

AVALIAÇÃO DA TAXA DE DESSULFURAÇÃO COM INJEÇÃO DE CaO/CaF₂ MICROPULVERIZADA NO FORNO PANELA*

Willian Facundes¹

Marlon José dos Anjos Silva²

João Domingos Guimarães de Athayde Junior³

Luiz Fernando Andrade de Castro⁴

Resumo

O aumento da demanda por aços com baixos teores de enxofre tem levado algumas indústrias siderúrgicas a estudar formas de otimizar o tratamento de dessulfuração no aço, visando reduzir o consumo de agentes dessulfurantes, o teor de enxofre e o tempo de tratamento no refino secundário. Neste trabalho, foi analisada a evolução do enxofre durante o tratamento de dessulfuração de duas classes de aço no forno panela, nas 30 corridas experimentais utilizou-se uma mistura micropulverizada contendo cal e fluorita. Após avaliação dos resultados e das condições termodinâmicas e cinéticas, foram desenvolvidas equações para cálculo da mistura a ser injetada em função do teor de enxofre inicial e objetivado. O uso da mistura proposta no processo resultou na redução de 1,1 kg/t de mistura micropulverizada, 0,22 kg/t de alumínio, 3,3 kWh/t de energia, 0,034 kg/t de eletrodo e 2 minutos de tratamento.

Palavras-chave: Dessulfuração de aço; Mistura micropulverizada; Forno panela.

EVALUATION OF THE DESULFURATION RATE WITH CaO/CaF₂ MICROPULVERIZED INJECTION IN THE LADLE FURNACE

Abstract

Increasing demand for low Sulfur steels has led some steelmakers to study ways to optimize desulphurisation treatment in steel to reduce the consumption of desulphurizing agents, Sulfur content and treatment time in secondary refining. In this paper, the evolution of Sulfur during the desulphurisation of steel in the ladle furnace was analyzed in 30 experimental heats using a micropulverized mixture containing lime and fluorite. After evaluating the results and the thermodynamic and kinetic conditions, equations were developed to predict the mixture weight to be injected to obtain the target sulfur content. The optimization of the process resulted in the reduction of 1.1 kg/t micropulverized mixture, 0.22 kg/t of Aluminum, 3,3 kWh/t of energy, 0,034 kg/t of electrode and 2 minutes of treatment.

Keywords: Steel desulfurization; Micropulverized mixture; Ladle Furnace

¹ *Engenheiro de Materiais, Assistente Industrial, Gerência de Convertedores, Usinas Siderúrgica de Minas Gerais - Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Metalurgista, Mestre em Metalurgia Extrativa, Especialista de Produção Pleno, Usiminas Ipatinga, MG, Brasil.*

³ *Engenheiro Metalurgista, Mestre em Metalurgia Extrativa, Especialista de Produção Pleno, Usiminas Ipatinga, MG, Brasil.*

⁴ *Engenheiro Metalurgista, Dr., Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

1. INTRODUÇÃO

A busca por melhorias no processo de dessulfuração se tornou cada vez mais necessária, haja vista a demanda de aços que exige teores de enxofre cada vez mais baixo. A teoria básica na reação de dessulfuração consiste na preferência da formação do sulfeto em relação à formação do óxido, de forma que o sulfeto formado seja estável de maneira a favorecer a remoção de enxofre do aço [1,2,3]. As reações químicas que envolvem a dessulfuração do aço utilizando o agente dessulfurante CaO são representadas pela reação 1 e o ΔG° pela equação 2 [1,4].



$$\Delta G^\circ = 115358 - 38,66.T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

Nos últimos anos, várias tecnologias e métodos para fabricar e obter aço com baixo e ultrabaixo teor de enxofre ($\leq 0,006\%$), foram desenvolvidas e o tratamento de injeção de mistura micropulverizada dessulfurante no aço líquido tornou-se uma opção para otimizar esse processo.

A injeção de uma mistura micropulverizada é um dos métodos de dessulfuração usados para refino secundário do aço, a fim de produzir aços com baixo teor de enxofre [5]. Para dessulfuração com injeção de pó, o processo global é a soma da reação de contato transitório (com o pó ascendente) e reação de contato permanente (com escória de topo) [6]. Assim, a taxa de remoção de enxofre durante o processo é a soma das duas reações.

Um modelo de reator com extensas discussões sobre os aspectos cinéticos e dinâmicos da panela agitada com gás foi proposto [7]. Como mostra a Figura 1, gás e pós reagentes são injetados e sobem através do banho, onde o gás é a fonte de agitação e transporte, que é essencial para o sucesso do processo. De um modo geral, a reação ocorre nas três zonas seguintes [7]:

- Zona de contato transitória: os materiais em pó estão em contato com o metal líquido e a dessulfuração acontece entre o pó ascendente e o metal.
- Zona de contato permanente: as reações de dessulfuração ocorrem na interface metal/escória. A emulsificação na interface metal/escória aumenta a área superficial disponível para reação e, portanto, aumenta a taxa de reação.
- Zona de rompimento: é onde as bolhas de gás penetram na camada de escória, saindo para atmosfera. Nesta zona, o metal líquido é exposto a atmosfera com a qual reage, ocasionando alguma reoxidação e captação de nitrogênio do banho. Na metalurgia de injeção, as taxas de fluxo de gás podem ser ajustadas para níveis mais baixos e a formação de zona de rompimento é impedida ou reduzida.

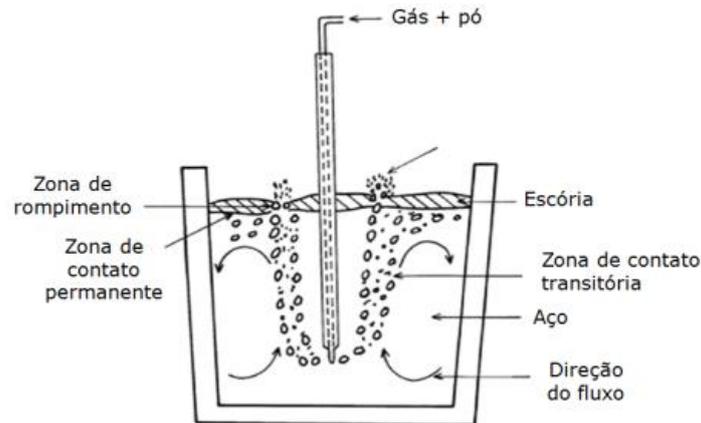


Figura 1. Zonas no processo de injeção de conchas [7]

Foram estudados o mecanismo da reação de dessulfuração e o efeito que a injeção de mistura micropulverizada exerce na dessulfuração do aço, mais especificamente sobre a zona de contato transitória [7,8,9,10,11,12].

Tanaka *et al.* [10] utilizaram cálculos dos modelos da experiência de injeção de mistura e da injeção de gás, consideraram que a contribuição da reação na região transitória é maior quando comparada com as demais zonas. Além disso, usaram o modelo de análise de reação global e concluíram que a contribuição da reação na região transitória é de 70%, quando se utiliza a injeção de mistura micropulverizada. Sidorenko *et al.* [15] também mostrou que a profundidade da lança de injeção teve efeito positivo na dessulfuração usando a mistura de CaO-CaF₂, indicando que as reações de dessulfuração com injeção de pó ocorrem preferencialmente na zona de contato transitória.

Hara *et al.* [11] comparam o comportamento de dessulfuração entre corridas tratadas com injeção de uma mistura micropulverizada de pó 70%CaO e 30%CaF₂ e corridas tratadas com injeção de gás a temperatura de 1640°C. Nota-se na Figura 2 que a taxa de remoção de enxofre é maior quando se utiliza a injeção de pó na reação transitória e sua influência na taxa de dessulfuração do aço.

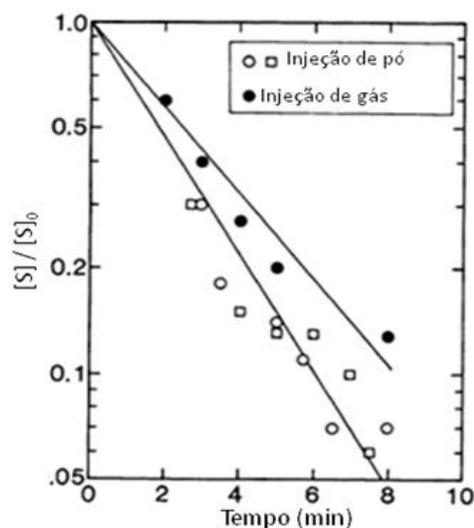


Figura 2. Mudança do teor de enxofre no aço contendo 70%CaO - 30%Al₂O₃ CaF₂ e injeção de gás [11]

Costa [4] desenvolveu um modelo fluidodinâmico do escoamento trifásico (gás, escória e aço) para previsão da variação do teor de enxofre no aço em função do tempo utilizando agitação somente através de plugue poroso. Na Figura 3 há uma comparação entre o modelo desenvolvido e o enxofre analisado durante o tratamento.

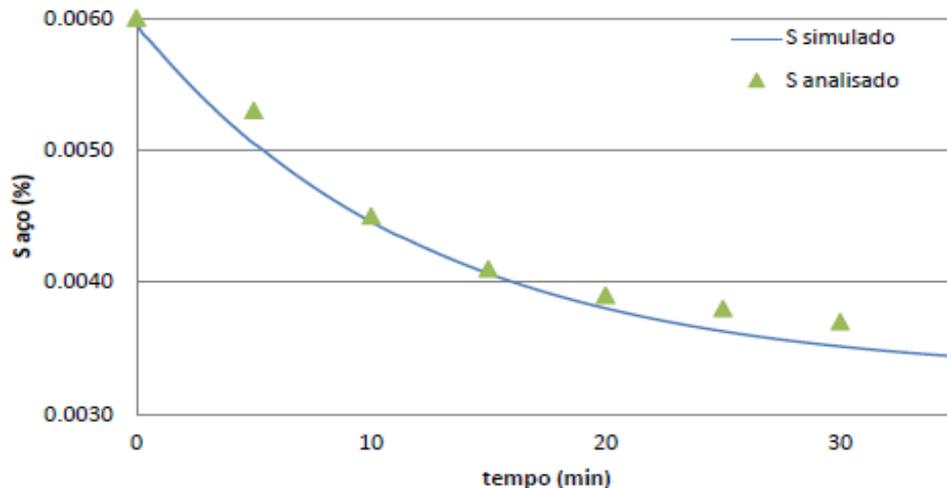


Figura 3. Comparação entre a evolução do teor de enxofre experimental e simulado [4]

Verifica-se que o modelo desenvolvido por Costa [4] é capaz de prever as concentrações de enxofre no aço ao longo do tratamento com exatidão aceitável. Visando agilizar a produção de aços ultra baixo enxofre, decidiu-se pela aquisição de equipamento de injeção de pó no forno panela. Porém, a quantidade de mistura dessulfurante a ser injetada e, conseqüentemente, o tempo necessário para o processo de dessulfuração necessita ser otimizado visando evitar a injeção demasiada de mistura, bem como tempos excessivos ao processo, reduzindo o custo e aumentando a produtividade do forno panela.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho constou do tratamento de corridas de aço ultra baixo enxofre onde foram retiradas cinco amostras de cada corrida em intervalos de 2 minutos. Para as 30 corridas objetos de estudo, amostras foram retiradas antes, durante e após o tratamento de dessulfuração. Aplicou-se uma regressão para determinar a variação do teor de enxofre ao longo do tempo de tratamento de dessulfuração, foi possível determinar o peso da mistura necessário para dessulfuração em função do teor de enxofre inicial e objetivado. Para avaliação do desempenho, a eficiência global da remoção de enxofre foi calculada com base nos resultados experimentais obtidos para ambos os grupos de aços estudados. Comparou-se a remoção de enxofre por injeção de gás (lança) com vazão média de 110 Nm³/h, prática essa utilizada anteriormente na Usiminas e gás + mistura. Posteriormente, fez uma comparação entre a dessulfuração com utilização de gás (*plugue*) e gás + mistura, visando avaliar qual prática é mais eficiente. Para avaliação da performance, a eficiência global da remoção de enxofre no aço foi calculada com base nos resultados experimentais obtidos para ambos os grupos de aços estudados. Avaliou-se o tempo médio gasto durante a dessulfuração, o consumo de alumínio, energia e

eletrodo. As estimativas de consumo de energia e eletrodo foram baseadas em dados históricos do processo. Foram estudados aços acalmado ao alumínio (AA) com teor máximo de silício $\leq 0,05\%$ e acalmado ao alumínio e silício (AS) teor de silício mínimo $\geq 0,05\%$.

2.1 Fluxo de Produção das Corridas Experimentais

Para minimizar a influência das outras variáveis que poderiam interferir nos resultados, foram selecionadas corridas com determinadas condições operacionais durante o tratamento, sendo elas:

- Tempo de vazamento do aço para panela superior a 6 minutos, evitando dissolução incompleta dos escorificantes e ligas;
- Inserção do tampão no furo de corrida antes do início de vazamento, minimizando a passagem de escória do convertedor para a panela;
- Temperatura fim de sopro entre 1660°C e 1680°C , evitando valores extremos de temperatura, o que poderia afetar a cinética da reação;
- Adição de desoxidantes e ferro ligas até 50% do vazamento para melhor efetividade do escorificante e condições favoráveis a dessulfuração, diminuindo a atividade do oxigênio;
- Variação máxima da taxa de injeção de 10% para melhor eficiência da dessulfuração;
- Correção do Alumínio para faixa máxima do projeto de qualidade objetivando potencializar a dessulfuração.
- Basicidade da escória de panela $> 1,5$.

A Figura 4 mostra graficamente a sequência dos testes e os parâmetros a serem respeitados.

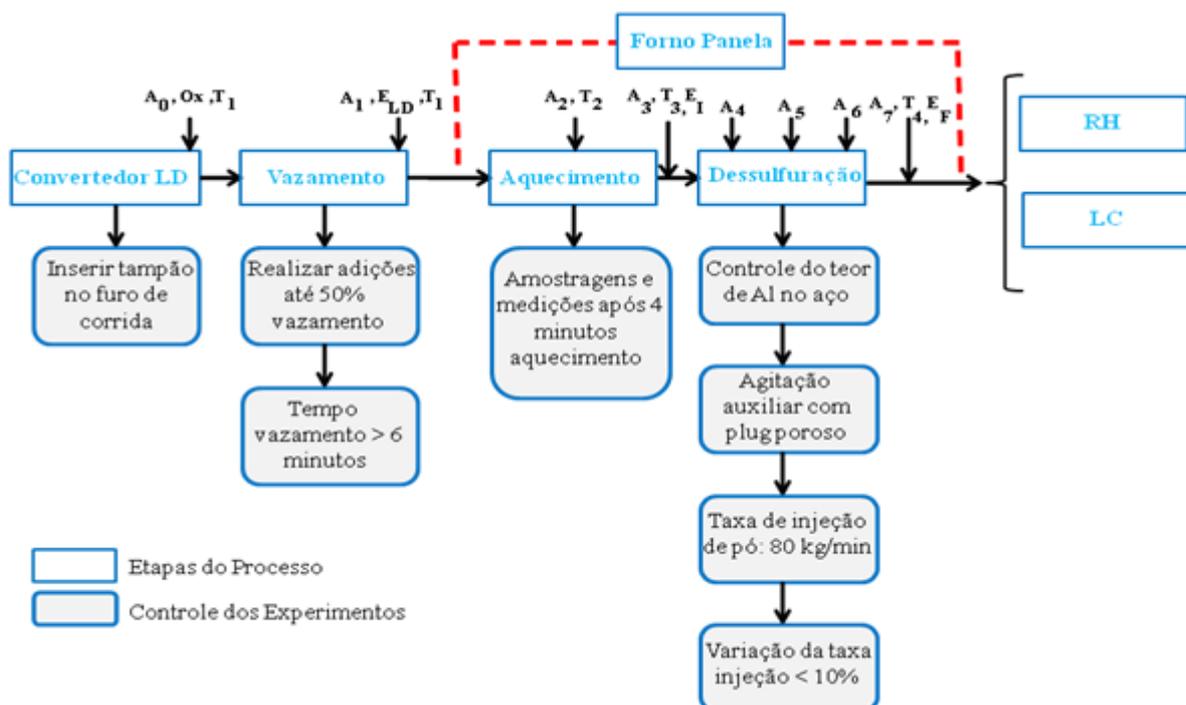


Figura 4. Pontos de amostragens para testes industriais

- A_n : Amostra de aço;
- Ox : Concentração de oxigênio dissolvido;
- T_n : Temperatura do aço;
- E_{LD} , E_i , E_f : Escória de LD, escória inicial forno panela e após dessulfuração.

2.2 Grau de Dessulfuração

Para avaliar a prática proposta, os resultados foram comparados de acordo com o grau de dessulfuração no forno panela conforme equação 3.

$$\eta_s = \frac{[S_i] - [S_f]}{[S_i]} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

η_s = Grau dessulfuração

S_i = Concentração de enxofre inicial

S_f = Concentração de enxofre final

2.3 Perspectivas de Redução de Custos

As estimativas de consumo de energia, eletrodo foram baseadas em dados históricos do processo. O consumo de alumínio e mistura micropulverizada basearam-se nos resultados obtidos no teste.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e respectivas discussões são apresentados na ordem proposta na metodologia do trabalho.

Na Figura 5, observa-se o comportamento do enxofre ao longo do tempo de injeção para ambos os grupos de aços. Entretanto, aços classe AS tiveram enxofre inicial médio de 58 ppm e alcançaram 14 ppm ao final de 8 minutos de dessulfuração. Os aços AA iniciaram com 75 ppm e finalizaram com 35 ppm. Os aços classe AS alcançaram um grau de dessulfuração de 76% e os aços AA de 54%. Foram realizadas 15 corridas para cada tipo de aço estudado, totalizando 30 testes.

Aplicando uma regressão múltipla, correlacionado as variáveis de enxofre inicial e tempo de injeção da mistura, foi possível determinar o teor de enxofre final. Conforme equações 4 e 5.

$$S_f AS = S_i \times 0,5220 + t \times (-5,5445) + 25,7492 \quad (4)$$

$$S_f AA = S_i \times 0,3301 + t \times (-3,4820) + 36,1035 \quad (5)$$

Onde,

$[S]_i$ = Teor de enxofre inicial (ppm)

$[S]_f$ = Teor de enxofre final (ppm)

t = Tempo de injeção (min)

AS = Aços acalmado ao alumínio e silício

AA = Aços acalmado ao alumínio

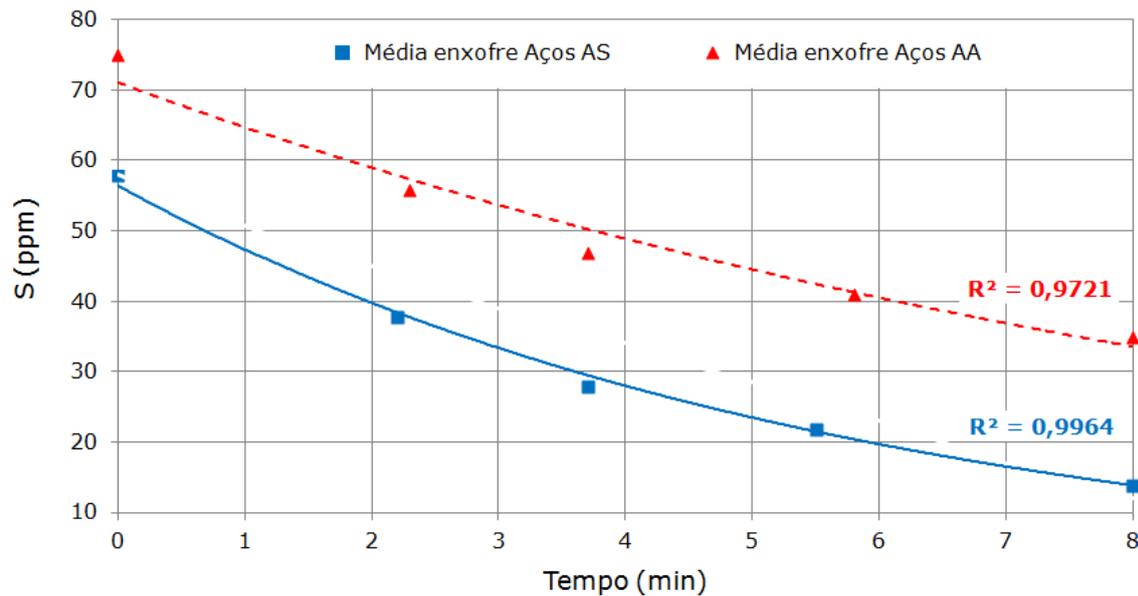


Figura 5. Comportamento do enxofre ao longo do tempo de injeção da mistura

Vale ressaltar a importância destas equações no processo de dessulfuração, pois a partir delas é possível estimar o tempo de tratamento no forno panela em função do enxofre obtido após o vazamento do aço no LD.

A partir do peso da mistura injetada ao longo do tempo, do teor de enxofre inicial e enxofre instantâneo, foi possível equacionar o peso da mistura necessário para obter o enxofre objetivado. Para isto, realizou-se uma análise estatística, na qual se obteve duas equações matemáticas através de regressão linear múltipla. O melhor coeficiente de correlação obtido $r^2 = 0,84$ e $r^2 = 0,82$. Neste caso, as equações são:

$$PM_{AS} = [S]i * 63,26 + [S]f * -73,1 + 134,21 \quad (6)$$

$$PM_{AA} = [S]i * 76,51 + [S]f * -89,41 + 179,29 \quad (7)$$

Onde,

PM_{AS} = Peso mistura aços AS (kg)

PM_{AA} = Peso mistura aços AA (kg)

$[S]i$ = Teor de enxofre inicial (ppm)

$[S]f$ = Teor de enxofre final (ppm)

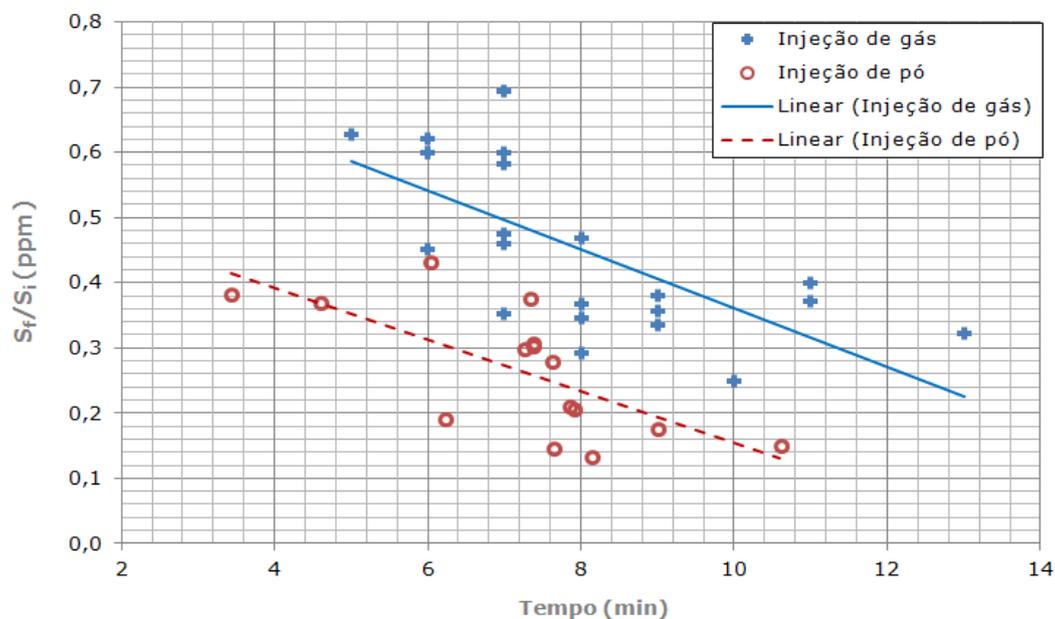
As equações 6 e 7 foram obtidas nos 15 experimentos individuais de cada classe de aço testada. À partir daí, realizou-se 31 experimentos adicionais aplicando as equações para cálculo da mistura em (aços AA) e 45 experimentos (aços AS). Na tabela 1 são mostrados os teores de enxofre inicial, final e objetivado. Os teores de enxofre estimados foram obtidos pelas equações 4 e 5. Nota-se que as equações satisfazem as condições reais de processo, pois os valores finais e estimados são próximos.

Tabela 1. Resultados obtidos após validação das equações preditivas

Classes	Nº Testes	[S] (ppm)				Tempo (min)
		Inicial	Objetivado	Estimado	Obtido	
AS	28	68	< 24	21	18	7,2
	4	67	< 34	22	26	6,9
	6	77	< 44	28	37	6,9
	7	90	< 64	33	38	7,2
AA	7	71	< 34	31	33	8,1
	12	80	< 44	40	36	6,5
	12	84	< 64	47	50	4,7

Os dados coletados pelo presente estudo foram comparados com a dessulfuração por injeção de gás através de lança com vazão média de 110 Nm³/h, prática essa utilizada anteriormente na Usiminas. A Figura 6 compara o desempenho de remoção de enxofre em relação ao tempo. Utilizou-se o aço classe AS por apresentar similaridade de composição química. A vazão de argônio para injeção da mistura foi 35 Nm³/h.

Foi utilizado o *software Minitab* para realização do teste de hipóteses para comparação das médias. Comparando-se a taxa de dessulfuração, pode-se constatar que a média de remoção de enxofre com injeção de gás foi de 0,45±0,12 e para a injeção de pó foi de 0,24±0,12, ou seja, os dados comparados não possuem similaridade, pois P-valor < 0,05.

**Figura 6.** Comparativo de práticas utilizadas para dessulfuração no forno panela da Usiminas

Com base na curva obtida por Costa [4], realizou-se uma comparação dos dados obtidos através de injeção de gás + mistura nos aços AS. Dessa forma, foi possível identificar o tempo obtido para cada prática testada. A Figura 7 mostra estas curvas.

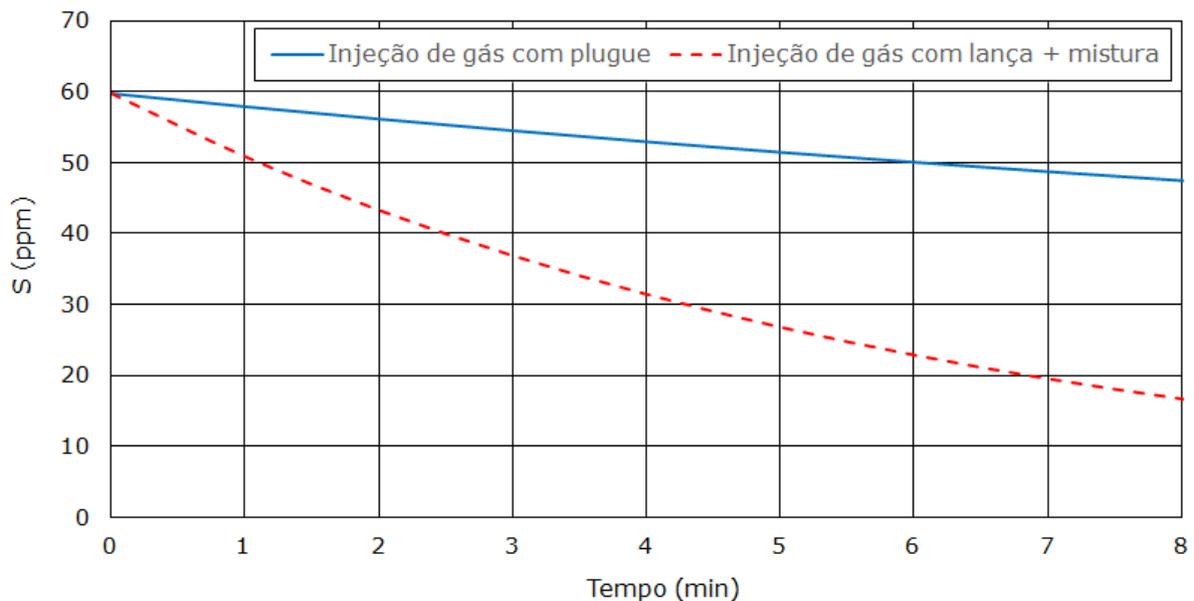


Figura 7. Evolução do teor de enxofre em função da prática proposta

Analisando os resultados, pode-se constatar que a taxa de dessulfuração obtida após 8 minutos pela injeção de gás via lança + mistura foi 78% enquanto com injeção de gás via plugue foi 22%. Resultados similares foram obtidos Tanaka et al. [10]. Os autores utilizaram modelos da experiência de injeção de pó e da injeção de gás e concluíram que a contribuição da reação transitória é maior. Além disso, usando o modelo de análise de reação global, conclui que a dessulfuração por injeção de pó é superior a dessulfuração ocorrida na interface metal/escória [10]. A otimização do processo resultou na redução de 1,1 kg/t de mistura conforme mostrado na (Figura 8). Utilizou-se o *software Minitab* para realização do teste de hipóteses e comparação das médias. Pode-se afirmar com 95% de confiança que a média de rotina é maior que a média obtida após otimização.

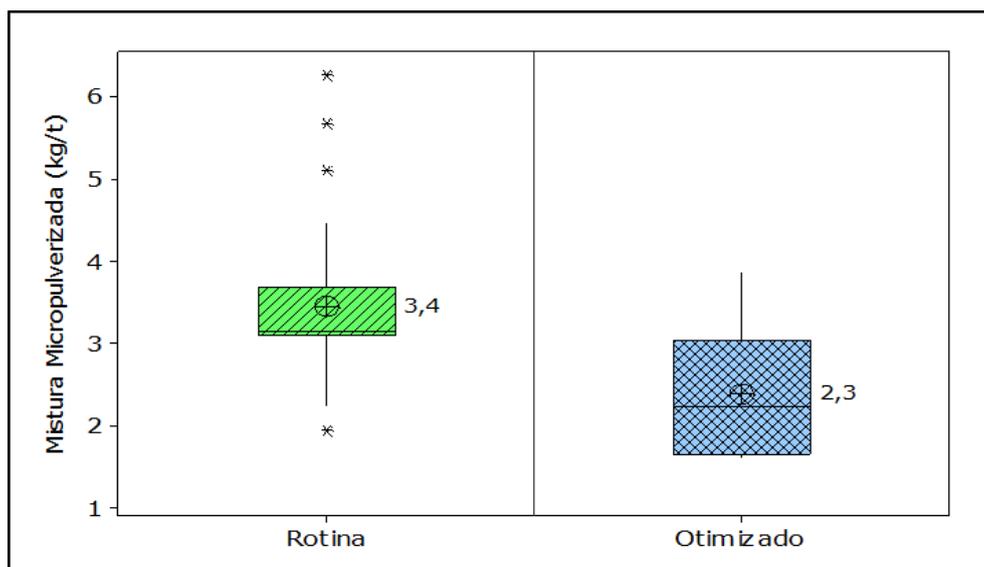


Figura 8. Consumo específico de mistura antes e após otimização do processo

Verifica-se na Figura 9 uma redução média de 2 minutos no tempo de injeção. A partir daí, foi possível mensurar outros ganhos com alumínio, eletrodos e energia elétrica.

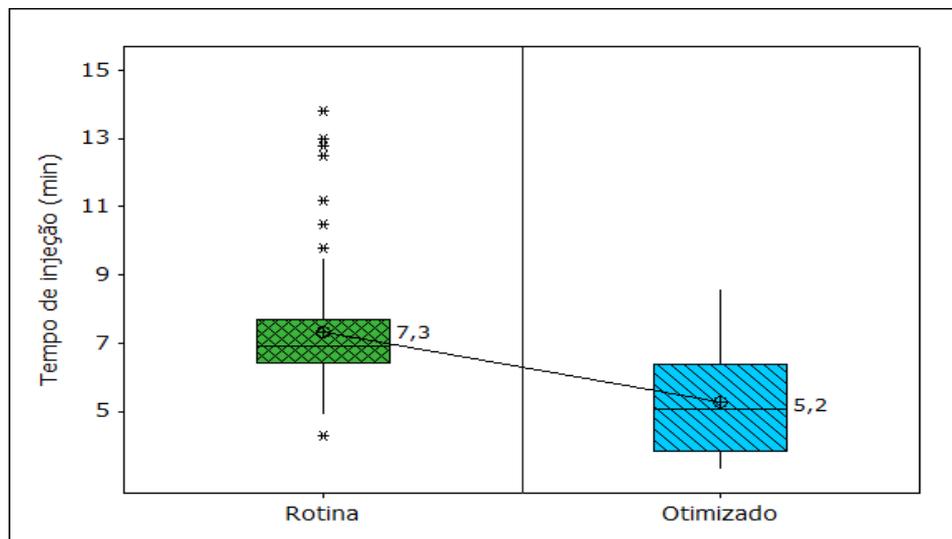


Figura 9. Tempo de injeção de mistura antes e após otimização

Consome-se em média 31,4 kWh/t no forno panela da Aciaria 2 da Usiminas. Com um tempo médio de aquecimento de 19 minutos, estima-se uma redução de 3,3 kWh/t após otimização para cálculo da mistura. Para mensurar o ganho com eletrodo, utilizou-se o consumo específico de 0,28 kg/t. Utilizando a mesma referência do tempo médio de aquecimento, estima-se redução de 0,034 kg/t de eletrodo.

Analisando os resultados da figura 10, constata-se que a taxa de dessulfuração é aumentada quando é consumido mais alumínio. Isso porque a atividade do oxigênio é reduzida de forma mais acentuada. À medida que as reações vão acontecendo, o potencial de oxigênio no banho vai aumentando e, por esse motivo, a adição de um desoxidante se torna necessária para que a dessulfuração aconteça novamente. Houve uma redução no consumo de 0,22 kg/t de alumínio em função do menor tempo de injeção da mistura.

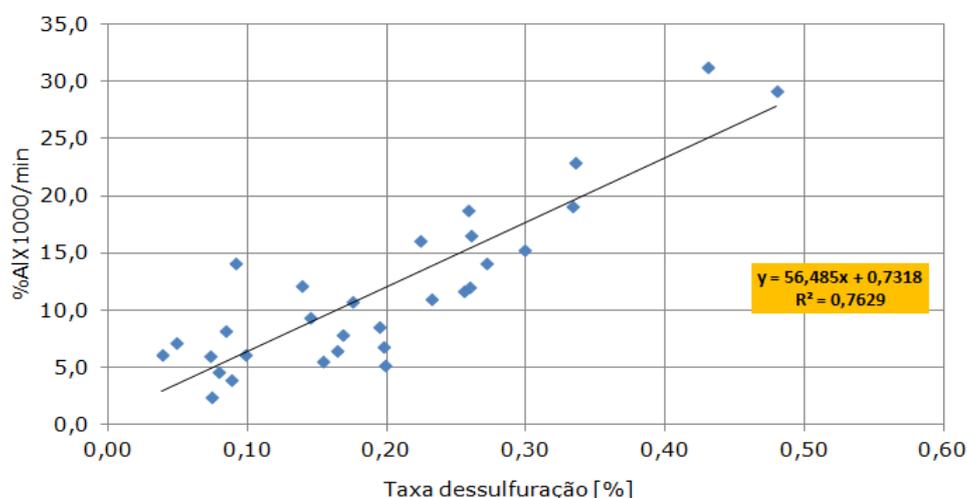


Figura 10. Consumo de alumínio em função da taxa de dessulfuração

4. CONCLUSÃO

O desenvolvimento da equação matemática para a determinação do peso da mistura na qual correlacionou-se as variáveis teor de enxofre inicial, teor de enxofre objetivado e mistura adicionada, levou a uma otimização do processo, contribuindo para a redução do tempo de dessulfuração do aço. Vale ressaltar a importância destas equações no processo de dessulfuração, pois a partir delas é possível estimar o tempo de tratamento no forno panela em função do enxofre obtido após o vazamento do aço no LD.

Fez-se ainda uma comparação entre a dessulfuração com utilização plugue obtida na literatura e verificou-se que a taxa de dessulfuração obtida pela injeção de gás + mistura foi 78% enquanto com injeção de gás foi 22%. Analisando os resultados, pode-se constatar que resultados similares foram obtidos na literatura. Outros autores trataram teoricamente o mecanismo da reação de dessulfuração e também reportaram, na prática, o efeito que a injeção de mistura micropulverizada exerce na dessulfuração do aço, mais especificamente sobre a zona de contato transitória.

A otimização do processo resultou na redução de 1,1 kg/t de mistura micropulverizada, 0,22 kg/t alumínio, 3,4 kWh/t de energia, 0,034 kg/t de eletrodo e 2 minutos de tratamento, otimizando a produção de aços com baixos teores de enxofre, permitindo a acurácia do resultado de enxofre na produção de aços cuja especificação pode variar de 10 a 60 ppm de enxofre.

REFERÊNCIAS

1. COLETI, J.L. Utilização de resíduo de mármore e de óxido de boro em escórias sintéticas dessulfurantes para aços. dissertação de mestrado, USP, São paulo, Brasil, , 2015. 115p.
2. TURKDOGAN, E. T. "Fundamentals of steelmaking" The Institute of Materials, London, 1996.
3. FRUEHAN, R.J. The Making and treating of steel – Steel making and refining. Pittsburgh: AISE Steel Foundation. 1998. 761 p.
4. COSTA, L.T. Simulação fluidodinâmica computacional para estudo do tratamento de dessulfuração do aço. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012. 88p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
5. KORJA, S.C.; DUTTA, R: Study of the effect of some process parameters on powder injection refining by a mathematical model, Scandinavian Journal of Metallurgy 29, n°6 (2000) 259-270.
6. JIN, Y.; BI, X.G.; YU, S.R. Kinetic model for powder injection desulfurization. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol. 19 No. 4 pp.258-264 Aug. 2006.
7. LEHNER, T.: International Conference on Injection Metallurgy, Scaninject I Paper 2, Lulea, Sweden, 1977.
8. SZEKELY, J; CARLSSON, G; HELLE, L. Ladle Metallurgy. Materials Research and Engineering, New York, 1988, 166p
9. KESKINKILIÇ, E. Examination of desulfurization behavior of ladle furnace slags of a low sulfur steel. Middle East Technical University – METU, 2007. 161p. (Degree of Doctor Metallurgical and Materials Engineering).
10. TANAKA, S. et al.; Tetsu-to-Hagane (J. Iron Steel Inst. Japan), 1980, 66, S262
11. HARA, Y. et al. Effect of CaO-CaF₂ Powder Injection on Steel Desulfurization in Ladle. Tetsu-to-Hagané, v. 74, n. 5, p. 823-830, 1988.
12. GHOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and applications. Indian Institute of Technology, 2001, 308p.

13. SIDORENKO, M. F. Powder injection intensifies the process and raises metal quality. SCANINJECT II 2nd International conference on injection metallurgy, Lulea, Sweden, June 12-13 , 1980 pp3.01-3.18.