

ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DO PRÉ-TRATAMENTO DE GUSA: UMA REVISÃO E DISCUSSÃO DE TECNOLOGIAS*

Gisele Chaves Garducci¹
Victor Freire de Oliveira²
Gustavo Germano Pereira³
Julia Cardim Gomes⁴

Resumo

A qualidade das matérias-primas e combustíveis utilizados para a produção de ferro e aço tem diminuído globalmente ao longo dos últimos anos. Isso acontece ao mesmo tempo em que as siderúrgicas enfrentam um aumento da demanda para produzir aços com matrizes de custos e requisitos de qualidade cada vez mais rigorosos, principalmente no que tange a teores residuais de enxofre, fósforo e silício. A remoção prévia desses elementos nas etapas de pré-tratamento de gusa apresenta vantagens técnico-econômicas tais como: melhoria da qualidade do produto final, aumento de produtividade e redução de custos no processo produtivo e representa uma interessante alternativa para ganhos de competitividade. Este trabalho tem como objetivos abordar aspectos termodinâmicos e cinéticos das etapas de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação do ferro-gusa líquido bem como revisar e discutir as metodologias predominantemente usadas em escala industrial.

Palavras-chave: Dessiliciação; Desfosforação; Dessulfuração; Pré-tratamento.

THERMODYNAMIC AND KINETIC ASPECTS OF PIG IRON PRETREATMENT: A REVIEW AND DISCUSSION OF TECHNOLOGIES

Abstract

The past years have seen a global and progressive decrease in the quality of iron and steelmaking raw materials. The demand for the production of steel with low levels of sulphur, phosphorus and silicon has, however, been on the rise. The prior removal of these elements in the hot metal pretreatment stages represents several technical and economic advantages such as improvement of the final product quality, productivity increase and cost reduction in the steel production process. This paper aims at addressing both the thermodynamic and kinetic aspects of the desiliconization, desulphurization and dephosphorization of hot metal, as well as at reviewing and discussing the methodologies that have been predominantly used in industrial scale.

Keywords: Desiliconization; Dephosphorization; Desulphurization; Pretreatment.

¹ Engenheira Química, MSc., Engenheira de Projetos, Engenharia de Processos, Paul Wurth SMS Group, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

² Engenheiro Químico, MSc. Coordenador de Engenharia, Engenharia de Processos, Paul Wurth SMS Group, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

³ Engenheiro Metalurgista, Engenheiro de Projetos, Engenharia de Processos, Paul Wurth SMS Group, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Graduanda em Engenharia Química, Estagiária, Engenharia de Processos, Paul Wurth SMS Group, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de aços com requisitos de qualidade cada vez mais rigorosos, principalmente com teores residuais de elementos como o enxofre, fósforo e silício, aliada a escassez de minérios de ferro de melhores qualidades, tem levado as usinas siderúrgicas a investirem em processos de pré-tratamento do ferro-gusa líquido [1,2].

O pré-tratamento do ferro-gusa, desenvolvido principalmente pelas siderúrgicas japonesas, em parte, para cumprir o objetivo de melhorar a relação custo-benefício na produção de aço, geralmente consiste em realizar a dessiliciação, a desfosforação e a dessulfuração do gusa, não necessariamente nessa ordem, antes de enviá-lo à etapa de descarburização, otimizando as operações nos convertedores [3]. A remoção prévia do silício permite uma desfosforação otimizada, além de garantir e ajudar na preservação do refratário do convertedor e reduzir o volume de escória gerada [2]. Já os ajustes prévios do fósforo e do enxofre permitem a produção de aços com teores extremamente baixos desses elementos químicos, sem afetar o tempo e o consumo de reagentes no convertedor [4]. Desta forma, os pré-tratamentos supracitados têm vantagens técnico-econômicas decorrentes do aumento de produtividade e redução de custos de produção da aciaria, além de melhorar a qualidade do aço, tornando este produto mais competitivo e conseqüentemente, gerando ganhos de sustentabilidade.

A escolha da configuração e dos equipamentos que são utilizados na operação de pré-tratamento de ferro-gusa dependem muito das particularidades de cada empresa, como por exemplo, o layout e o custo benefício associado ao processo [5]. O presente trabalho apresenta uma breve visão geral das etapas individuais do processo de pré-tratamento de ferro-gusa líquido predominantemente usados em escala industrial, bem como os principais aspectos termodinâmicos e cinéticos simplificados, apenas para efeito de análise qualitativa, das reações globais de dessiliciação, desfosforação e dessulfuração.

2 DESSILICIAÇÃO (De-Si)

2.1 Silício Contido no Metal

A concentração de silício no ferro-gusa é dependente tanto da composição química das matérias-primas utilizadas no alto-forno quanto da capacidade do reator [3]. A Tabela 1 relaciona a capacidade do alto-forno com a concentração de silício presente no ferro-gusa. Isso decorre do nível de produtividade do reator, influenciado por um conjunto complexo de variáveis como enriquecimento de oxigênio do sopro (que influi sobre a temperatura de chama e incorporação do silício), pressão de sopro (que influi sobre a formação do composto intermediário SiO), volume de escória e até mesmo o tempo de residência dos líquidos no cadinho [6]. O detalhamento desses aspectos foge ao escopo do presente trabalho.

Tabela 1. Capacidade do Alto-Forno versus Concentração de Silício no Ferro-Gusa

Capacidade do Alto-Forno (m ³)	Concentração de Si no ferro-gusa (%)
1500 - 3000	0,40
> 5000	0,25

Fonte: Xiang-Mi *et al.*, 2011. [3]

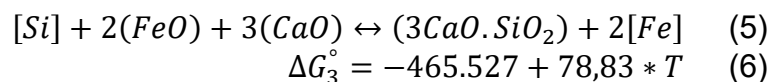
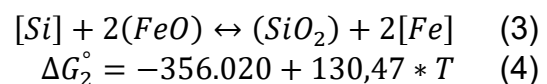
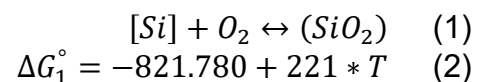
O silício tem grande influência sobre as demais etapas de pré-tratamento e refino do ferro-gusa, uma vez que tem maior afinidade pelo oxigênio, quando comparado ao fósforo e carbono. Por este motivo, o silício é o primeiro elemento a ser oxidado durante o sopro de oxigênio nos convertedores. As reações de oxidação competitivas dos outros dois elementos químicos, fósforo e o carbono, ocorrem apenas após a redução do teor de silício no meio reacional [7].

Altos teores de silício são, também, nocivos ao refratário do convertedor. Contudo, um teor de silício muito baixo (< 0,15%) reduz o aporte de energia térmica ao convertedor, uma vez que a reação entre o silício e oxigênio é exotérmica, o que pode reduzir a quantidade permissível de sucata carregada. Isso impacta diretamente a economicidade do processo. Desta forma, controlar o teor de silício numa faixa pré-definida é essencial para o sucesso da fabricação do aço [4].

A redução da concentração de silício no ferro-gusa líquido requer oxigênio, que pode ser fornecido no estado gasoso ou na forma de óxidos de ferro (oxigênio sólido) [7]. Embora a oxidação do silício seja uma reação exotérmica, o processo de pré-tratamento pode ocasionar uma perda de temperatura devido à fonte de oxigênio utilizada (a adição de carepa ferrosa exige sua fusão, o que é um processo endotérmico), remoção de escória (que ocasiona perdas também por radiação), uso de reagentes úmidos e gases transportadores de reagentes [8].

2.2 Termodinâmica da Dessiliciação

A oxidação do silício gera sílica (SiO_2) que é fixada na escória pelo óxido de cálcio (CaO). As reações de oxidação do silício, mediante fonte de oxigênio gasoso e sólido (FeO), e fixação da sílica na escória são mostradas nas reações enumeradas de (1) a (6), sendo que os elementos apresentados entre colchetes estão dissolvidos no metal líquido (referência Henriana de 1% em massa) e os compostos entre parênteses estão presentes nos reagentes de dessiliciação e na escória quando produtos (referência Raoultiana) [3, 9].



Onde:

ΔG° = Energia livre de Gibbs (J/mol);
T = Temperatura do meio reacional (K).

A partir das reações expostas pode-se afirmar que as reações de oxidação do silício (Equações 1, 3 e 5) são termodinamicamente favorecidas pela redução da temperatura do meio (Equações 2, 4 e 6), ou seja, quanto menor a temperatura, menor também a energia livre de Gibbs [2]. Adicionalmente, a reatividade da cal (capacidade de reagir com a sílica gerada e dissolver-se) torna-se central, bem como a sua pureza. A reação evidenciada na Equação 5 permite vislumbrar que uma maior atividade (dependente da concentração e da temperatura) do CaO na

escória leva a uma menor quantidade de silício no gusa, mediante a análise de sua constante de equilíbrio.

A análise da temperatura, entretanto, não pode ser realizada sem vistas à cinética dos processos, conforme se discute na seção 2.3.

2.3 Cinética da Dessiliciação

Os parâmetros termodinâmicos oferecem diretrizes gerais para a seleção de misturas dessilicantes, bem como as variáveis de equilíbrio do processo de dessiliciação. Porém, a reação não pode ser analisada apenas por aspectos termodinâmicos, uma vez que fatores cinéticos também influenciam os resultados do tratamento conforme pode ser visto pela Equação 8, onde a taxa de oxidação do silício é controlada pela transferência de massa na interface metal-escória [10,11].

$$-\frac{d[Si]}{dt} = k_{Si} * \frac{A}{V} * ([\%Si] - [\%Si^*]) \quad (8)$$

Onde:

$-\frac{d[Si]}{dt}$ = Taxa de dessiliciação (%Si/s);

k_{Si} = Coeficiente global de transferência de massa do silício (m/s);

A = Área interfacial (m²);

V = Volume de metal (m³);

$[\%Si]$ = Teor de silício no metal no tempo igual a “t”;

$[\%Si^*]$ = Teor de silício no metal no equilíbrio.

Analisando a equação cinética da dessiliciação (Equação 8), observa-se que quanto maior a área interfacial entre a escória e o metal, maior será a taxa de dessiliciação. Além disso, conforme Sampaio [2], escórias com maior densidade também favorecem a reação, enquanto o volume total do metal desfavorece a cinética supracitada, se não for acompanhado de um aumento correspondente na área interfacial. Esse parâmetro é influenciado pela molhabilidade da escória, a granulometria dos reagentes utilizados, dentre outros aspectos.

O termo $k_{Si} * \frac{A}{V}$ da Equação 8 é equivalente a constante cinética de dessiliciação k'_{Si} que está evidenciada na Equação 9. Essa substituição deriva da dificuldade de determinar, com precisão, a área interfacial do processo de dessiliciação no banho.

$$-\frac{d[Si]}{dt} = k'_{Si} * ([\%Si] - [\%Si^*]) \quad (9)$$

A constante cinética pode ser determinada experimentalmente para um processo em uma determinada condição. Conhecido o valor de k'_{Si} para este processo é possível estimar a concentração de silício em cada momento do pré-tratamento.

Uchida *et al.* [11] estudaram a eficácia do método de dessiliciação com fluxo espiralado do metal líquido nos canais de corrida do alto-forno, e encontraram valores de constante cinética de 5,9 min⁻¹ e 13 min⁻¹ para processos sem e com fluxo espiralado do metal, respectivamente. Finalmente, deve-se lembrar, conforme a Equação 10, que as constantes cinéticas guardam dependência exponencial com a temperatura, seguindo a Lei de Arrhenius. Dessa forma, banhos frios de gusa podem ter a taxa de dessiliciação severamente comprometida [12].

$$k = k^0 * \exp\left(-\frac{E_{at}}{R*T}\right) \quad (10)$$

Onde:

k = constante de velocidade (s^{-1});

k^0 = constante pré-exponencial (s^{-1});

E_{at} = Energia de ativação (J/mol);

R = Constante universal dos gases (J/mol*K);

T = Temperatura do meio reacional (K).

Os coeficientes de transferência de massa, seja por difusão interfacial entre gusa e escória ou convecção (natural e forçada) no banho, também são influenciados pela temperatura, tendendo a aumentar, quão maior ela seja [13]. O controle da taxa de reação pela etapa de transferência de massa implica na necessidade de agitação adequada do banho. Isso explica a tendência de adição dos agentes dessulfurantes em pontos de transferência de gusa: bica de gusa, transferência de carros torpedo para painéis e injeção no canal. Conforme Uchida *et al.* [11], é de central importância que se promova uma região de mistura do gusa com o agente para a obtenção de taxas adequadas de reação. Instalações de pré-tratamento de gusa podem ser otimizadas combinando a agitação promovida pela transferência do gusa com aquela disponível seja por lanças de injeção ou *impellers* como o do reator Kambara, indicado na seção 5. Ainda no campo da transferência de massa, o uso de agentes finos em injeção é de particular interesse devido ao aumento da área interfacial dos reagentes, o que eleva consideravelmente as taxas obtidas.

3 DESSULFURAÇÃO (De-S)

3.1 Enxofre Contido no Metal

O enxofre contido no ferro-gusa é proveniente principalmente do combustível utilizado nos altos-fornos a coque [14]. Nos últimos anos, uma maior redução do teor de enxofre do ferro-gusa na fase de pré-tratamento tornou-se bastante importante para atender à demanda crescente por aços de alta pureza para aplicações em diversas áreas, como por exemplo, indústria naval e petroquímica. As propriedades exigidas para esses aços incluem ductilidade, dureza em baixa temperatura, soldabilidade e resistência a trincas por hidrogênio. Para aços de alta pureza, o teor de enxofre aceitável é $< 0,001\%$ [1,2,15].

A remoção do enxofre na etapa de pré-tratamento do ferro-gusa, de longa data, é um processo econômico e bastante eficiente na produção de aços com baixos teores desse elemento [2].

A dessulfuração do ferro-gusa é favorecida por ambientes redutores e geralmente, é realizada separadamente das etapas de desfosforação e dessiliciação que são favorecidas por ambientes oxidantes. Essa mesma observação justifica a tendência histórica de não realizar a dessulfuração nos convertedores e concentrá-la ou na etapa de pré-tratamento ou no refino secundário. Outro aspecto importante é que as exigências para maior produtividade no alto-forno levam a menores tempos de residência dos líquidos no cadinho e a uma menor produção de escória. Menores volumes de escória em fornos a coque podem levar a um conteúdo de enxofre maior, simplesmente por não haver uma massa de escória necessária para absorver

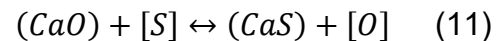
o enxofre em proporções suficientes para atendimento às especificações da aciaria [6].

3.2 Termodinâmica da Dessulfuração

A cal (CaO) é o agente dessulfurante mais utilizado industrialmente devido à sua abundância e ao seu baixo custo quando comparado aos outros compostos, tais como o carbureto de cálcio (CaC₂), a barrilha (Na₂CO₃), e o magnésio metálico (Mg), que podem ser utilizados individualmente ou em misturas [14]. Em especial, a barrilha tem tido seu uso eliminado ao máximo devido a seu impacto ambiental e para a saúde dos operadores de casa de corrida. A reação intensa com evolução de CO₂, essencial para agitação do banho, também gera emissões apreciáveis [6,16].

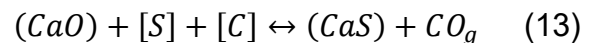
O íon Ca⁺² possui afinidade para reagir com o enxofre e formar o sulfeto de cálcio (CaS). Além disso, o sulfeto formado (CaS) é praticamente insolúvel na temperatura de pré-tratamento (abaixo de 1500 °C), mantendo baixa atividade do enxofre, o que evita a reversão da reação, que é posteriormente removida através de uma escória básica [2].

Devido à grande utilização do CaO como agente dessulfurante, são apresentadas as Equações 11 a 16, em que esse composto reage com o enxofre contido no ferro-gusa. Os elementos apresentados entre colchetes estão dissolvidos no metal líquido (referência Henriana de 1% em massa) e os compostos entre parênteses estão presentes nos reagentes de dessulfuração e na escória quando produtos (referência Raoultiana) [9, 14].

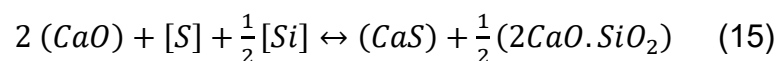


$$\Delta G_4^\circ = 115.358 - 38,66 * T \quad (12)$$

Dependendo do teor de carbono e silício contidos no ferro-gusa, o oxigênio liberado pela reação reage de acordo com as Equações 13 e 15 [9, 14].



$$\Delta G_5^\circ = 87.550 - 68,50 * T \quad (14)$$



$$\Delta G_6^\circ = -246.225 + 78,0 * T \quad (16)$$

Onde:

ΔG° = Energia livre de Gibbs (J/mol);

T = Temperatura do meio reacional (K).

Analisando as reações de dessulfuração, observa-se que o oxigênio é o doador de elétron, reduzindo o enxofre. Portanto, o processo de remoção do enxofre do metal é favorecido em ambientes redutores.

A participação do carbono no processo justifica seu favorecimento em ambientes com baixo potencial de oxigênio (redutores). Em ambientes oxidantes, a oxidação do carbono é favorecida frente aos processos de dessulfuração.

Além disso, de acordo com Grillo [14], o carbono e o silício aumentam o coeficiente de atividade do enxofre, isso é, a interação entre eles é desfavorável à dissolução do

enxofre no gusa. Esse fato indica mais uma vantagem da dessulfuração do ferro-gusa na etapa de pré-tratamento, ou seja, a superioridade de dessulfuração do ferro-gusa sobre o processo de dessulfuração do aço.

3.3 Cinética da Dessulfuração

A taxa de dessulfuração pode ser expressa por meio da Equação 17, onde do ponto de vista cinético a velocidade de reação é controlada pela transferência de massa de enxofre pela camada de CaS sólido formada sobre a superfície de CaO [14,15,16].

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_S * \frac{A}{V} * ([\%S] - [\%S^*]) \quad (17)$$

Onde:

$-\frac{d[S]}{dt}$ = Taxa de dessulfuração (%S/s);

k_S = Coeficiente global de transferência de massa do enxofre (m/s);

A = Área interfacial (m²);

V = Volume de metal (m³);

$[\%S]$ = Teor de enxofre no metal no tempo igual a “t”;

$[\%S^*]$ = Teor de enxofre no metal no equilíbrio.

O termo $k_S * \frac{A}{V}$ da Equação 17 é equivalente a constante cinética de dessulfuração k'_S que está evidenciada na Equação 18. De maneira análoga à apresentada na seção 2.3, essa constante pode ser obtida por experimentos cinéticos para o sistema metalúrgico de estudo.

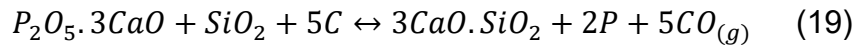
$$-\frac{d[S]}{dt} = k'_S * ([\%S] - [\%S^*]) \quad (18)$$

No estudo conduzido por Grillo [14] é possível encontrar valores experimentais de constantes cinéticas obtidas para diferentes condições de processo de dessulfuração. Em geral, a dependência intensa do processo da transferência de massa do enxofre no gusa implica na necessidade de agitação adequada do banho e temperaturas elevadas para correta viscosidade da escória, mistura escória/agente dessulfurante/banho e evolução dos gases produzidos (CO e SO₂). Nesse sentido, os métodos de dessulfuração de elevado desempenho mais conhecidos são o reator Kambara e a injeção de cal por lanças (método principal utilizado no refino secundário do aço). A injeção de cal por lanças é, por exemplo, comumente utilizada em estações de pré-tratamento de gusa em carro torpedo. Sua desvantagem frente ao reator Kambara é a menor agitação e homogeneidade obtida no banho, o que leva, forçosamente, a menores taxas de dessulfuração. Os dois investimentos, entretanto, são bastante diferentes (menor para a estação de dessulfuração em carro torpedo). Conforme indicado anteriormente, o uso de reagentes de fina granulometria também favorece o processo, devido ao aumento da área interfacial da reação.

4 DESFOSFORAÇÃO (De-P)

4.1 Fósforo Contido no Metal

O fósforo presente no ferro-gusa é originário das matérias-primas carregadas no alto forno, principalmente do minério de ferro, na forma de fosfato de cálcio (apatita), que é reduzido em presença da sílica, de acordo com a Equação 19. Desta forma, caso o fósforo não possa ser removido na etapa do beneficiamento do minério, ele deverá ser removido necessariamente no processo de fabricação do aço [17].



Esta redução processa-se facilmente e é quase cem por cento (100%) completa onde, a fração (%P na escória do alto-forno) / (%P no metal) pode ser da ordem de um décimo, ou seja, o fósforo presente na matéria prima transfere totalmente para o ferro-gusa ao serem reduzidos os seus compostos carregados no alto-forno [17]. No contexto da siderurgia de baixo carbono e da produção do “gusa verde”, o controle do fósforo no gusa torna-se de central importância, uma vez que o carvão vegetal também aporta esse componente à carga do forno. Nesse sentido, o controle do fósforo é fundamental para a otimização do valor em uso do gusa produzido com carvão vegetal.

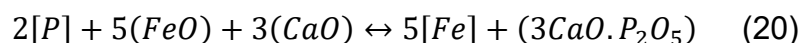
A presença de fósforo no aço afeta de forma deletéria propriedades como tenacidade e resistência mecânica. Ademais, a presença de fósforo causa a segregação intergranular durante o lingotamento contínuo e deteriora a ductilidade dos produtos [18].

A remoção do fósforo na etapa de pré-tratamento do gusa líquido reduz significativamente a quantidade de escória formada durante a insuflação de oxigênio nos convertedores, reduzindo a carga de trabalho do processo, além de permitir a fabricação de aços com teores de fósforo ultrabaixos [4]. Promove também a redução dos tempos de tratamento, aumentando a produtividade do convertedor.

4.2 Termodinâmica da Desfosforação

O fósforo pode ser removido do ferro-gusa líquido no pré-tratamento mediante processos redutores ou oxidantes, sendo este último o processo mais aplicado devido ao baixo custo do CaO e de conseguir ambientes oxidantes através da injeção de FeO. Desta forma, para a etapa de desfosforação utilizam-se comumente misturas à base de CaO e FeO [2].

As reações de oxidação do fósforo estão representadas nas Equações 20 e 21 em que os elementos apresentados entre colchetes estão dissolvidos no metal líquido (referência Henriana de 1% em massa) e os compostos entre parênteses estão presentes nos reagentes de desfosforação e na escória quando produtos (referência Raoultiana) [5, 9].



$$\Delta G_7^\circ = -855.418 + 349,57 * T \quad (21)$$

Onde:

ΔG° = Energia livre de Gibbs (J/mol);

T = Temperatura do meio reacional (K).

A oxidação do fósforo ocorre pela reação entre o fósforo dissolvido no metal e o oxigênio fornecido pelo óxido de ferro. O pentóxido de fósforo formado é fixado na escória pelo CaO. De acordo com Broseghini [5], a cal é responsável pela diminuição do coeficiente de atividade do P_2O_5 , tornando a reação de desfosforação efetiva e retardando a refosforação do ferro-gusa. Novamente, a reatividade e pureza da cal tornam-se de central importância.

A partir das equações expostas, em relação ao padrão de energia livre de Gibbs, observa-se que a reação é favorecida em baixas temperaturas (abaixo de 1500 °C). Naturalmente, aspectos cinéticos também têm influência sobre os resultados, conforme indicado na seção 4.3.

4.3 Cinética da Desfosforação

A taxa de desfosforação pode ser expressa através da Equação 22. O processo é controlado pela transferência de massa do fósforo no metal e na escória [5,19].

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_p * \frac{A}{V} * ([\%P] - [\%P^*]) \quad (22)$$

$-\frac{d[P]}{dt}$ = Taxa de desfosforação (%P/s);

k_p = Coeficiente global de transferência de massa do fósforo (m/s);

A = Área interfacial (m^2);

V = Volume de metal (m^3);

$[\%P]$ = Teor de fósforo no metal no tempo igual a “t”;

$[\%P^*]$ = Teor de fósforo no metal no equilíbrio.

De maneira análoga às seções anteriores, o termo $k_p * \frac{A}{V}$ pode ser substituído pela constante cinética da reação de dessulfuração k'_p , que está evidenciada na Equação 23. Esse parâmetro pode ser obtido experimentalmente linearizando-se curvas de concentração de fósforo em função do tempo de tratamento para condições fixas de teste.

$$-\frac{d[P]}{dt} = k'_p * ([\%P] - [\%P^*]) \quad (23)$$

Em trabalhos publicados por Broseghini [5] e Wei *et al.* [20] é possível encontrar valores obtidos experimentalmente para a constante cinética do fósforo (k'_p) ou ainda, para o coeficiente global de transferência de massa do fósforo (k_p). Desta forma, pode-se calcular a constante cinética e assim obter a velocidade de desfosforação. Novamente, o controle do processo pela transferência de massa do fósforo no banho indica a necessidade de agitação, bem como temperaturas adequadas à viscosidade da escória. É interessante observar, também, que os reagentes para dessiliciação e desfosforação são, em teoria, semelhantes: devem conter oxigênio em forma sólida (FeO e CaO). Para o gerenciamento de uma planta de pré-tratamento de gusa, isso gera possibilidades interessantes para a otimização de insumos. Por fim, o uso de reagentes finos na desfosforação também promove o aumento da área interfacial de reação e leva a taxas maiores de reação.

5 EQUIPAMENTOS USADOS NO PRÉ-TRATAMENTO DE GUSA

Tendo em vista os aspectos termodinâmicos e cinéticos previamente indicados, compreende-se por que a maior parte dos equipamentos e processos disponíveis de pré-tratamento de gusa passam pela injeção de reagentes finos e/ou foco na agitação do banho. Um grande número de usinas não dispõe de todas as etapas, enquanto outras as concentram em uma instalação única capaz de realizar as três, sequencialmente. Apresentam-se, no Quadro 1, alguns dos equipamentos comumente utilizados para o pré-tratamento de gusa em escala industrial [2, 5].

Quadro 1. Rotas industriais disponíveis para o pré-tratamento do gusa

Rota	Uso	Vantagens	Desvantagens
Injeção de carepa no canal de gusa.	De-Si De-P	Baixo investimento. Elevada mistura do reagente com ganhos no coeficiente de transferência de massa.	Intensa geração de emissões fugitivas.
Injeção ou transferência de carepa em pontos de transferência de gusa.	De-Si	Baixo investimento. Promove mistura do reagente com ganhos no coeficiente de transferência de massa.	Resultados podem ser limitados caso não haja outra etapa de mistura mais intensa adiante.
Injeção de carepa e/ou oxigênio com lança em panela.	De-Si De-P	Elevada agitação do banho. Melhor controle da injeção do reagente e das taxas de reação Melhor controle da temperatura do meio.	Investimento mais elevado. Pode gerar perda do rendimento metálico devido à oxidação do ferro.
Uso de barrilha ou calcário no fundo da panela de gusa.	De-S	Baixo investimento. Elevada mistura do reagente com ganhos no coeficiente de transferência de massa devido à evolução de CO ₂ .	Intensa geração de emissões fugitivas. Perda de temperatura do banho pela fusão do sólido.
Agitação do banho com gases inertes.	De-S	Promove mistura do reagente com ganhos no coeficiente de transferência de massa.	Investimento mais elevado. Manutenção de plugs porosos nas panelas. Resultados limitados se comparados com rotas de injeção.
Injeção de cal com lança em panela ou carro torpedo.	De-S	Maior agitação do banho. Melhor controle da injeção do reagente e das taxas de reação Melhor controle da temperatura do meio.	No caso do carro torpedo, pode-se ter homogeneidade limitada devido à sua geometria.
Reator Kambara.	De-S De-P	Maior agitação do banho possível e controlável. Melhor controle da injeção do reagente e das taxas de reação Melhor controle da temperatura do meio.	Maior investimento envolvido. Instalação industrial mais complexa.

Fonte: Sampaio, 2014. [2]

Embora não seja comumente relatada a dessiliciação em reator Kambara, não se veem empecilhos técnicos para sua condução. O transporte pneumático da carepa,

entretanto, deve ser avaliado cuidadosamente para a longevidade dos componentes de tubulação.

6 CONCLUSÃO

A produção de aço com requisitos de qualidade cada vez mais restritivos em relação a impurezas como enxofre e fósforo, aliada à necessidade de aumentar a produtividade dos refinamentos primário e secundário, aponta a importância estratégica do pré-tratamento de gusa. O pré-tratamento permite uma operação mais estável do convertedor com a utilização do equipamento apenas para a descarburagem. As vantagens resultantes incluem: redução do volume de escória formada nos convertedores, otimização da descarburagem e aumento da vida útil do revestimento refratário do convertedor, com ganhos de tempo de campanha.

Os processos de dessilicagem, dessulfuração e desfosforagem são todos governados por transferência de massa (difusão no banho metálico, transferência difusiva e/ou convectiva na interface agente/escória/banho) o que implica que, para a obtenção de taxas favoráveis de tratamento, a agitação torna-se de central importância. Nesse sentido, são indicados os processos que envolvem injeção pneumática dos reagentes no banho, agitação do banho por gases inertes ou mesmo pelo uso de *impellers* (como no reator Kambara). O uso de agentes finos em injeção é de particular interesse devido ao aumento da área interfacial dos reagentes, o que eleva consideravelmente as taxas obtidas.

REFERÊNCIAS

- 1 Oliveira SMRD. Desenvolvimento de Metodologia para Prever a Eficiência de Dessulfuração do Ferro-Gusa Através da Termodinâmica Computacional. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo; 2015.
- 2 Sampaio RA. Utilização dos Softwares de Termodinâmica Computacional no Estudo das Etapas de Pré-Tratamento do Ferro-Gusa. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo; 2014.
- 3 Xiang-MI Y, Ning-chuan Y, Ling W, Jiang D. The Necessity of Hot Metal Desiliconization Process. *Procedia Earth and Planetary Science*; 2011; 2: 116-121.
- 4 Aguiar PGO. Balanço de Massa Integrado do Ferro-Gusa Entre Altos-Fornos e Aciaria da Aperam South America. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2016.
- 5 Broseghini FC. Utilização da Termodinâmica Computacional no Estudo da Desfosforagem de Ferro-Gusa por Escórias do Sistema CaO-FeO. Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo; 2015.
- 6 Babich A, Senk D, Gudenau HW, Mavrommatis KTh. *Ironmaking*. Aachen: RWTH Aachen; 2008.
- 7 Huesken R, Kortwig JM, Sakai S. Pretreatment and Refining of Hot Metal – Efficient technologies to cope with today's Sulphur and Phosphorous challenges. 2015 [acesso em 04 nov. 2020]; Disponível em: https://pdfs.semanticscholar.org/4ef7/efdcaa0c9a2a3ee67d0e52f28255768db85a.pdf?_ga=2.16124148.352239757.1604517493-630247446.1604517493.
- 8 Turkdogan ET. *Fundamentals of Steelmaking*. London: The Institute of Materials; 1996.

- 9 Deo B. Thermodynamics as a tool for process analysis. In: Fundamentals of steelmaking metallurgy. Bhubaneswar: School of Minerals, Metallurgical and Materials Engineering; 2020.
- 10 Narita K, Makino T, Matsumoto H, Hikosaka A, Katsuda J. Oxidation Mechanism of Silicon in Hot Metal. Tetsu to Hagane: 1983; 1722 – 1729.
- 11 Uchida Y, Kishimoto Y, Miki Y, Uchida T, Tsutsumi R, Ueno, T. Effective Desiliconization Method with Swirling Flow of Hot Metal at Blast Furnace Casthouse. ISIJ International; 2016; 56: 986 - 994.
- 12 Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. Third Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1999.
- 13 Incropera F, DeWitt D, Bergman TL, Lavine AS. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Sixth Edition. Wiley; 2007.
- 14 Grillo FF. Estudo da Substituição da Fluorita por Alumina ou Sodalita e de Cal por Resíduo de Mármore em Escórias Sintéticas Dessulfurantes. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2015.
- 15 Nakai Y, Hino Y, Sumi I, Kikuchi N, Uchida Y, Miki Y. Effect of Flux Addition Method on Hot Metal Desulfurization by Mechanical Stirring Process. ISIJ International; 2015; 55: 1398 - 1407.
- 16 Leite MR. Avaliação do impacto do teor de enxofre de carvões metalúrgicos nos seus valores em uso. Belo Horizonte: Universidade federal de Minas Gerais; 2015.
- 17 Motta MN, Viana JF. Desfosforação de Ferro Líquido. Contribuição técnica ao 46º Seminário de Aciaria – Internacional, parte integrante da ABM week, 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 18 Oliveira HCC, Soares SG, Broseghini FC, Oliveira SMRD, Oliveira JR. Metodologia para previsão da eficiência de desfosforação de ferro gusa utilizando termodinâmica computacional. Contribuição técnica ao 46º Seminário de Aciaria – Internacional, parte integrante da ABM week, 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 19 Broseghini FC, Oliveria HCC, Soares SG, Grillo FF, Oliveira JR. Evaluating the hot metal dephosphorization efficiency of different synthetic slags using phosphorus partition ratio, phosphate capacity and computational thermodynamics. REM - International Engineering Journal On-line version ISSN 2448-167X REM, Int. Eng. J. vol.71 no.2 Ouro Preto Apr./Jun. 2018.
- 20 Wei P, Sano M, Hirasawa M, Mori K. Kinetics of Phosphorus Transfer between Iron Oxide Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration under Ar-O2 Atmosphere. ISIJ International; 1993; 33: 479 - 1487.