

AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE CONSUMO DE PRÉ-CAL NO KR*

Odair José Kirmse¹
Bruno das Chagas Bernardo²
Vinícios Andreatta³

Resumo

Neste estudo buscou-se avaliar os resultados metalúrgicos de dessulfuração em KR (Kambara Reactor) do gusa líquido proveniente dos Alto Fornos com a substituição de parte da cal calcítica da mistura dessulfurante por calcário calcítico (pré-cal), subproduto gerado no processo de calcinação dos fornos Maerz da Lhoist na ArcelorMittal Tubarão (AMT) responsáveis por produzir cal calcítica através da calcinação de calcário calcítico. Aborda a substituição gradual de mistura dessulfurante pela pré-cal e os resultados metalúrgicos contemplando o percentual de enxofre antes e após o processo de dessulfuração, perda térmica, tempo de tratamento e avaliação de viabilidade econômica.

Palavras-chave: Pré-cal; Dessulfuração; Kambara Reactor - KR.

EVALUATION OF VIABILITY OF LIMESTONE CONSUMPTION IN KR

Abstract

This study aimed to evaluate the metallurgical results of KR (Kambara Reactor) desulphurisation of the hot metal with the replacement of part of the De-S agent with limestone, a byproduct generated in the process of calcination of the furnaces of Lhoist in ArcelorMittal Tubarão (AMT) responsible for producing lime through the calcination of limestone. It evaluate the gradual replacement of the De-S agent by the limestone and the metallurgical results like the percentage of sulfur before and after the desulphurisation process, thermal losses, treatment time and economic viability .

Keywords: Limestone; Dessulfuration; Kambara Reactor - KR

¹ Engenheiro Metalúrgico, MSc, Especialista de Matérias Primas e Convertedores, Aciaria, ArcelorMittal Tubarão- Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jd. Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, Especialista de Matérias Primas e Convertedores, Aciaria, ArcelorMittal Tubarão- Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jd. Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil.

³ Engenheiro Metalúrgico, Especialista de Matérias Primas e Convertedores, Aciaria, ArcelorMittal Tubarão- Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jd. Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

1.1 Processos de Dessulfuração Kambara Reactor – KR

O mercado de aços está cada vez mais exigente com relação à composição química, necessitando cada vez mais de baixos teores de enxofre no aço ($\leq 30\text{ppm}$). Para atendimento a essa demanda o processo de melhoria contínua, principalmente nas estações de dessulfuração, é fundamental para a redução de custo e atendimentos aos requisitos de qualidade solicitados pelos clientes.

Segundo SESHADRI et al. (2006), o enxofre, na maior parte das vezes, é considerado um elemento indesejável, pois afeta as propriedades mecânicas do produto final. Uma prática atualmente utilizada nas usinas siderúrgicas é a de transferir o estágio de dessulfuração para outro reator que não seja o alto forno, nesse caso o KR, diminuindo assim, o custo de produção do gusa.

De acordo com KIRMSE (2006), os reagentes utilizados na dessulfuração em usinas siderúrgicas são: Carbonato de sódio (Na_2CO_3), Cal (CaO), Carbureto de Cálcio (CaC_2), Magnésio (Mg), etc. O carbonato de sódio tem o poder de dessulfurar e desfosforar sob leves condições oxidantes. O Magnésio é um bom desoxidante e dessulfurante. Mas as perdas devido às altas pressões de vapor e a temperatura de fabricação de ferro, são um grande problema.

O processo de dessulfuração em panela tem ganhado a preferência nas siderúrgicas pela eficiência e pelo custo de operação. O processo em KR garante baixos teores de enxofre no gusa após processado e também permite uma maior eficiência na remoção de escória proveniente do processo de dessulfuração, evitando reversões de enxofre durante o processo de sopro de oxigênio nos Convertedores LD.

Segundo MANSUR (2008), a geometria do reator industrial de pré-tratamento do gusa influem decisivamente sobre a distribuição da densidade de energia e sobre os mecanismos de transferência de massa, impactando sobre o desempenho metalúrgico do processo de dessulfuração e/ou desfosforação. A geometria do carro-torpedo é responsável por uma distribuição de fluxos a qual tipicamente leva à existência de zonas mortas nas suas extremidades. No processo KR os domínios de zonas mortas são substancialmente diminuídos e a área da interface de reação maximizada, aumentando a eficiência de utilização do agente dessulfurante e/ou desfosforante.

A Figura 1 faz uma breve comparação entre os sistemas de dessulfuração em carro torpedo, injeção de mistura em panela de gusa e o processo KR, que utiliza a agitação mecânica através do impeller para promoção da dessulfuração do gusa líquido.

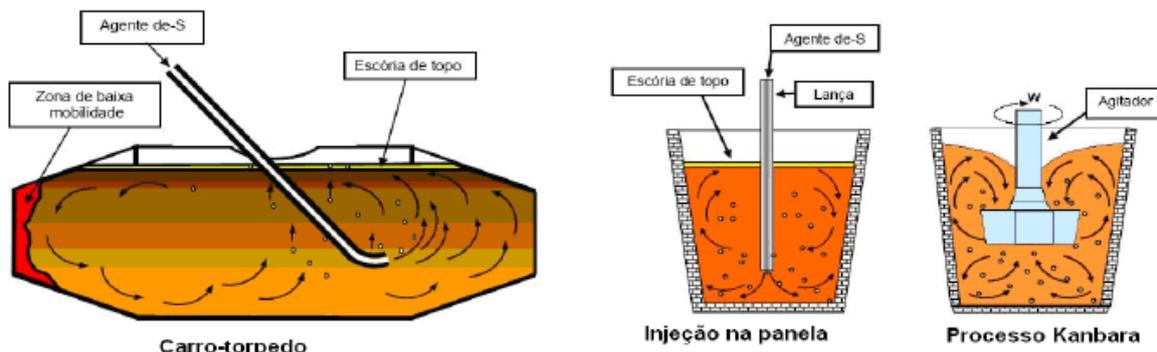


Figura 1. Distribuição de fluxos no interior dos principais reatores de pré-tratamento do gusa (carro-torpedo, injeção na panela e dispersão do agente dessulfurante por meio de agitação mecânica) Mansur (2008).

É afirmado por FINARDI (1997) que a cinética de reação de dessulfuração é muito dependente do mecanismo de transporte de massa, sendo a forma física do reator preponderante nessa cinética. Os equipamentos para dessulfuração devem ser desenvolvidos para aumentar a eficiência do processo e o rendimento dos reagentes.

Os aspectos termodinâmicos e cinéticos da dessulfuração de ferro gusa, segundo SILVA (2002) e TAKANO (1997) podem ser resumidos da seguinte forma:

- escórias básicas e saturadas com CaO;
- escórias com baixo potencial de oxigênio;
- escórias fluidas (adições de fluorita/ sodalita que fluidifica a escória sem alterar muito seu potencial dessulfurante);
- composição de escória que conduz a altas capacidades de sulfeto ou de enxofre, e por consequência, alto coeficiente de partição de equilíbrio entre escória e metal;
- composição do gusa que conduz ao alto coeficiente de atividade de enxofre e baixa atividade de oxigênio (desoxidação com Si ou Al);
- mecanismos que auxiliam o transporte de enxofre do metal até a interface metal-escória

A Figura 2 explicita os principais métodos para o processo de dessulfuração do gusa em panela de transferência: a) adição do agente dessulfurante no fundo da panela; b) injeção de agente dessulfurante pelo topo da panela; c) injeção do agente pelo fundo da panela; d) método de dispersão do reagente por meio de agitação mecânica (Impeller), item que será referenciado nesse estudo.

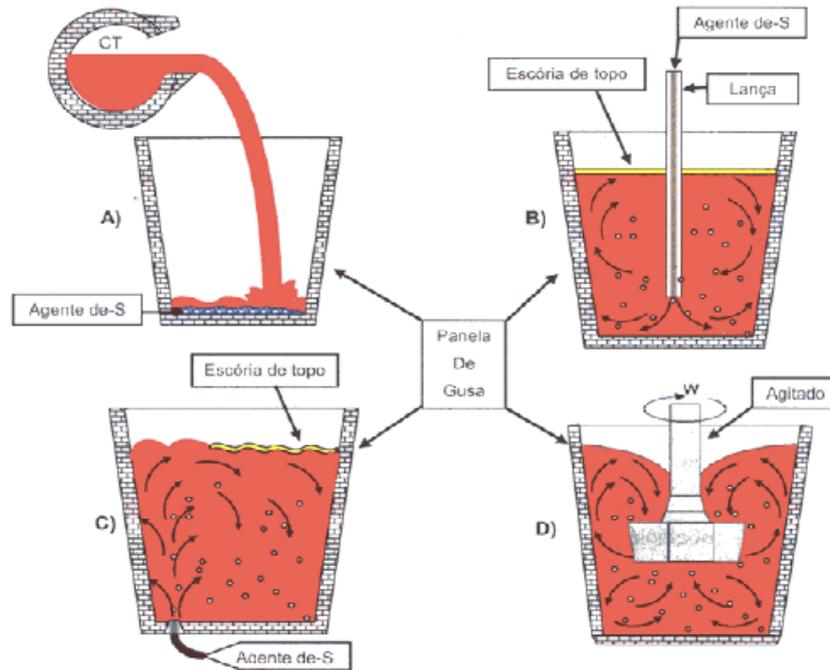
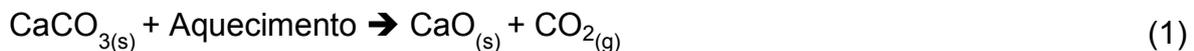


Figura 2. Tipos de processos industriais de dessulfuração do gusa (Kirmse, 2006)

Entre os diversos materiais que são utilizados nos diversos processos de dessulfuração, a exemplo de Barrilha (Na_2CO_3), Cal (CaO), Carbureto de Cálcio (CaC_2), Magnésio (Mg), podemos destacar também o Calcário (CaCO_3), objeto principal desse estudo.

As reações que envolvem o calcário calcítico (CaCO_3) no processo de dessulfuração são esclarecidas abaixo nas equações de :



Após essa reação a Cal então passa a atuar com elemento dessulfurante.



A sequência de reações após a calcinação do calcário é demonstrada esquematicamente na Figura 3.

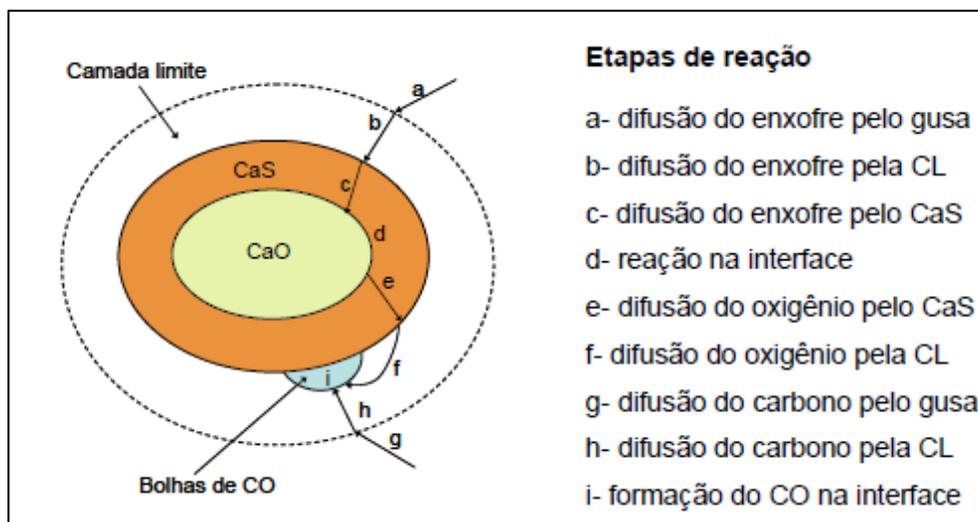


Figura 3. Dessulfuração do gusa através de partículas de Cal (Kirmse, 2006)

Esse material é abundante e tem um custo muito competitivo, mas de acordo com KIRMSE (2006), sua utilização é restrita por provocar fortes reações e gerar grandes perdas térmicas do gusa. Sua aplicação também pode ser um meio para aumentar a cinética das reações devido a geração de gases durante o processo de calcinação do mesmo durante o tratamento da corrida no KR.

1.2 Calcinação e geração da Pré-Cal

A calcinação é o processo de remoção da água, CO_2 e de outros gases ligados fortemente a uma substância – tipicamente hidratos e carbonatos. A calcinação é um processo vigorosamente endotérmico, usado principalmente na produção de óxidos. As temperaturas de calcinação variam; onde o MgCO_3 se decompõe aproximadamente à temperatura de 400°C , enquanto que para decompor o CaCO_3 deve-se atingir aproximadamente 900°C .

Para a etapa de calcinação, a Lhoist do Brasil unidade de Vitória conta com dois fornos verticais PFR (Parallel Flow Regenerative), do tipo Maerz. Esse tipo de forno possui duas cubas que trabalham em regime de alternância, sendo assim, quando uma está em queima, a outra está em regeneração.

O esquema básico de operação do forno Maerz da Lhoist na AMT está ilustrado na Figura 3.

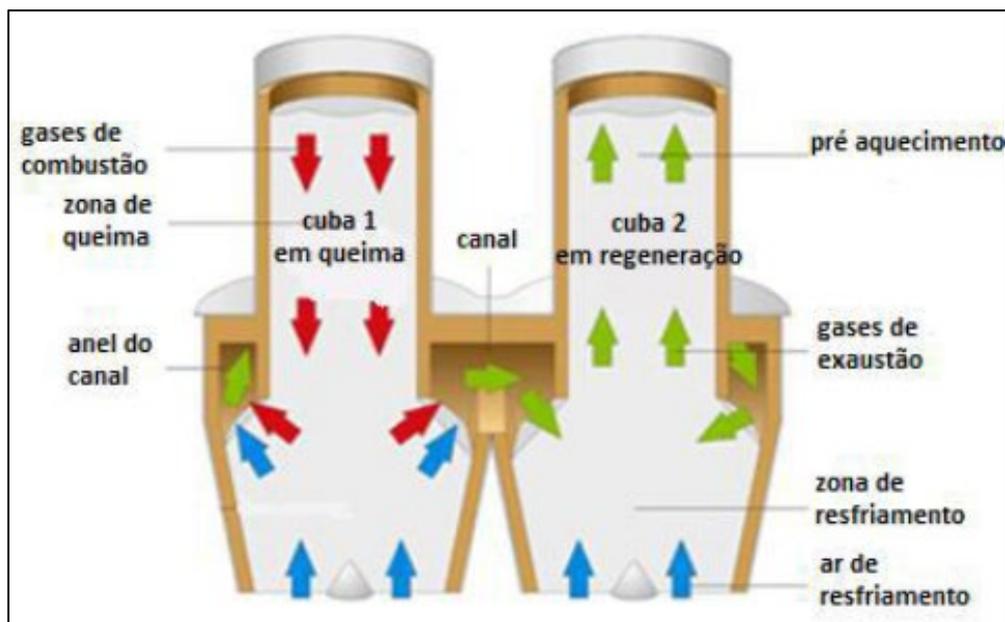


Figura3. Fluxo de operação do forno PRF, do tipo Maerz (Lhoist do Brasil - unidade de Vitória)

A operação desse forno consiste de dois períodos iguais, de aproximadamente 12 minutos. No primeiro período, o combustível é injetado nas lanças da cuba 1 que entra em combustão logo abaixo da extremidade das mesmas. Parte do calor é absorvido pela calcinação do calcário na cuba 1, sendo o ar de resfriamento injetado na base de ambas as cubas com o objetivo de diminuir a temperatura da cal. O ar de resfriamento juntamente com os gases de combustão e o dióxido de carbono da calcinação passam através do canal de interligação para a cuba 2 em uma temperatura aproximadamente de 1050°C .

Na cuba 2, os gases da cuba 1 encontram o ar de resfriamento injetado na base da cuba 2, seguindo para a extremidade superior da cuba onde são direcionados ao

filtro de processo. Após o período de aproximadamente 12 minutos interrompe-se a injeção de gás e ar na cuba 1, e ocorre a reversão. Após o carregamento de calcário nas cubas, gás e ar são injetados na cuba 2 e os gases de exaustão são direcionados ao topo da cuba 1.

A pré-cal é o particulado capturado nos filtros de processo dos Fornos Maerz. Esse material é direcionado para um silo, e sua geração é de aproximadamente 0,71 t/h de material pré-calcinado. O particulado é ilustrado na Figura 4.



Figura 4. Amostra de pré-cal (Lhoist do Brasil - Unidade de Vitória)

O objetivo desse estudo é avaliar a viabilidade técnica e econômica da utilização de pré-cal em substituição de parte da mistura dessulfurante atualmente utilizada nos KR's da ArcelorMittal Tubarão – AMT. Esse particulado é utilizado como subproduto no processo de sinterização. A intenção é agregar valor ao processo e utilizá-la como produto no processo de dessulfuração em panela nas estações Kambara Reactor da ArcelorMittal Tubarão.

2 DESENVOLVIMENTO

A pré-cal (calcário calcítico) recolhido pelo sistema de despoeiramento dos fornos Maerz possui a composição química de acordo com a Tabela 1 mostrada abaixo.

Tabela 1. Composição química da do calcário calcítico

Composição	CO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	S	CaO	Fe ₂ O ₃
%	41,14	0,28	0,18	2,26	0,051	0,21	52,58	0,41

A especificação granulométrica é apresentada na Tabela 2, ilustradas a seguir.

Tabela 2. Granulometria do calcário

≥ 2mm	2,05%
<2mm e ≥ 1mm	38,90%
< 1mm	59,05%

Na AMT, é utilizado o conceito da efetiva capacidade da mistura dessulfurante retirar o Enxofre do gusa (RM). Isso é determinado pela quantidade de Cálcio (Ca) que formou o produto da reação CaS, conforme equação (2).

Essa capacidade é descrita na equação 4:

$$RM = \frac{(S_f - S_i) \times PG}{PM \times \%CaO \times \%Cal} \times F \quad (4)$$

Onde:

S_f é o S final [pontos] exemplo: S=0,045%; escreve-se 45;

S_i é o enxofre inicial [pontos];

PG é o peso de gusa líquido;

PM é o peso de material dessulfurante (Kg);

% CaO é o percentual de CaO na cal calcítica;

% Cal é o percentual de Cal na total de mistura dessulfurante;

F é um fator correção de unidade para obtenção do resultado em % de RM.

Dessa forma, utilizando o subproduto não calcinado do processo da Lhoist, o teste consistiu em substituir na mesma proporção de peso cal calcítica pela pré-cal.

Desta forma, os materiais utilizados no processo de dessulfuração serão descritos da seguinte maneira nos resultados mostrados abaixo:

X = Cal Calcítica

Y = Sodalita + borra de alumínio

Z = Pré-cal

O teste foi realizado nas mesmas condições operacionais de períodos anteriores em que a pré-cal não foi utilizada. Foram testadas seis misturas com diferentes proporções, sendo analisados a capacidade de manutenção do processo de dessulfuração, a perda térmica do gusa líquido e o impacto financeiro de cada proporção utilizada.

O resultado da viabilidade financeira é descrito na Figura 5, onde deve-se considerar com sendo X1+Y1 a proporção de mistura dessulfurante utilizada anteriormente ao teste.

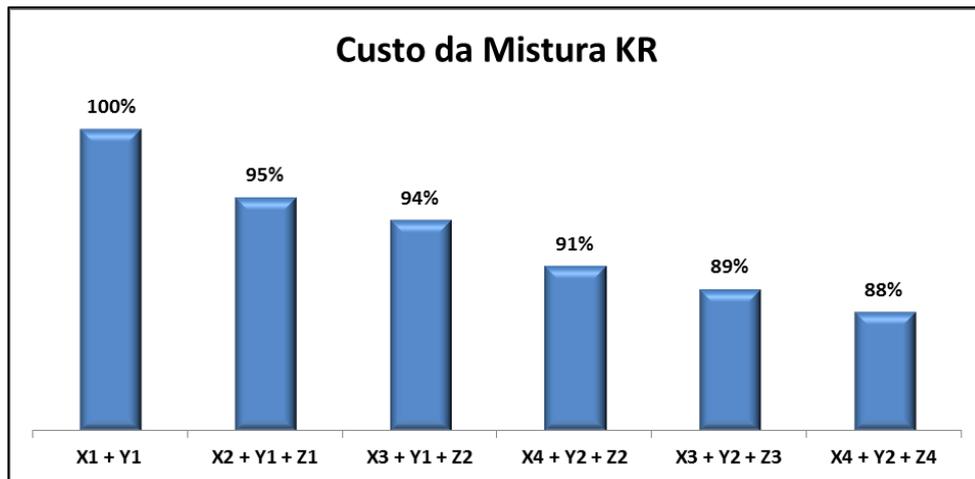


Figura 5. Evolução do custo da mistura dessulfurante utilizada nos KR's da AMT em relação ao mix de mistura inicial utilizando diferentes proporções de pré-cal

É importante deixar claro que deve ser muito bem avaliada a perda térmica do gusa líquido, visto que a pré-cal será calcinada durante o tratamento da corrida no KR, provocando maior abaixamento da temperatura deste.

O resultado da avaliação da perda térmica na AMT com a utilização da pré-cal é descrita na Figura 6, onde é possível observar que a perda térmica do sistema sofreu pouca ou quase nenhuma alteração nos primeiros meses de teste.

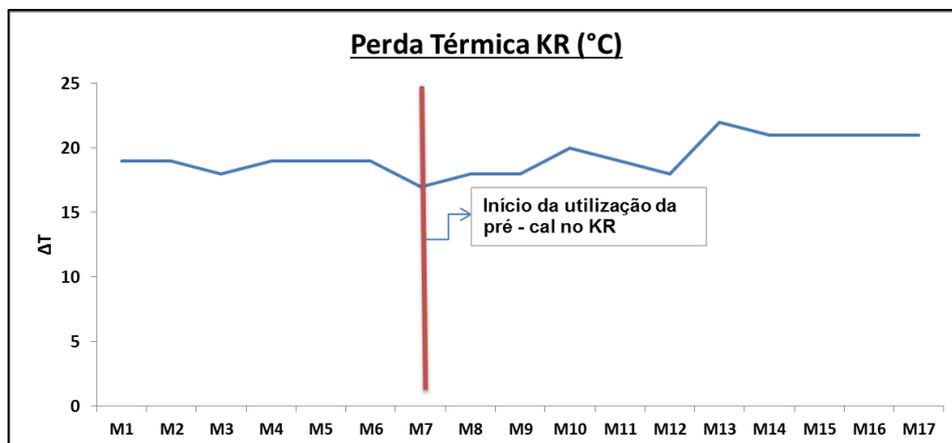


Figura 6. Comparação da perda térmica no processo de dessulfuração em KR na AMT

Outro índice observado para a viabilidade da utilização da pré-cal foi o índice de dessulfuração das corridas. Na Figura 7 é mostrado o Delta entre o enxofre inicial e o enxofre final, após processo de dessulfuração das corridas produzidas na AMT. Neste gráfico é possível perceber que o poder de dessulfuração se manteve e até melhorou em determinados períodos, mesmo reduzindo a massa de CaO reativo total adicionado, visto que a pré-cal foi adicionada substituindo uma mesma quantidade em peso de cal calcítica.

A estequiometria da reação estabelece que 1Kg de calcário (CaCO_3) origina cerca de 560 g de cal (CaO) e cerca de 440 g de dióxido de carbono (CO_2). Todo esse gás gerado favorece a agitação do sistema e a dessulfuração.

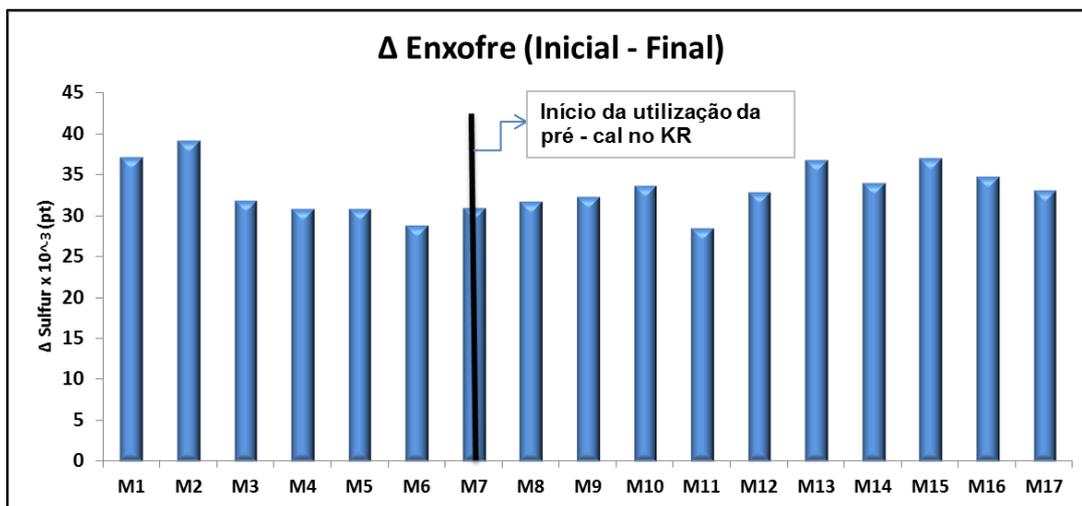


Figura 7. Evolução do Δ de enxofre nas corridas produzidas na AMT durante teste

A Figura 8 traz um comparativo do consumo de CaO antes e após o início do consumo da pré-cal. Nesse gráfico pode-se concluir que outro benefício desses novos mix de mistura dessulfurante utilizando a pré-cal é a redução da geração de escória de KR, que é uma enorme vantagem ambiental para o processo da ArcelorMittal Tubarão.

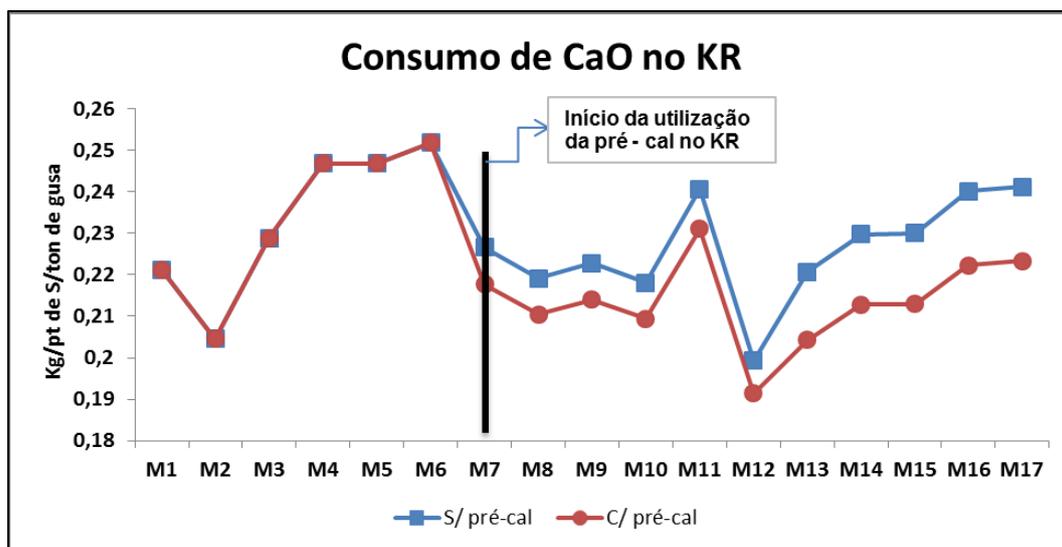


Figura 8. Evolução do consumo de CaO na AMT no processo de dessulfuração em KR. Curva vermelha: consumo real com a adição de pré-cal; Curva azul: consumo teórico se não houve o consumo da pré-cal

Outro item avaliado foi a perda de produtividade durante o processo de agitação dependendo do % de enxofre inicial do gusa líquido. Na Figura 9, mostra que os tempos de tratamento são praticamente os mesmos, sendo o da pré-cal um pouco maior, mas sem impacto no tempo total de tratamento.

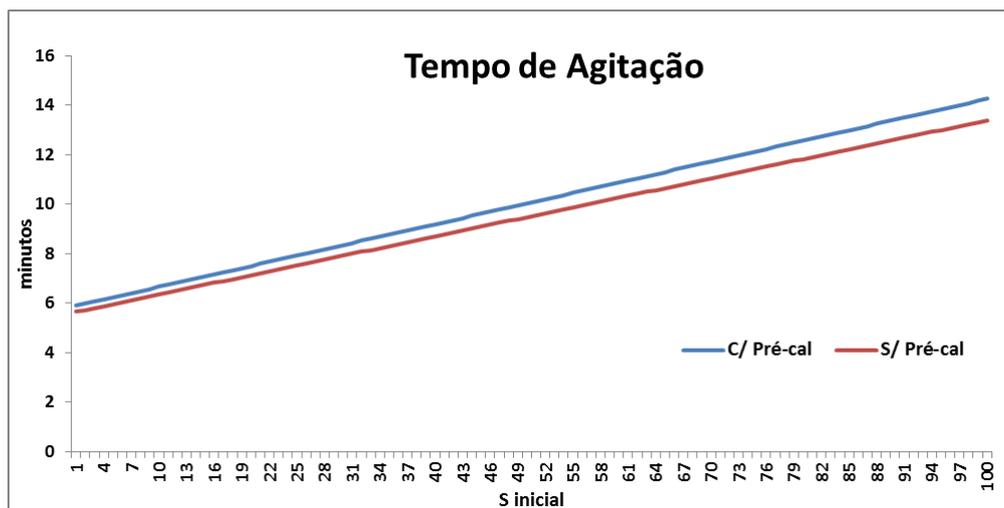


Figura 9. Comparação entre os tempos de agitação com e sem utilização da pré-cal para as diversas faixas de S inicial do gusa líquido.

3 CONCLUSÃO

A utilização da pré-cal foi extremamente viável ao processo de dessulfuração da ArcelorMittal Tubarão, chegando a gerar economia de 12% no custo da tonelada de mistura dessulfurante de KR.

Com a utilização desse material o índice de retratamentos no KR não sofreu alteração após o início da utilização do novo mix de mistura dessulfurante de KR com a inclusão da pré-cal.

Não houve impacto na qualidade do gusa carregado nos Convertedores LD em função da utilização da nova mistura.

No foi observado impacto no balanço térmico dos Convertedores LD em função de aumento de perda térmica pela adição da pré-cal.

O tempo de agitação não teve impacto significativo.

REFERÊNCIAS

- 1 FINARDI, J., Revisão dos Processos e dos Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 19.
- 2 KIRMSE, O. J. Estudo do comportamento metalúrgico do reator kambara através de modelagem física. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado – Redemat) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006
- 3 MANSUR, F.M. – Relatório de pesquisa de Iniciação Científica, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto, 2008, p. 4-14.
- 4 SESHADRI, V, Silva, C.A., Silva, I.A., Leão, V.A., Moreira, D. B & Kirmse, O. J. Assessment of Metallurgical Performance of Kambara Reactor (KR) Through Physical Modeling. Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals And Materials. Vol. 7 – Industrial Practice. 2006, p 207-221.
- 5 SILVA, A.C. & SILVA, I. A., Estudo Comparativo do Pré-Tratamento do Gusa Líquido em Reatores Diversos: Carro Torpedo vs Reator Kambara, Projeto de Pesquisa Apresentado à FAPEMIG, 2002.
- 6 TAKANO, C., Termodinâmica de Cinética no Processo de Dessulfuração de Ferro e Aço, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 1-18.