Apesar dos bons resultados alcançados com o uso da mesma, ela traz alguns inconvenientes do ponto de vista ambiental e operacional.

Assim, as empresas siderúrgicas vêm pesquisando novas alternativas de agentes fluxantes que possam aliar boa eficiência do processo, utilização de subprodutos e baixo custo. Ao mesmo tempo, estudos acadêmicos têm sido feitos de modo a relacionar dados de equilíbrio termodinâmico com a eficiência de dessulfuração de diferentes misturas.

1.1 Eficiência de dessulfuração

A eficiência de dessulfuração é calculada com base nos valores inicial e final do enxofre presente no metal pela Equação 1.

$$\eta(\%) = \frac{[\%S_i] - [\%S_f]}{[\%S_i]} \times 100 \quad (1)$$

1.2 Fator de dessulfuração (FDeS)

Grillo et al [5] utilizaram a termodinâmica computacional para propor um modelo linear relacionando dados do equilíbrio com a eficiência em misturas contendo fluorita e sodalita como fluxantes.

Levando em conta que a reação entre enxofre e CaO ocorre de forma direta, os autores determinaram que a porcentagem de CaO livre ($\%CaO_L$), ou seja, CaO disponível para reagir, seria igual a porcentagem de CaO sólido menos a soma das porcentagens de compostos sólidos que se formam em torno da partícula de CaO (silicatos e aluminatos de cálcio), segundo a Equação 2:

$$\%CaO_L = (\%CaO_S) - (\%3CaO.SiO_2 + \%3CaO.Al_2O_3) \quad (2)$$

A correlação entre a porcentagem de CaO livre, mais tarde chamada de fator de dessulfuração (FDeS), e a eficiência de dessulfuração obtida por Grillo et al [5] está expressa abaixo, na Figura 1:

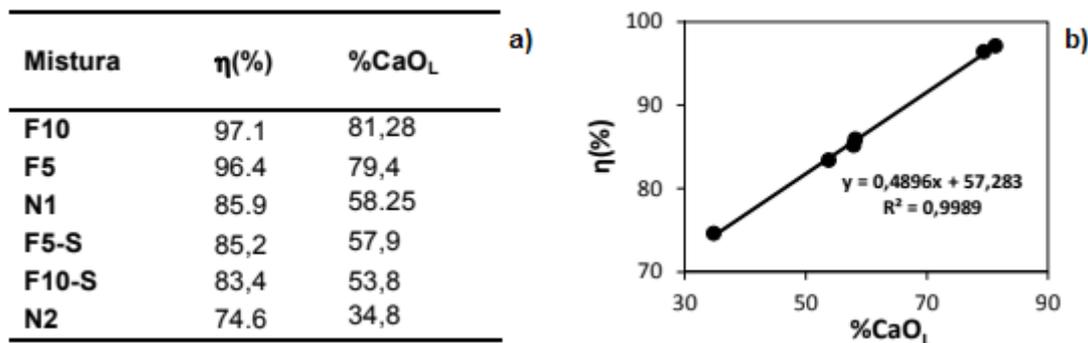


Figura 1. Em a) eficiência e %CaO livre das misturas e em b) a correlação linear entre esses valores. Fonte: Grillo et al (2015).

A figura mostra uma relação direta e com correlação praticamente igual a 1. Isso indica que, para as condições do trabalho em questão, a eficiência está fortemente relacionada ao fator de dessulfuração. Quanto maior esse fator, maior será a eficiência de dessulfuração da mistura. Dessa forma, os autores mostram que é possível prever a eficiência de dessulfuração de uma mistura utilizando como critério dados de equilíbrio fornecidos pela termodinâmica computacional.

Desse modo, o objetivo deste trabalho é a formulação de diferentes misturas dessulfurantes empregando as matérias-primas cal calcítica, sodalita, pré-cal, mistura padrão, fluorita, escória de KR, borra de alumínio e B₂O₃, a fim de encontrar a composição ideal a ser utilizada no processo KR da ArcelorMittal Tubarão. Tal composição será baseada na eficiência de dessulfuração das misturas, que também serão relacionadas ao fator de dessulfuração das mesmas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aquisição das matérias primas

As matérias primas necessárias para a realização dos experimentos de dessulfuração de ferro-gusa e suas procedências estão listadas a seguir:

- ✓ Cal calcítica, escória KR, pré-cal e mistura padrão foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal Tubarão;
- ✓ Ferro gusa foi fornecido pelo Senai;
- ✓ Sodalita e fluorita metalúrgica foram fornecidas pela Tecnosulfur;
- ✓ B₂O₃ e borra de alumínio foram fabricados no IFES.

A composição química das mesmas é mostrada na Tabela 1. A sigla de cada matéria prima está ao lado do nome. A composição da borra de alumínio está em branco, não foi possível realizar a análise química da mesma. Portanto, as misturas contendo essa matéria prima carecem de análise via termodinâmica computacional (experimentos 18, 19 e 20). Logo, para elas não foi calculado o FDeS.

Tabela 1. Composição química dos reagentes utilizados nos testes de dessulfuração

Matéria-prima	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)														
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	FeO	B ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	S	C	P	Al
Cal calcítica (C)	98,84	0,67	0,05	0	0,08	0,21	0	0	0	0	0	0,08	0	0,06	0
Pré-cal (PC)	98,27	1,08	0,09	0	0,09	0,22	0	0	0	0	0	0,14	0	0,1	0
Sodalita (S)	0	51,95	22,73	0	3,79	1,08	6,39	0	0	0	14,07	0	0	0	0
Mix Padrão (MP)	3,8	26,8	22,37	0	0	1,74	3,06	0	0	0,32	26,37	0,03	0	0	15,51
Fluorita Metal. (FM)	3,87	12,04	5,79	72,12	4,34	0	1,83	0	0	0	0	0	0	0	0
Óxido de boro (B)	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Escória de KR (EKR)	36,19	8,06	3,67	0	0	1,64	0,03	45,92	0	1,07	0	1,43	1,89	0,1	0
Borra de Al. (BA)															

Fonte: Autor.

Já a composição química do ferro gusa utilizado pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do ferro-gusa

Composição Química (%)					
Fe	C	Mn	Si	P	S
94,608	4,77	0,23	0,29	0,06	0,042

Fonte: Autor.

2.2 Definição das misturas dessulfurantes

As misturas propostas foram determinadas com base em reuniões que ocorreram na ArcelorMittal Tubarão e no IFES, conforme as matérias-primas utilizadas no KR da empresa. Para este trabalho foi decidido variar e analisar a influência da porcentagem de fundente na mistura e testar fundentes alternativos para uso no reator. Assim, para melhor compreensão, as misturas para os testes foram divididas em grupos de experimentos, como pode ser visto a seguir. A mistura relativa ao experimento 14 se repete em todos os grupos, pois é a mistura base, sendo tomada como parâmetro de comparação com o restante.

Grupo1 - experimentos para avaliar a influência da quantidade de Pré-Cal e Fluorita na mistura:

- ✓ **EXP.7:** 88%Cal + 12%Mistura Padrão;
- ✓ **EXP.14:** 80%Cal + 12%Mistura Padrão + 8%Pré-Cal;
- ✓ **EXP.8:** 73%Cal + 12%Mistura Padrão + 15%Pré-Cal;
- ✓ **EXP.9:** 95%Cal + 5%Fluorita Metalúrgica.

Grupo 2 - experimentos para avaliar a influência da presença de Fluorita e B₂O₃ em misturas com Sodalita e Escória de KR:

- ✓ **EXP.14:** 80%Cal + 12%Mistura Padrão + 8%Pré-Cal;
- ✓ **EXP.13:** 69%Cal + 5%Sodalita + 15%Pré-Cal + 6%Escória KR + 5%Fluorita Metalúrgica;
- ✓ **EXP. 17:** 69%Cal + 5%Sodalita + 15%Pré-Cal + 6%Escória KR + 5%B₂O₃;

Grupo 3 - experimentos para avaliar a influência da presença de Fluorita e B₂O₃ em misturas com Sodalita, Borra de Alumínio e Escória de KR:

- ✓ **EXP.14:** 80%Cal + 12%Mistura Padrão + 8%Pré-Cal;
- ✓ **EXP. 18:** 67%Cal + 6%Sodalita + 6%Borra de Al + 15%Pré-Cal + 6%Escória KR;
- ✓ **EXP. 19:** 67%Cal + 4%Sodalita + 4%Borra de Al + 15%Pré-cal + 6%Escória KR + 4%Fluorita Metalúrgica;
- ✓ **EXP. 20:** 67%Cal + 4%Sodalita + 4%Borra de Al + 15%Pré-cal + 6%Escória KR + 4%B₂O₃;

A nomenclatura de cada mistura foi definida levando em conta a quantidade e a sigla do tipo dos componentes presentes. Por exemplo, para a mistura do experimento 14 foi atribuído o nome 80C12MP8PC. Para o restante a mesma lógica foi seguida.

2.3 Cálculos termodinâmicos computacionais

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados com o software FactSage 7.0. Os bancos de dados utilizados para a avaliação das misturas e escórias foram o FactPS, FToxid e FTMisc. O sub-banco de dados Pure Solids presente no banco de dados FactPS é utilizado para a avaliação dos compostos sólidos formados na mistura. Já para o banco de dados FToxid o sub-banco de dados SlagH é utilizado para a avaliação dos compostos formados na fase líquida das misturas quando há fluorita na composição. O banco de dados FTMisc é utilizado para avaliar as condições de equilíbrio de reação de dessulfuração, tendo como sub-banco de dados o Liquid. A composição em massa das misturas usadas nas simulações a 1350 °C está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química em massa das misturas para simulação termodinâmica

MISTURA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (g)															Massa Total (g)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	S	P	Al	FeO	C	
88C12MP	14,30	0,59	0,42	0	0,01	0,06	0,06	0	0,01	0,49	0,01	0,01	0,29	0	0	16,25
80C12MP8PC	15,09	0,61	0,42	0	0,01	0,06	0,06	0	0,01	0,49	0,01	0,01	0,29	0	0	17,06
73C12MP15PC	15,80	0,62	0,42	0	0,01	0,07	0,06	0	0,01	0,49	0,02	0,01	0,29	0	0	17,79
95C5FM	15,39	0,20	0,05	0,55	0,05	0,03	0,01	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0	16,31
69C5S15PC6EKR5FM	15,46	0,69	0,26	0,56	0,08	0,06	0,06	0	0,01	0,11	0,03	0,01	0	0,43	0,02	17,76
69C5S15PC6EKR5B	15,44	0,59	0,22	0	0,04	0,06	0,05	0,77	0,01	0,11	0,03	0,01	0	0,43	0,02	17,77

Fonte: Autor.

2.4 Testes experimentais

Para realização dos testes práticos de dessulfuração foi utilizado um forno de resistência elétrica, modelo MEV 1500/V, cujo fabricante é a FORTELAB (Indústria de Fornos Elétricos LTDA).

Foi utilizada uma entrada para colocar um tubo de alumina para a injeção de argônio com a finalidade de deixar o ambiente inerte dentro do forno. Argônio comercial foi usado a uma vazão de aproximadamente 4 NI/min e em nenhum dos experimentos foi observada a formação de escória antes da adição dos agentes dessulfurantes, o que comprova que o ambiente estava inerte.

Uma vez atingida e estabilizada a temperatura de trabalho, que foi de 1350 °C, foi verificada a completa fusão do gusa por meio de uma entrada secundária. Em

seguida, foram feitas as adições dos materiais dessulfurantes. Para auxiliar nas adições, foi utilizado um tubo de aço inoxidável visando direcionar o material para dentro do cadinho de MgO-C. O aparato experimental e o tipo de agitador utilizado estão ilustrados pela Figura 2.

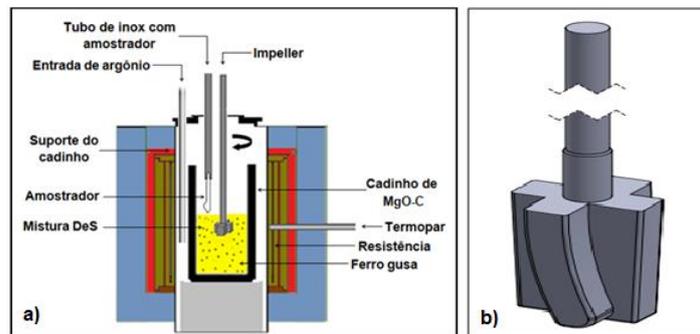


Figura 2. Em a) diagrama esquemático dos experimentos realizados e em b) agitador mecânico utilizado. *Fonte: Autor.*

O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento, usando-se um cronômetro digital. Foram retiradas amostras iniciais e nos tempos de 3, 6, 9, 12, 15 e 25 minutos após as adições. Cada amostra pesava aproximadamente 10 gramas. A retirada de amostras também foi feita pela entrada localizada no centro da tampa do forno, por meio de amostradores à vácuo. A agitação foi feita por meio de um agitador mecânico com rotação constante de 500 rpm, o qual foi posicionado em cima do forno e sua haste passada pela entrada secundária após a adição da mistura dessulfurante. A agitação foi interrompida a cada retirada de amostra e, logo após, reiniciada. O tempo de interrupção da agitação foi sempre o mesmo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados experimentais e termodinâmicos foi dividida nas seguintes etapas: avaliação das eficiências das misturas e cálculo do fator de dessulfuração para cada mistura, relacionando-a com a eficiência do processo. A primeira etapa foi feita comparando-se apenas os experimentos entre os três grupos definidos na metodologia. Já o segundo foi feito considerando as misturas de todos os experimentos.

3.1 Avaliação das eficiências das misturas

3.1.1 Misturas do Grupo 1

Os resultados das misturas dessulfurantes do Grupo 1 estão apresentados na Tabela 4. Nela consta a variação do teor de enxofre com o tempo de tratamento, a eficiência para 25 e 15 minutos.

Tabela 4. Variação de enxofre com o tempo de amostragem e eficiência de dessulfuração para avaliar o efeito da variação de porcentagem de Pré-Cal e Fluorita

TESTE	MISTURA	Variação da %S pelo tempo (min)							Eficiência (15min)	Eficiência (25min)
		0	3	6	9	12	15	25		
EXP.9	95C5FM	0,057	0,04	0,034	0,024	0,022	0,02	0,011	64,91	80,70
EXP.8	73C12MP15PC	0,05	0,043	0,037	0,03	0,028	0,023	0,012	54,00	76,00
EXP.14	80C12MP8PC	0,045	0,036	0,033	0,027	0,023	0,02	0,011	55,56	75,56
EXP.7	88C12MP	0,033	0,029	0,025	0,023	0,02	0,017	0,01	48,48	69,70

Fonte: Autor.

Para uma melhor visualização dos resultados, foi gerado um gráfico com a variação de enxofre com o tempo para todos os 4 testes, que está representado na Figura 3. \\expressa como a relação entre o teor de enxofre para cada tempo e o teor de enxofre inicial. Isso foi feito porque em cada teste o teor de enxofre inicial é diferente, então uma comparação considerando apenas o teor de enxofre no gusa em cada tempo seria inconclusiva. Fazendo essa relação todos os experimentos partem do mesmo ponto.

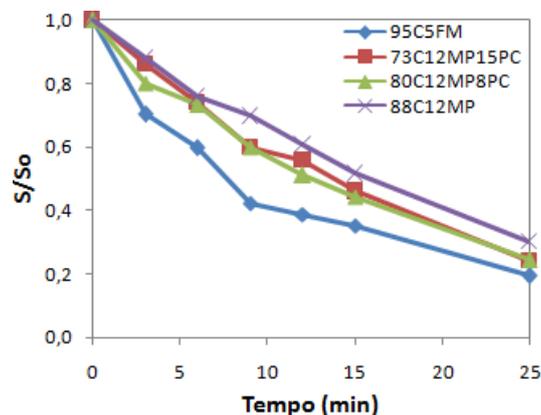


Figura 3. Variação do enxofre (S/So) em função do tempo de experimento para as misturas com variação da porcentagem de Pré-Cal e Fluorita. Fonte: Autor.

Pela Tabela 4 e Figura 3 pode-se observar que a mistura 95C5FM foi a que obteve melhor eficiência de dessulfuração (80,70%) e menor teor de enxofre no metal para todos os tempos de tratamento, seguida das misturas 73C12MP15PC (76,00%), 80C12MP8PC (75,56%) e 88C12MP (69,70%).

Nota-se que a mistura 95C5FM removeu do ferro gusa 460 ppm de enxofre, 35% de remoção a mais do que à mistura 80C12MP. Isso ocorre porque a fluorita é um fundente mais efetivo quando comparado à mistura padrão.

Nota-se ainda que o aumento da adição de pré-cal favoreceu o processo de remoção de enxofre, chegando a remover aproximadamente 380 ppm do ferro gusa. Isso pode ter ocorrido em decorrência da decomposição dos carbonatos, presentes nas misturas 73C12MT15PC e 80C12MT8PC, promovendo a agitação da escória e favorecendo a cinética do processo.

A Tabela 5 mostra o resultado da simulação no software FactSage em relação ao equilíbrio entre o ferro gusa e essas misturas.

Tabela 5. Resultados da simulação no software FactSage para avaliar o efeito da variação de porcentagem de Pré-Cal e Fluorita

TESTE	MISTURA	% Fases Sólidas						%Seq	Eficiência (%)
		% Líq.	% Sól.	CaO	CaS	MgO	3CaO.SiO ₂		
EXP.9	95C5FM	8,6	91,4	91	0,1	0,19	0	2,16E-05	80,7
EXP.8	73C12MP15PC	14,9	85,2	74,7	0,2	0	7,13	2,01E-05	76,00
EXP.14	80C12MP8PC	15,5	84,5	77,1	0,2	0	7,06	1,93E-05	75,56
EXP.7	88C12MP	16,3	83,8	76,3	0,2	0	6,96	1,73E-05	69,7

Fonte: Autor.

De acordo com as simulações a mistura 95C5FM foi o que obteve menor teor de líquido (8,6%) e maior teor de enxofre de equilíbrio (2,16E-05), ao mesmo tempo em que teve a melhor eficiência. Porém, quando se analisa a quantidade de sólidos, observa-se que sua formação foi irrisória. As outras misturas tiveram quantidades consideráveis de 3CaO.SiO₂, o que seria uma explicação para a melhor eficiência da mistura com fluorita. Esse fato é confirmado por Niedringhaus e Fruehan [4], que afirmam que a utilização de fluorita eleva a quantidade de líquidos da escória, eliminando os silicatos e aluminatos de cálcio, além do CaS que se forma em volta da partícula de CaO durante a reação de dessulfuração. Assim, esses compostos não agiriam de forma a limitar a reação.

Já em relação à variação de pré-cal, observa-se que o restante das misturas formou praticamente a mesma quantidade de líquido e a mesma quantidade de 3CaO.SiO₂. Porém, a mistura 73C12MT15PC foi a que obteve menor porcentagem de fase líquida (14,85%), maior porcentagem de 3CaO.SiO₂ (7,13%) e maior enxofre de equilíbrio (2,01E-05) quando comparada às outras misturas. Possivelmente fatores cinéticos podem ter favorecido a melhor eficiência da mistura 73C12MT15PC. Segundo Ghosh [6], a dessulfuração através da escória sendo diretamente dependente de difusão é afetada pela agitação mecânica, conseqüentemente os gases liberados pela decomposição de carbonatos aumentam a agitação do banho, obtendo um aumento na taxa de dessulfuração.

3.1.2 Misturas do Grupo 2

Os resultados das misturas dessulfurantes do Grupo 2 estão apresentados na Tabela 6. Nela consta a variação do teor de enxofre com o tempo de tratamento, a eficiência para 25 e 15 minutos.

Tabela 6. Variação de enxofre com o tempo de amostragem e eficiência de dessulfuração para avaliar o efeito da presença de Fluorita e B₂O₃ em misturas com Sodalita e Escória de KR

TESTE	MISTURA	Variação da %S pelo tempo (minutos)							Eficiência (15min)	Eficiência (25min)
		0	3	6	9	12	15	25		
EXP.17	69C5S15PC6EKR5B	0,029	0,02	0,016	0,0092	0,0083	0,0069	0,0022	76,21	92,41
EXP.13	69C5S15PC6EKR5FM	0,068	0,056	0,048	0,047	0,036	0,025	0,015	63,24	77,94
EXP.14	80C12MP8PC	0,045	0,036	0,033	0,027	0,023	0,02	0,011	55,56	75,56

Fonte: Autor.

Os resultados foram colocados em um gráfico para melhor visualização. A Figura 4 ilustra a variação do teor de enxofre com o tempo.

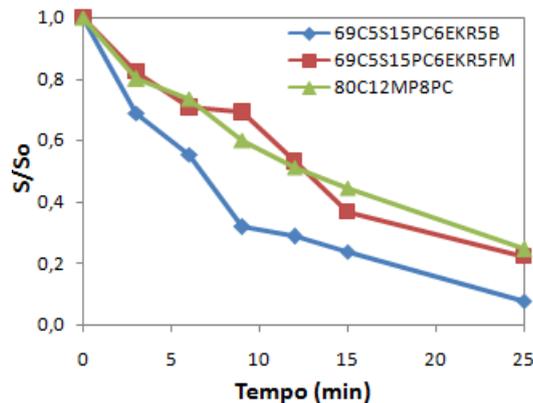


Figura 4. Variação do enxofre (S/So) em função do tempo de experimento com presença de Fluorita e B₂O₃ em misturas com Sodalita e Escória de KR. *Fonte: Autor.*

Ao analisar a Tabela 6 e a Figura 4, nota-se que a mistura com B₂O₃ obteve uma melhor eficiência dessulfurante ao final do experimento (92,41%), seguida da mistura com adição de fluorita (77,94%) e por fim a mistura base 80C12MT8PC com 75,56%.

É verificado ainda que em 15 minutos a mistura com B₂O₃ obteve uma eficiência próxima e maior do que as misturas com fluorita e 80C12MT8PC em 25 minutos de teste, respectivamente. Provavelmente isso pode ter ocorrido em razão de o B₂O₃ ter uma capacidade maior de reduzir a viscosidade da escória do que as misturas com fluorita e 80C12MT8PC, fato este constatado no trabalho de Wang et al [7].

É visto na Tabela 6 que a mistura com fluorita removeu aproximadamente 530 ppm de enxofre do ferro gusa, praticamente o dobro do que a mistura com B₂O₃, a qual obteve maior eficiência. Isso mostra que dependendo do teor inicial de enxofre no ferro gusa, a fluorita teria uma melhor capacidade de remoção de enxofre.

Outro fato a observar é que as misturas com fluorita e B₂O₃ possuem em sua composição 15% de pré-cal, contra 8% na mistura 80C12MT8PC. Essa maior porcentagem de pré-cal nessas misturas pode ter favorecido a melhor eficiência delas devido à decomposição dos carbonatos, promovendo maior agitação da escória.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos da simulação no software FactSage para avaliar o efeito da presença de fluorita e B₂O₃.

Tabela 7. Resultados da simulação no software FactSage para avaliar o efeito presença de Fluorita e B₂O₃ em misturas com Sodalita e Escória de KR

TESTE	MISTURA	% Líq.	% Sól.	% Fases Sólidas					%Seq	Eficiência (%)
				CaO	CaS	MgO	3CaO.SiO ₂	3CaO.B ₂ O ₃		
EXP.17	69C5S15PC6EKR5B	31,5	68,6	67,7	0,3	0	0	0	2,17E-05	92,41
EXP.13	69C5S15PC6EKR5FM	23,6	76,4	75,7	0,4	0,13	0	0	2,22E-05	77,94
EXP.14	80C12MP8PC	15,5	84,5	77,1	0,2	0	7,06	0	1,93E-05	75,56

Fonte: Autor.

Nota-se na Tabela 7 que a mistura 69C5S15PC6EKR5B não apresentou o menor enxofre de equilíbrio dentre as três, porém foi a que obteve melhor eficiência de dessulfuração. Possivelmente, a maior formação de fase líquida e a não formação das fases sólidas 3CaO.SiO₂ e 3CaO.B₂O₃ favoreceram a cinética durante os testes experimentais.

É visto também que a mistura 69C5S15PC6EKR5FM obteve maior formação de fase líquida e nenhuma formação da fase sólida (3CaO.SiO₂). Porém, a mistura com

fluorita apresentou maior enxofre de equilíbrio que a mistura base (80C12MT8PC), e ainda assim obteve maior eficiência de dessulfuração. Isso mostra que a formação de fases sólidas influencia no processo, desfavorecendo a reação de dessulfuração.

3.1.3 Misturas do Grupo 3

Os resultados das misturas dessulfurantes do Grupo 3 estão apresentados na Tabela 8. Nela consta a variação do teor de enxofre com o tempo de tratamento, a eficiência para 25 e 15 minutos.

Tabela 8. Variação de enxofre com o tempo de amostragem e eficiência de dessulfuração para avaliar o efeito da presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita, Borra de Alumínio e Escória de KR

TESTE	MISTURA	Variação da %S pelo tempo (minutos)							Eficiência (15min)	Eficiência (25min)
		0	3	6	9	12	15	25		
EXP.20	67C4S4BA15PC6EKR4B	0,04	0,04	0,02	0,02	0,016	0,011	0,004	75,00	91,14
EXP.19	67C4S4BA15PC6EKR4FM	0,03	0,03	0,02	0,01	0,009	0,008	0,003	75,81	89,68
EXP.18	67C6S6BA15PC6EKR	0,03	0,02	0,02	0,01	0,009	0,007	0,004	75,19	86,67
EXP.14	80C12MP8PC	0,05	0,04	0,03	0,03	0,023	0,02	0,011	55,56	75,56

Fonte: Autor.

A Figura 5 mostra a representação visual dos dados da Tabela 8.

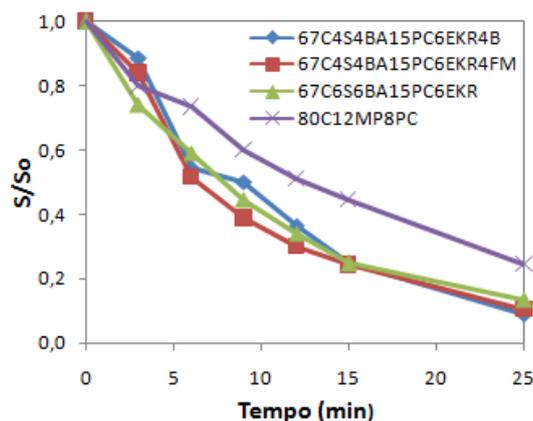


Figura 5. Variação do enxofre (S/S_0) em função do tempo de experimento com presença de Fluorita e B_2O_3 em misturas com Sodalita, Borra de Alumínio e Escória de KR. Fonte: Autor.

Nota-se na Tabela 8 e na Figura 5 que todas as misturas em que houve adição de borra de alumínio e sodalita apresentaram uma eficiência de acima de 86%. Porém, a mistura contendo B_2O_3 foi a que obteve maior eficiência de dessulfuração (91,14%) ao final do experimento.

Outro fato a verificar é que no tempo de 15 minutos todas as misturas contendo borra de alumínio e sodalita obtiveram um valor próximo da eficiência final da mistura 80C12MT8PC. Possivelmente, a adição desses fundentes favoreceu o aumento da dessulfuração.

3.2 Cálculo do fator de dessulfuração para as misturas

Considerando o modelo proposto por Grillo et al [5], exposto na Equação 2, e as fases sólidas CaS e $3CaO.B_2O_3$, formadas no equilíbrio das misturas dos Grupos 1 e 2, a expressão do fator de dessulfuração se torna (Equação 3):

$$FDeS = (\%CaO_S) - (\%3CaO.SiO_2 + \%3CaO.Al_2O_3 + \%CaS + \%3CaO.B_2O_3) \quad (3)$$

A Tabela 9 mostra o FDeS e a eficiência das misturas.

Tabela 9. Resultados obtidos pelo fator de dessulfuração e eficiência

TESTE	MISTURA	FDeS	η (%)	FDeSt
EXP.17	69C5S15PC6EKR5B	67,42	92,41	86,97
EXP.9	95C5FM	90,89	80,70	90,89
EXP.13	69C5S15PC6EKR5FM	75,34	77,94	86,39
EXP.8	73C12MP15PC	67,37	76,00	67,37
EXP. 14	80C12MP8PC	69,83	75,56	69,83
EXP.7	88C12MP	69,14	69,70	69,14

Fonte: Autor.

Pode-se observar que não houve relação direta entre o fator de dessulfuração e a eficiência considerando todas as misturas. A mistura 69C5S15PC6EKR5B teve a maior eficiência e o menor FDeS. Levando em conta as misturas que formaram grande quantidade de líquido (acima de 20%) e a porcentagem de CaO líquido das mesmas, esse último termo foi considerado para analisar o fator de dessulfuração. Acrescentando a $\%CaO_L$ o novo fator de dessulfuração se torna (Equação 4):

$$FDeSt = (\%CaO_S + \%CaO_L) - (\%3CaO.SiO_2 + \%3CaO.Al_2O_3 + \%CaS + \%3CaO.B_2O_3) \quad (4)$$

De acordo com as Tabelas 5 e 7, apenas as misturas 69C5S15PC6EKR5B e 69C5S15PC6EKR5FM formaram mais de 20% de líquido. Assim, para elas foi considerado o FDeSt. A última coluna da Tabela 9 mostra o valor do FDeSt para as misturas. Embora a mistura de maior fator não tenha a maior eficiência, os valores ficam próximos e indicam que termodinamicamente a cal presente na parte líquida tem condições de dessulfurar o ferro gusa, sendo que a atividade do CaO nesta parte líquida é 1. Porém, em casos em que a parte líquida é e pequena (até 20%), ela deve participar pouco do processo, sendo a parte sólida a responsável pela dessulfuração. Como as reações líquido-líquido são mais rápidas que as reações líquido-sólido, este fato pode justificar porque as misturas com óxido de boro têm uma eficiência maior que as com fluorita, para um mesmo FDeSt, já que a primeira tem aproximadamente 8% a mais de líquido que a última.

Dessa forma, estudos mais detalhados precisam ser feitos para se determinar qual a quantidade de parte líquida é relevante na dessulfuração.

3 CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas por esse trabalho são as seguintes:

O aumento da utilização de pré-cal nas misturas favoreceu a elevação da eficiência. Isso porque a decomposição de carbonatos promoveu um aumento da agitação de escória, o que diminui a aglomeração das partículas.

O uso da fluorita diminuiu a formação de fases sólidas, melhorando a cinética da reação. Fato esse nítido quando analisado pelo fator de dessulfuração.

O uso da borra de alumínio e sodalita, juntamente com o aumento de pré-cal favoreceram o aumento da eficiência de dessulfuração;

Em relação ao fator de dessulfuração, estudos mais detalhados precisam ser feitos para se determinar qual a quantidade de parte líquida é relevante na dessulfuração.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva MA. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2012.
- 2 Kirmse OJ. Estudo do comportamento metalúrgico do “Reator Kambara” através de modelagem física [dissertação de mestrado].Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2006.
- 3 McFeaters LB, Fruehan RJ. Desulfurization of Bath Smelter Metal. Metallurgical Transactions B. 1993; n. 3, v. 24, p. 441-448.
- 4 Niedringhaus JC, Fruehan RJ. Reaction Mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron. Metallurgical Transactions B. 1988; n. 2, v. 19, p. 261-268. Estrutura de referência de livro: Autor(es). Título do livro. Edição (a partir da segunda). Cidade: Editora; Ano.
- 5 Grillo FF, Oliveira HCC, Soares SG, Tenorio JAS, Oliveira JR. Desenvolvimento de modelo para prever a eficiência de misturas dessulfurantes de ferro gusa através de termodinâmica computacional. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 46º Seminário de Aciaria; 2015; Rio de Janeiro, Brasil.
- 6 Ghosh A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press LLC; 2001.
- 7 Wang H, Zhang T, Zhu H, Li G, Yan Y, Wang J. Effect of B₂O₃ on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO-based Refining Flux. ISIJ International. 2011; n. 5, v. 51, p. 702-706.;