

APLICAÇÃO DE ALUMINATO DE CÁLCIO EM ESCÓRIAS DESSULFURANTES LIVRES DE FLUORITA*

Felipe Fardin Grillo¹

Jorge Luís Coleti²

Eduardo Junca³

Victor Bridi Telles⁴

José Roberto de Oliveira⁵

Denise Croce Romano Espinosa⁶

Resumo

Neste trabalho foram elaboradas escórias de aluminato de cálcio para refino de aço e comparadas com uma mistura industrial contendo fluorita em sua composição. As escórias foram analisadas por meio do *software ThermoCalc* e testadas em um banho metálico de aço SAE 1020 a 1600°C. O experimento foi conduzido em um forno de dissiliceto de molibdênio, sob atmosfera de argônio. Foram retiradas amostras até 30 minutos de experimento. Os resultados obtidos indicam que é possível obter até 78,7% de eficiência na remoção do enxofre utilizando escórias de aluminato de cálcio com 83,22% de fase líquida, mostrando que estas escórias cumprem o mesmo papel de dessulfuração das escórias com fluorita.

Palavras-chave: Dessulfuração, Aluminato de cálcio; Fluorita.

APPLICATION OF CALCIUM ALUMINATE IN DESULFURIZING SLAGS FREE OF FLUORSPAR

Abstract

In this study, calcium aluminate slags were elaborated with the purpose of steel's desulfurization and compared with an industrial slag containing fluorspar. Mixtures were analyzed using *ThermoCalc* software and tested in a SAE 1020 steel bath at 1600°C. This experiments was conducted in a molybdenum disilicide furnace under an argon atmosphere. Samples were removed until 30 minutes of the experiments. The results indicates that it is possible to obtain up to 78.7% efficiency in removal of sulfur using calcium aluminate slags with 83.22% of liquid phase, showing that these mixtures executes the same function of steel's desulfurization as fluorspar slags.

Keywords: Desulfurization; Calcium aluminate, Fluorspar.

¹ Eng. Metalurgista, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Prof. do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, ES, Brasil.

² Eng. Metalurgista, Mestre em Ciências, Doutorando Escola Politécnica USP. São Paulo, SP, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Prof. da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), Criciúma, SC, Brasil.

⁴ Doutor em Eng. Química. Pós doutorando Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, SP, Brasil.

⁵ Eng. Metalurgista. Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. do Departamento de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal de Educação do Espírito Santo - IFES. Vitória, ES. Brasil.

⁶ Eng. Metalurgista. Doutora em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Prof. Associada do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. São Paulo, SP. Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de aços conhecidos como ultra baixo enxofre (Ultra-low-sulfur-ULS) e com maior grau de limpidez, têm levado as siderúrgicas a adotarem um melhor controle do processo de produção, bem como a otimização do ajuste químico de escórias sintéticas. Esta necessidade contribui para o desenvolvimento de aços com melhores propriedades mecânicas e teores de enxofre da ordem de 10ppm^(1,2).

A dessulfuração em forno panela e em reator *Kanbara* são amplamente utilizadas. Entretanto, algumas empresas não possuem estes dois reatores, sendo necessário, nestes casos, um controle mais rígido das matérias-primas ou que seja efetuada a remoção do enxofre do aço durante o vazamento do convertedor para a panela de transferência.

Os principais agentes dessulfurantes utilizados nas escórias dessulfurantes são o óxido de cálcio (CaO), carbureto de cálcio (CaC₂) e magnésio (Mg). Estes materiais podem ser utilizados individualmente ou em adição conjunta com o fluorita (CaF₂) e óxido de sódio (Na₂O). O fluorita é utilizado com certa precaução devido sua agressão ao material refratário dos reatores^(3,4)

No caso do fluorita, há a necessidade de importação, visto que as reservas nacionais representam apenas 0,4% do total mundial⁽⁵⁾. Além disso, possuem teores de sílica (SiO₂) acima de 20%, o que prejudica o seu uso em escórias dessulfurantes. Deste modo, as escórias do sistema CaO-Al₂O₃ têm sido apontadas como alternativa, uma vez que, possuem pontos de fusão próximos aos das misturas que contém fluorita^(6,7,8).

Desta forma, este trabalho realizou o ajuste de escórias sintéticas para o processo de dessulfuração de aço visando a substituição da fluorita por aluminato de cálcio e a comparação dos resultados obtidos através da termodinâmica computacional com os resultados experimentais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foram obtidas as matérias primas para a elaboração das escórias através da doação de insumos por meio de empresas siderúrgicas e também através da utilização de reagentes analíticos. Os cadinhos utilizados nos experimentos de dessulfuração foram obtidos a partir da usinagem de tijolos de MgO-C geralmente utilizados na linha de escória de convertedores LD. Estes foram obtidos por meio da doação de uma empresa siderúrgica. Além dos cadinhos, foram utilizados nos experimentos físicos agitadores de alumina. Este agitador teve por objetivo aumentar a área de contato entre a escória adicionada e o banho metálico por meio da agitação.

Na sequência, as matérias primas foram caracterizadas via fluorescência de raios-x. A composição das mesmas é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das matérias primas utilizadas para preparar as escórias nos experimentos.

Elementos	Cal	Óxido de Magnésio	Alumina	Fluorita
CaO	92,87	0,8	-	-
MgO	0,54	94,0	-	-
Al ₂ O ₃	0,43	1	98,4	-
CaF ₂	-	-	-	98,6
Fe ₂ O ₃	0,37	2	-	-
SiO ₂	1,56	1	-	-
MnO	-	1,2	-	-
PF	4,23	-	-	-
Outros			1,6	1,4

Para a elaboração das misturas dessulfurantes, foi utilizado o *software* termodinâmico *ThermoCalc* para auxiliar na definição das composições das escórias. A Tabela 2 mostra a composição das escórias utilizadas nos experimentos de dessulfuração.

Tabela 1. Composição química das misturas dessulfurantes utilizadas nos experimentos de dessulfuração.

Misturas	Composição dos compostos (% em massa)					
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	MnO+Fe ₂ O ₃	CaF ₂
AC1	20,10	72,30	6,00	1,24	0,45	0,00
AC2	23,10	69,10	6,04	1,20	0,44	0,00
AC3	26,80	65,50	5,96	1,16	0,44	0,00
AC4	29,50	62,90	5,94	1,11	0,43	0,00
AC5	33,20	59,30	5,90	1,05	0,42	0,00
AC6	36,80	55,80	5,90	0,90	0,41	0,00
CF	19,54	65,58	5,96	1,15	0,44	7,0

As misturas AC foram elaboradas visando encontrar a melhor mistura dessulfurante à base de cal e alumina e serem comparadas com a mistura industrial a base de fluorita, aqui denominada de CF. Essas misturas foram definidas após simulações no *ThermoCalc*. Com os dados gerados no software, foram formuladas misturas com fração de fase líquida na faixa de 58% (AC1) até 100% (AC6) e atividade inicial do CaO menor ou igual a 1.

Para os experimentos físicos foi utilizado um aço SAE 1020 contendo 0,2% de carbono e 0,008% de enxofre. Foram utilizados 1000g de aço para cada experimento. As cargas de aço foram alocadas no cadinho de MgO-C e encaminhadas para o forno vertical para a fusão. Injetou-se argônio a 1NI/min na câmara de aquecimento para evitar a oxidação do aço. Na Figura 1 pode-se observar um esquema da câmara de reação do forno utilizado nos experimentos.

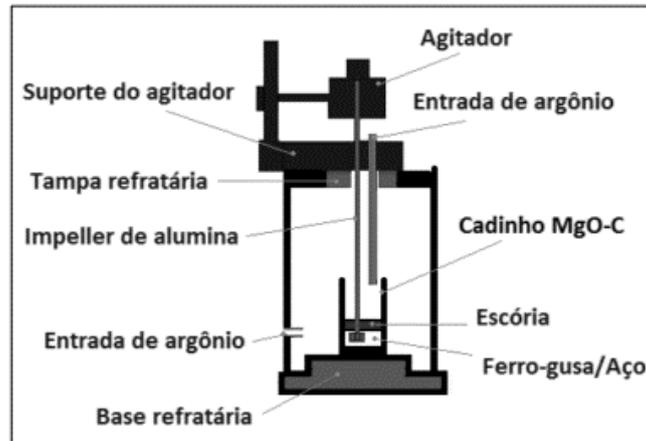


Figura 1. Esquema da câmara de reação do forno utilizada nos experimentos de dessulfuração.

Após a completa fusão do aço, adicionou-se a de escória na proporção de 10g de escória por 1kg de aço. Logo após a adição da escória, iniciou-se a agitação a 200rpm, assim como a contagem do tempo de experimento. Alíquotas foram obtidas em tempos de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Posteriormente, as alíquotas foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho LECO CS240 para avaliar o teor de enxofre no aço.

Para a determinação das fases formadas, fração de fase líquida e sólida, teor de enxofre de equilíbrio e atividade do CaO, foi utilizado o software *ThermoCalc*. O banco de dados utilizado para os cálculos foi o *SLAG3 Database*. Inicialmente, foram efetuados os cálculos das fases presentes nas misturas iniciais em diferentes temperaturas, a fim de determinar a fração de fase sólida e líquida formada nas misturas. Para calcular os teores de enxofre de equilíbrio, foi necessário realizar um balanço de massa para que fosse inserida a composição do sistema metal/escória.

Para o cálculo da eficiência de dessulfuração utilizou-se a Equação 1.

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

Onde eficiência é $\eta(\%)$, $[\%S_i]$ é a concentração de enxofre inicial e $[\%S_f]$ é a concentração final de enxofre.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de dessulfuração são apresentados na Figura 2. As curvas de variação do enxofre em função do tempo, para as escórias formuladas com aluminato de cálcio com fluorita mostram que praticamente toda a dessulfuração ocorre nos primeiros 10 minutos de experimento e, após este período, a quantidade de enxofre presente na composição do aço permanece praticamente constante.

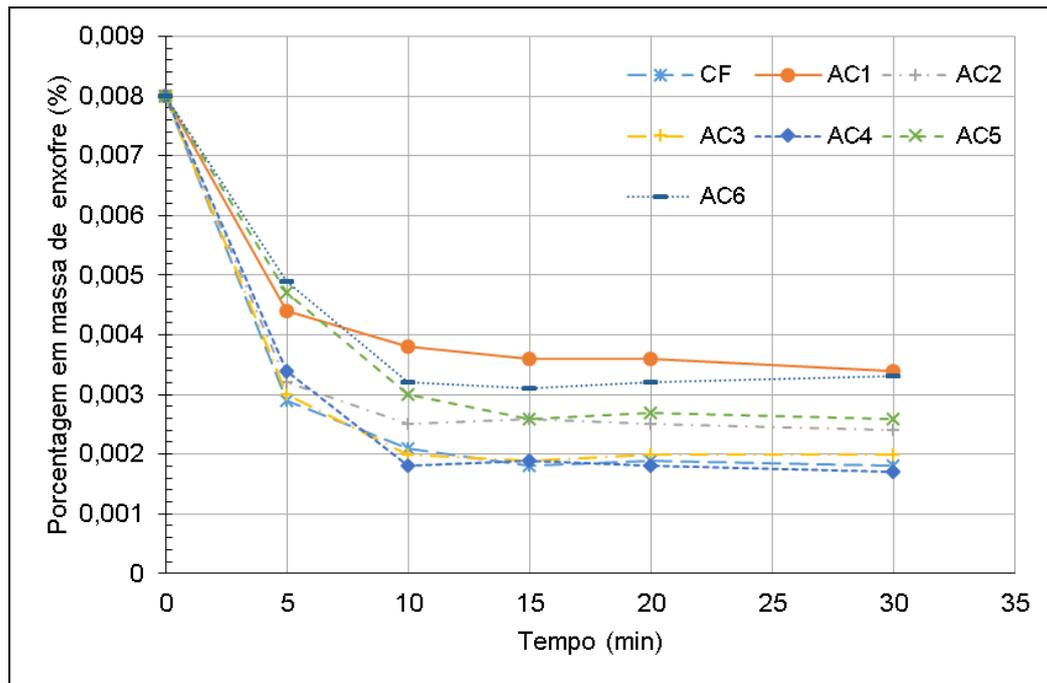


Figura 2. Variação do enxofre no aço nos experimentos de dessulfuração.

No caso das siderúrgicas que não possuem forno panela e aproveitam para remover o enxofre durante o vazamento do conversor LD para a panela de transferência, essas misturas podem ser utilizadas para remover o enxofre. Visto que o tempo de vazamento é de aproximadamente 10 minutos. O menor teor de enxofre (0,0017%) foi obtido pela a mistura identificada por AC4, valor este muito similar ao obtido no experimento utilizando cal e fluorita (0,0018%).

Na Tabela 4, apresenta-se a eficiência de dessulfuração obtida nos experimentos calculados segundo a Equação 1 e também o teor final de enxofre obtido nos experimentos. As misturas dessulfurantes de aço foram submetidas ao processo de cálculo de fases em equilíbrio na temperatura de 1600°C. Com isso, foi possível conhecer a fração de fase líquida e sólida das misturas. Os resultados para as diferentes escórias estão também apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Composição de fases líquida e sólida das escórias utilizadas nos experimentos e testadas no software *ThermoCalc*.

Misturas	Fase Líquida (%)	Fase Sólida (%)	% Fase de sólidas formadas		S _{final}	η (%)
			%CaO	%MgO		
AC1	58,03	41,97	39,84	2,12	0,0034	57,5
AC2	66,63	33,37	31,90	1,47	0,0025	68,7
AC3	76,28	23,72	22,97	0,75	0,0020	75,0
AC4	83,22	16,78	16,55	0,23	0,0017	78,7
AC5	92,52	7,48	7,48	0,00	0,0025	67,5
AC6	100,0	0,00	0,00	0,00	0,0033	58,7
CF	96,99	3,01	3,01	0,00	0,0018	77,5

Com os resultados das simulações das escórias no *ThermoCalc* pode-se realizar uma comparação do efeito da fase líquida na dessulfuração das misturas

com a eficiência de dessulfuração obtida nos experimentos físicos. Esta verificação pode ser visualizada na Figura 3.

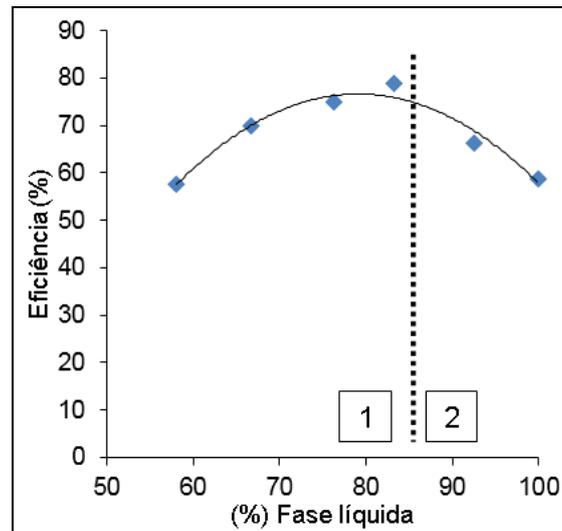


Figura 3. Comparação entre a eficiência de dessulfuração dos experimentos físicos e a porcentagem de fase líquida das escórias estudadas.

Na região identificada por 1, pode-se observar que o aumento da porcentagem de fase líquida contribuiu para aumentar da eficiência de dessulfuração. Por outro lado, na região 2, a porcentagem de fase líquida ainda permanece crescente, no entanto, é observada a diminuição da eficiência de dessulfuração. Misturas com teor de fase líquida superior a 85% com aluminato de cálcio, não se mostraram eficazes na remoção do enxofre do aço. Resultados semelhantes foram encontrados por Xu et al. (2016)⁽⁹⁾.

Na Figura 4 foi feita uma comparação entre a quantidade de CaO na composição das escórias de aluminato, quantidade CaO sólido presente e a eficiência de dessulfuração.

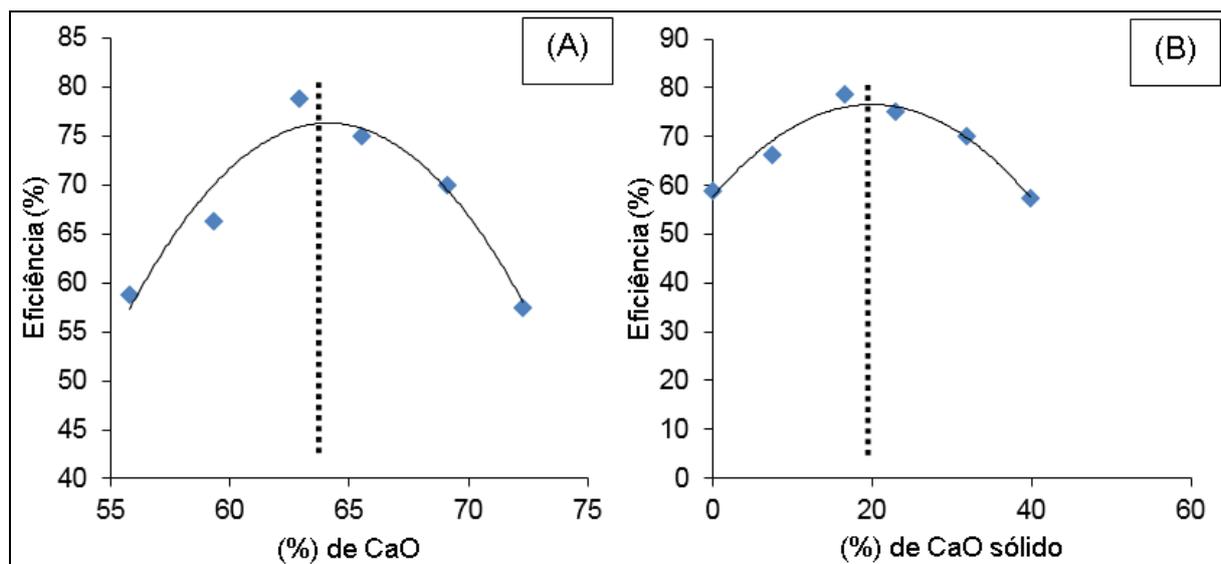


Figura 4. Comparação da eficiência de dessulfuração com a porcentagem de CaO nas escórias (A) e a porcentagem de CaO sólido nas escórias(B).

Os resultados mostraram que para as misturas produzidas com aluminato de cálcio, o aumento da concentração de CaO na composição inicial é eficaz até teores próximos de 64%, indicado na Figura 4A. Quando considerada a fase sólida de CaO, o valor encontrado foi de 17% de CaO_(s). Para maiores concentrações de CaO_(s), ocorreu o decréscimo da dessulfuração, ilustrado na Figura 4B. Valores semelhantes foram encontrados por Pretorius (S/D)⁽⁸⁾.

Observa-se ainda que, escórias com concentração de CaO acima de 60%, tendem a não ser completamente líquidas a 1600°C, segundo o diagrama ternário CaO-Al₂O₃-MgO⁽¹⁰⁾, o que limita o processo de remoção de enxofre do metal.

Neste caso, mesmo que a fração de CaO sólido prejudique a cinética do processo, pode-se inferir que o processo de dessulfuração no aço foi por escória mista (escória de topo e fase sólida). Como a agitação se deu por um rotor, tudo indica que a dessulfuração ocorreu pela fase líquida e pelo CaO_(s) das misturas.

Por fim, com a intenção de comprovar que a atividade do CaO no final do processo permanece igual a 1, realizou-se um balanço de massa para obter as composições das escórias finais. Em seguida, foram determinadas as fases presentes nas escórias finais pelo *ThermoCalc*, como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração de fase líquida e sólida das escórias finais e atividade final e inicial de CaO.

Escória	% de Fase Líquida	Fase Sólida %		Atividade final de CaO	Atividade inicial de CaO	η (%)
		CaO	MgO			
AC1	59,05	38,84	2,11	1,0	1,0	57,5
AC2	67,96	30,6	1,44	1,0	1,0	68,7
AC3	77,33	21,93	0,74	1,0	1,0	75,0
AC4	84,71	15,08	0,21	1,0	1,0	78,7
AC5	90,64	9,36	0	1,0	1,0	67,5
AC6	100	0	0	0,91	0,93	58,7
CF	86,82	4,98	8,20	1,0	1,0	77,5

Com os dados gerados na Tabela 5, foram construídas as curvas de concentração de CaO sólido final em função do rendimento e atividade do CaO. Foram utilizadas as atividades finais de CaO, visto que, pode ter variado com o decorrer dos experimentos. Os resultados podem ser vistos na Figura 5.

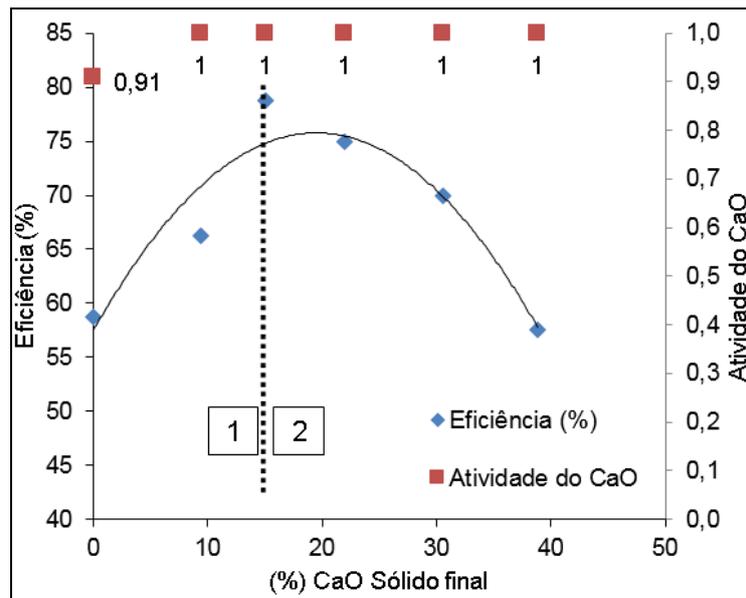


Figura 5. Relação entre a concentração de CaO sólido em função da eficiência dessulfurante e da atividade de CaO nas escórias finais produzidas com aluminato de cálcio.

A região 1 corresponde a região de escórias que possuem atividades de CaO menor ou igual a 1, mas não possuem quantidade de CaO sólido suficiente para manter a fase líquida sempre saturada em CaO durante os experimentos.

A região 2 representa as escórias que possuem atividade de CaO igual a 1 e fase sólida de CaO em excesso. Os resultados mostraram que, a medida que o valor de CaO sólido aumenta, a remoção de enxofre diminui, visto que, o transporte do enxofre na escória começa a ser prejudicado com o aumento da fase sólida de CaO. Estes resultados mostraram a necessidade de se manter uma fase sólida de CaO e atividade de CaO igual a 1. Os resultados de dessulfuração de aço mostraram que tanto a fase líquida, quanto o CaO sólido influenciam positivamente até o limite de saturação de sólido, valor da composição de CaO sólido próximo a 17%. Valores próximos a estes foram também encontrados por Xu et al. (2016)⁽⁹⁾ em experimentos similares.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nos experimentos é possível concluir que:

- Praticamente toda a dessulfuração ocorre nos primeiros 10 minutos de experimento, que é condizente ao tempo de tratamento em reatores industriais.
- A mistura AC4 apresentou o melhor rendimento dessulfurante, com 78,7% de eficiência, muito próximo aos 77,5% obtido pela mistura CF contendo fluorita. Isto mostra que as misturas de aluminato de cálcio podem ser uma alternativa viável no processo de dessulfuração do aço.
- O aumento da concentração de CaO na composição inicial, das misturas com aluminato de cálcio, é eficaz até teores próximos de 64%. Considerando a fase sólida de CaO, o valor encontrado foi de 17% de CaO sólido.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo pelo apoio financeiro e a Capes pela bolsa durante a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1- Susaki K. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico brasileiro, [acesso em: 20/04/2017]. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/cadernodeinformacoesdasiderurgia.pdf>
- 2- Holappa, LEK. Ladle injection metallurgy. International Metals Reviews. 1982;27(2): 53-76.
- 3- Mourão MB. Introdução à siderurgia. São Paulo. ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. 2007.
- 4- Shimizu K, Suzuki T, Jimbo I, Cramb AW. An Investigation on the Vaporization of Fluorides from Slag Melts. Ironmaking Conference Proceedings. 1996;55:727–733.
- 5- U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. Fluorspar. 2009; 58-59.
- 6- Coleti JL, Grillo FF, Silva, FL, Oliveira JR, Espinosa DCR, Tenório JAS. Uso do resíduo de mármore e aluminato de cálcio em escórias sintéticas dessulfurantes de aço. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2015; 12(3): 188-194.
- 7- Pretorius E. Can fluorspar be replaced in steelmaking? Baker Refractories. [Acesso em: 3 mar. 2017] Disponível em: <http://etech.lwbref.com/Downloads/Theory/Can%20Fluorspar%20be%20replaced%20in%20steelmaking.pdf>.
- 8- Pretorius EB, Carlisle RC. Slags and the Relationship with Refractory Life and Steel Production, LWB Refractories 1996:53-57.
- 9- 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.
- 10- Eisenhüttenleute, V. D. Slag Atlas. Düsseldorf. Verlag Stahleisen GmbH. 2nd Edition. 1995.