



AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE AGENTES DESSULFURANTES À BASE DE CARBURETO DE CÁLCIO CONTENDO SODALITA EM SUBSTITUIÇÃO A FLUORITA¹

Marcos Antônio da Silva²
Luiz Fernando Andrade de Castro³

Resumo

O enxofre é considerado um elemento indesejável no aço por ser prejudicial à ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão, sendo sua presença benéfica somente à usinabilidade. Muitos materiais têm sido usados no processo de dessulfuração, com destaque para a cal (óxido de cálcio) e carbureto (carbureto de cálcio). Um dos componentes utilizados nos dessulfurantes é o fluoreto de cálcio (fluorita) cujo papel é de fluidizante da escória formada na dessulfuração. A fluorita é utilizada ainda com algum receio tendo em vista a agressão que pode causar no revestimento refratário. Uma alternativa à utilização de fluorita, em alguns casos, é a sodalita nefelínica, um silicato de álcalis que possui óxido de alumínio em sua constituição. Este trabalho visa contribuir com mais informações referentes à utilização da sodalita nefelínica em agentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio em panela e em carro torpedo mostrando as vantagens e desvantagens da utilização deste recurso como opção a fluorita.

Palavras-chave: Sodalita; Agente dessulfurante; Fluorita.

EVALUATION OF THE TECHNICAL FEASIBILITY OF USING DESULFURIZING AGENT BASED CALCIUM CARBIDE CONTAINING SODALITE REPLACING FLUORITE

Abstract

The sulfur is considered an undesirable element in steel. Its presence can reduce the ductility, toughness, formability, weldability and cause the corrosion resistance. Its presence is beneficial only to machinability. Many materials have been used in the desulfurization process, especially the lime (calcium oxide) and carbide (calcium carbide). One of the components used in desulfurizing agents is calcium fluoride (fluorite) which function is fluidizing the slag formed in the desulphurization. The fluorite is still used with some restrictions considering that its use may cause the refractory lining wear. An alternative to the use of fluorite, in some cases it is the sodalite nepheline, alkali silicate that has aluminium oxide in its constitution. This paper aims to contribute to more information concerning the use of sodalite in desulfurizing agents based calcium carbide in ladle and torpedo car, showing the advantages and disadvantages of using this resource as an option to fluorite.

Key words: Sodalite; Desulfurizing agent; Fluorite.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Mestrando em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Químico, Gerente Industrial, Tecnosulfur S/A.

³ Prof. Dr. da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.



1 INTRODUÇÃO

Muitos materiais têm sido usados no processo de dessulfuração, com destaque para a cal (óxido de cálcio) e carbureto (carbureto de cálcio). O magnésio também é utilizado em dessulfuração, mas sua ação é de desoxidação permitindo uma maior eficiência de dessulfuração pela cal ou carbureto.⁽¹⁾

Na dessulfuração em carros torpedo também são utilizados diferentes agentes dessulfurantes sendo que os melhores resultados são obtidos com carbureto de cálcio.

A fluorita é um componente comum nos agentes dessulfurantes, cuja característica principal é sua ação fundente, isto é, diminuição do ponto de fusão da escória com consequente aumento de fluidez desta fase. Em certos processos de refino por escória, como a dessulfuração (deS) e a desfosforação (deP), a presença de uma escória líquida determina, por razões cinéticas, se uma dada operação é ou não viável economicamente. Por outro lado, embora propicie boas condições de refino, a adição de fluorita tem um custo embutido, tanto no que diz respeito ao ataque aos refratários comuns na siderurgia quanto ao próprio preço de material.

Além da restrição de utilização em relação ao refratário, o flúor disponível na escória pode ser um problema para o meio ambiente. A escassez de fluorita de melhor qualidade no mercado brasileiro também é um fator relevante. Atualmente é difícil encontrar fluorita no Brasil com teores acima de 80% de CaF_2 . Além disso, estes minerais contêm grande quantidade de residuais, com enxofre acima de 0,3%. Várias empresas no Brasil importam fluorita, por exemplo do México, com maior grau de pureza e um teor de enxofre abaixo de 0,1%.

Uma alternativa à utilização de fluorita, em alguns casos, é a sodalita nefelínica.^(2,3) A nefelina é, essencialmente, um sílico-aluminato enriquecido em álcalis (Na_2O e K_2O), cuja composição típica tem SiO_2 (47% a 52%), Al_2O_3 (23% a 24%), Fe_2O_3 (2% a 3,5%), CaO (1,3% a 1,6%), MgO (0,4% a 0,7%), Na_2O (11,5% a 13%), K_2O (4,5% a 6,5%), TiO_2 (0,2% a 0,3%).

Quando adicionados a soluções de óxidos, os álcalis reproduzem algumas das características da fluorita: em geral, abaixam o ponto de fusão da escória (e consequentemente aumenta a sua fluidez), assim como podem promover um maior ataque ao refratário (em um mecanismo semelhante ao rebaixamento do ponto de fusão da escória). Este ataque pode ser agravado pela volatilização dos álcalis durante o processo (devido a alta pressão de vapor desses elementos), que se acumulam nas paredes e abóbadas dos reatores. No entanto, estes álcalis têm ainda uma característica que os diferem da fluorita: devido a seu extremo caráter básico, são excelentes fixadores de fósforo e de enxofre nas escórias.⁽²⁾

A sodalita pode ser utilizada em duas etapas do processo de fabricação de aço, o refino primário, convertedor, e no secundário, metalurgia de panela. No convertedor, algumas empresas já fizeram a substituição na proporção de um para um e não houve nenhuma alteração dos resultados nas reações de refino, principalmente a desfosforação, principal objetivo da escória neste processo. Na metalurgia de panela, também substituída na mesma proporção, não houve alteração dos resultados de dessulfuração.⁽²⁾ Cabe ressaltar um fator positivo na utilização de sodalita em relação a fluorita. O teor de sílica presente na sodalita impede a utilização em excesso, pois este teor elevado altera as propriedades da escória, prejudicando as reações de refino. A fluorita, quando utilizada em excesso, não altera as propriedades das escórias, no tocante às reações de refino, porém eleva



em demasiado o desgaste refratário, ou seja, o excesso de fluorita pode trazer um efeito cinético positivo com prejuízo para os custos de refratários das aciarias.

O objetivo do presente trabalho é a avaliação da substituição da fluorita por sodalita nefelínica em agentes dessulfurantes típicos utilizados na siderurgia.

Avaliar a dessulfuração em panela e carros torpedos comparando diferentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio, cuja composição tem a sodalita nefelínica em substituição à fluorita (fluoreto de cálcio).

Definir quais são as melhores opções de agentes dessulfurantes para obtenção do melhor custo benefício e principalmente resolver os problemas oriundos da utilização de fluorita.

O principal indicador de comparação que será avaliado é o fator K, que mede a eficiência da dessulfuração. Analisando os aspectos cinéticos do processo, espera-se que ele ocorra segundo uma Equação cinética de 1ª ordem.

$$- \frac{dS}{dt} = k (S - S_{\text{equilíbrio}}) \quad \text{Equação 1}$$

$$- \frac{dS}{(S - S_{\text{equilíbrio}})} = k \cdot dt$$

Integrando-se a equação 1:

$$\ln \left(\frac{S - S_{\text{equilíbrio}}}{S_0 - S_{\text{equilíbrio}}} \right) = -k \cdot t$$

Para $S_{\text{equilíbrio}}$ muito pequeno:

$$\ln \left(\frac{S}{S_0} \right) = -k \cdot t$$

$$S = S_0 e^{-kt} \quad \text{Equação 2}$$

Sabendo que:

- S = teor de enxofre no tempo “t”;
- S_0 = teor de enxofre no tempo “zero” (início do tratamento);
- k = coeficiente de transferência de massa global do processo de dessulfuração; e
- t = tempo de tratamento de dessulfuração.

A Equação 2 será usada para determinação do coeficiente de transferência de massa global para o processo de dessulfuração de gusa/aço com injeção de agente dessulfurante com fluorita e com sodalita nefelínica. Quanto maior o valor desse coeficiente, maior será a taxa de dessulfuração e conseqüentemente, menor o tempo de tratamento.

Em suma, o agente dessulfurante, quando utilizado sodalita no lugar da fluorita, deve apresentar um coeficiente igual ao coeficiente obtido quando se utiliza fluorita no agente dessulfurante. É necessário, entretanto, comprovar se isso ocorre e se não há nenhum outro efeito indesejável no processo. Se a eficiência de dessulfuração for a mesma com os dois agentes dessulfurantes, isso implicará em ganhos econômicos para o processo. Como em alguns processos existe o problema ambiental com flúor, até mesmo uma eficiência menor da dessulfuração pode ser vantajosa.



Este estudo se aplica a alguns casos específicos de utilização, de forma que as necessidades de dessulfuração e as premissas do processo são decisivas na obtenção dos resultados.

1.1 Agentes Dessulfurantes

Vários insumos são utilizados para dessulfuração do gusa, dentre eles:

- magnésio metálico;
- carbureto de cálcio;
- cal calcítica;
- cal calcítica/fluorita; e
- misturas dessulfurantes.

Estes insumos são injetados no seio do banho metálico em carros torpedos ou painelas. Em carros torpedos são adicionados através de lanças de injeção. Em painelas através de lanças de injeção ou impeler (processo KR). Através de lanças de injeção os insumos podem ser adicionados por mono injeção ou co- injeção

1.2 Painelas Abertas e Carros-Torpedo – Uma Comparação

A decisão pela dessulfuração no carro-torpedo ou na painela de transvasamento deve ser sempre repensada em toda siderúrgica, apoiando-se na logística e nos objetivos metalúrgicos. Desde a disponibilidade da técnica de co-injeção, dá-se preferência à dessulfuração na painela de transvasamento. Essas instalações estão geralmente equipadas com uma cobertura de coleta e gás, mas raramente com uma tampa bem encaixada. A entrada da atmosfera ambiente no ferro gusa não fica completamente impedida.

A dessulfuração pode ser feita em painela, carro torpedo ou num processo chamado KR. Pode ser feito em mono injeção ou co- injeção.

1.3 Dessulfuração em Carro Torpedo

Normalmente se utilizam em carro torpedo agentes dessulfurantes de baixo custo, o tempo de tratamento é considerado alto, as perdas térmicas são grandes e ocorrem problemas de formação de cascão e reversão de enxofre da escória para o metal. É muito utilizado para dessulfuração em carro torpedo agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio, o que proporciona um tempo menor de tratamento em relação às misturas a base de cal.

1.4 Dessulfuração Painela

Na dessulfuração em painelas se utilizam agentes dessulfurantes de custo mais elevado, o tempo de tratamento é menor em virtude desses agentes utilizados, a perda de temperatura é menor, as condições de agitação são mais favoráveis que em carro torpedo e consegue-se uma redução acentuada do enxofre no tratamento.

1.5 Dessulfuração Painela com Processo KR

Na dessulfuração com o KR se utilizam agentes dessulfurantes de custo baixo, inclusive com reaproveitamento de materiais da usina, as condições de agitação são excelentes, porém a perda de temperatura é alta e o tempo de tratamento também.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Procedimento Experimental

Serão apresentados os materiais, a metodologia dos experimentos e ensaios que foram utilizados bem como as técnicas de caracterização necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

2.2 Equipamentos Utilizados

2.2.1 Carro torpeda

Carro torpeda de 300 toneladas revestido com tijolos refratários dolomíticos para receber o ferro gusa vazado do alto forno e realização do tratamento na estação de dessulfuração.

2.2.2 Estação de dessulfuração

A estação de dessulfuração é composta por silo de armazenagem de agente dessulfurante, sistema de descarga de carretas de agente dessulfurante, vaso de injeção de agente dessulfurante, carro de lança refratária com conjuntos de lança refratária para fazer a injeção do dessulfurante, além do fosso para estacionamento do carro torpeda.

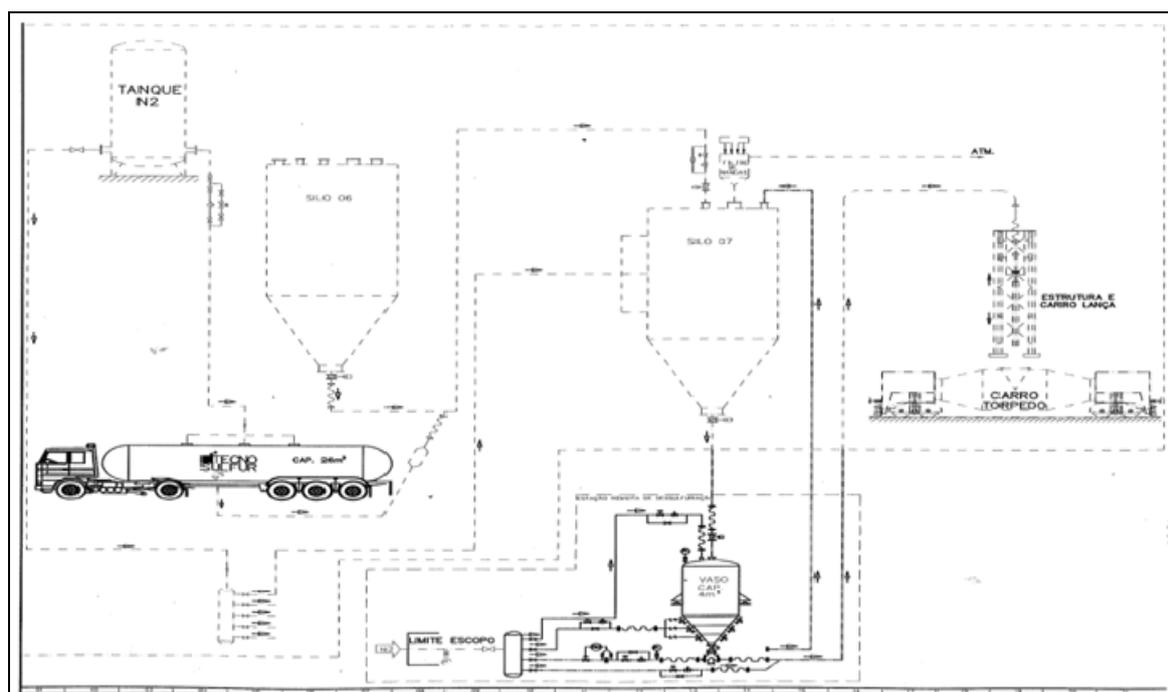


Figura 1. Fluxograma de estação de dessulfuração de ferro gusa em carro torpeda.

2.3 Materiais Utilizados

2.3.1 Agentes dessulfurantes

Agentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio finamente moídos (<150 mesh).

Composição básica:



- Composto A:
 - Carbureto de cálcio;
 - óxido de cálcio;
 - carbonato de cálcio;
 - fluoreto de cálcio; e
 - alumínio metálico.
- Composto B
 - Carbureto de cálcio;
 - óxido de cálcio;
 - carbonato de cálcio;
 - sodalita nefelínica; e
 - alumínio metálico.

No composto B, o percentual de sodalita nefelínica é o mesmo que o percentual de fluoreto de cálcio no composto A.

2.3.2 Ferro-gusa

O ferro-gusa tratado neste experimento tem na sua composição S inicial acima de 0,020% e S final normalmente abaixo de 0,008%.

2.4 Descrição do Experimento

Os trabalhos de acompanhamento deste experimento foram realizados de maio a setembro de 2011 em uma usina siderúrgica integrada. Nos meses de maio e junho temos os resultados dos tratamentos com o dessulfurante A (com fluorita). Nos meses de julho a setembro temos os resultados dos tratamentos com o dessulfurante B (com sodalita).

Neste período foram utilizados cerca de 200 toneladas de dessulfurante com fluorita na composição (maio a junho) e cerca de 270 toneladas de dessulfurante com sodalita na composição (julho a setembro). Foram tratados cerca de 38.000 toneladas de ferro-gusa com dessulfurante com fluorita na composição (maio a junho) e cerca de 53.000 toneladas de ferro gusa com dessulfurante com sodalita na composição.

O processo de dessulfuração se deu da seguinte forma: O Agente Dessulfurante produzido na Tecnosulfur finamente moído foi carregado em carretas silo e descarregado no cliente por sistema pneumático com nitrogênio. Com o dessulfurante abastecido no silo, faz-se o carregamento do vaso pneumático para injeção.

O carro torpedo com cerca de 300 toneladas de ferro gusa é recebido na estação de dessulfuração. Através do sistema supervisor é calculado a quantidade de agente dessulfurante a ser injetado a partir dos seguintes dados:

- quantidade de metal a ser tratado;
- enxofre inicial; e
- enxofre final visado.

Dessa forma é injetado o dessulfurante numa vazão constante. A vazão utilizada para taxa de injeção foi em torno de 60 Kg/min. O tempo de dessulfuração também pode ser calculado. No caso do experimento os tempos variavam em torno de 30 min.

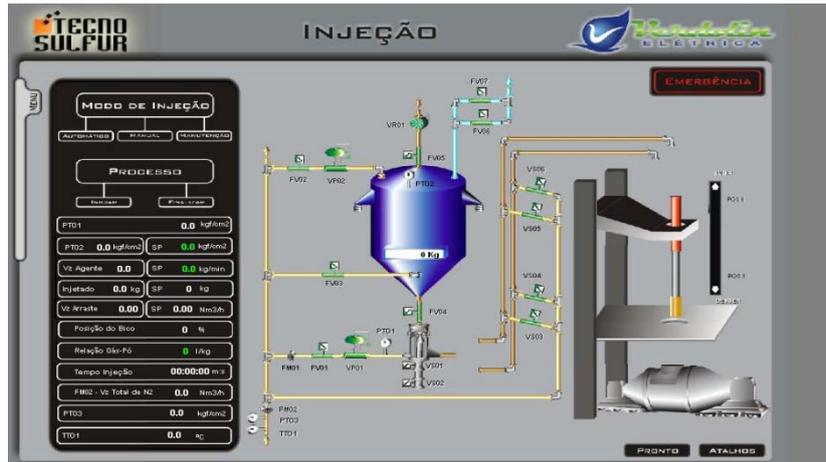


Figura 2. Supervisório da estação de dessulfuração.

As análises de enxofre foram feitas no aparelho Leco IR 232. A amostragem do enxofre inicial é feita no vazamento do alto forno. No recebimento do carro torpedo na estação de dessulfuração é confirmada esta análise de enxofre inicial. A amostragem para análise do enxofre final é feita após o tratamento de dessulfuração. Quando o carro torpedo descarrega na panela, normalmente ocorre uma pequena reversão de enxofre, ou seja, o teor de enxofre é um pouco maior que o enxofre ao final do tratamento de dessulfuração. Isso ocorre por causa da escória, cascão e até mesmo por causa da maior homogeneização do gusa na panela.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão demonstrados a seguir os principais resultados obtidos no período do experimento (maio/2011 a setembro/2011). O Agente dessulfurante com fluorita já era utilizado na rotina, porém foram considerados os resultados a partir de maio porque os parâmetros de injeção foram os mesmos a partir deste mês, com sistema de bico injetor e taxa média com menor variação (próximo de 60 Kg/minuto). Comparação entre o fator K com dessulfurante com fluorita e sodalita:

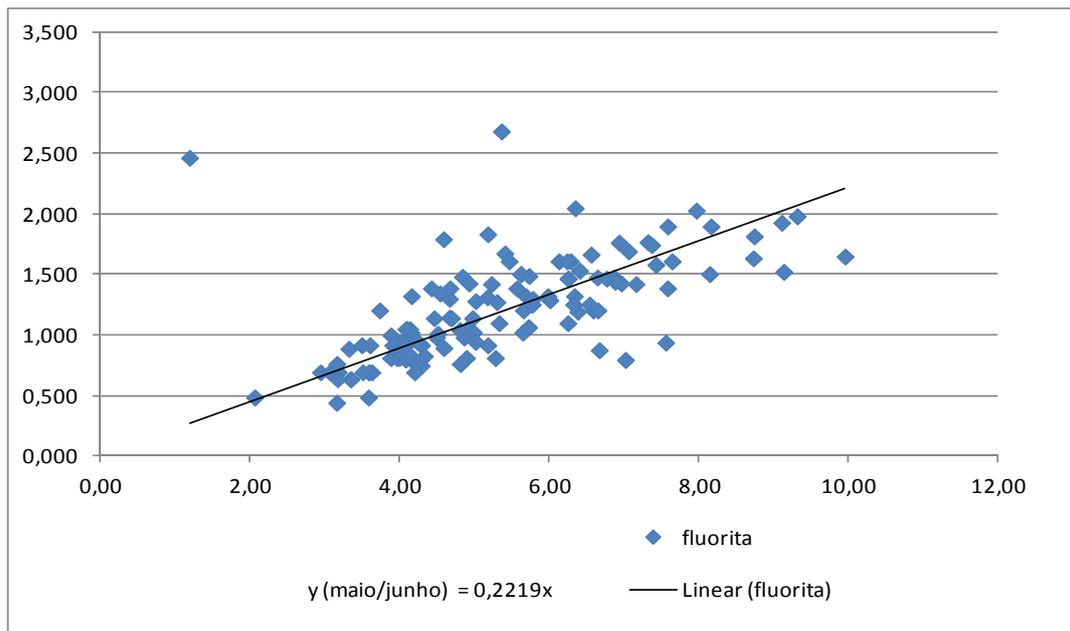


Figura 3. Fator K obtido através da função $\ln(Si/Sf)/\text{consumo específico}$ com dessulfurante com fluorita nos meses de maio e junho.⁽⁴⁾

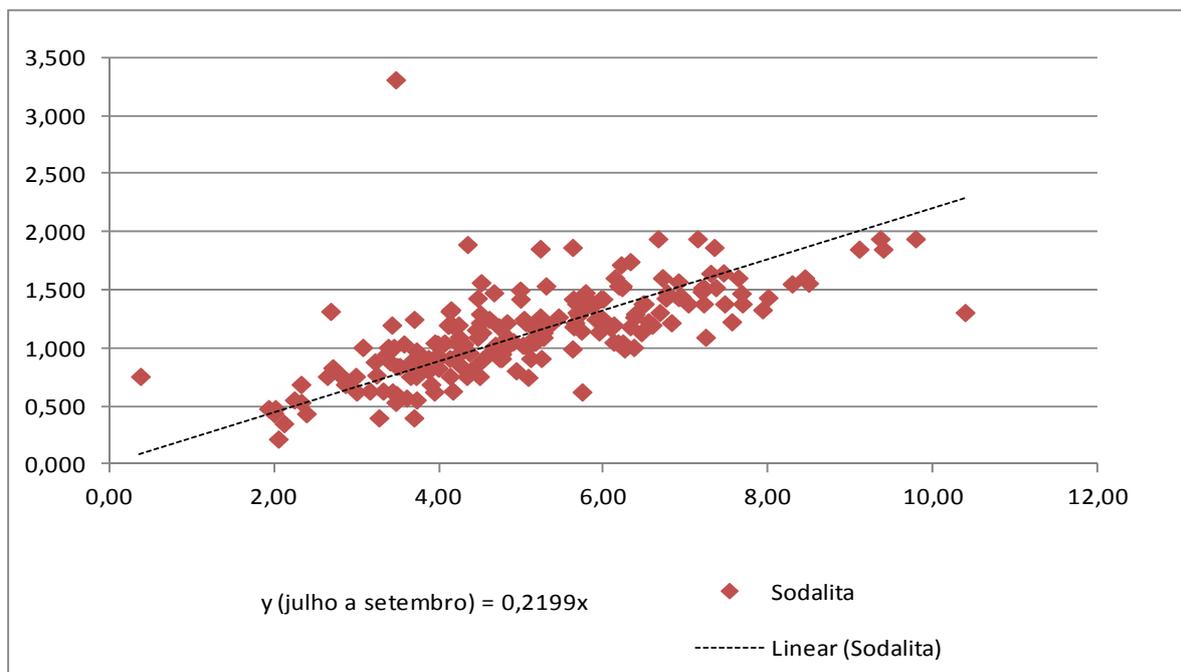


Figura 4. Fator K obtido através da função $\text{Ln}(\text{Si}/\text{Sf})/\text{consumo específico com dessulfurante com sodalita}$ nos meses de julho a setembro.⁽⁴⁾

Não foi observado durante o experimento nenhuma diferença entre as perdas metálicas e o desgaste refratário, comparando o período entre a utilização do dessulfurante com fluorita e o período com utilização do dessulfurante com sodalita. Todos os parâmetros utilizados para comparação foram mantidos constantes e não houve discrepância em parâmetros como altura de lança, tempo de tratamento, taxa de injeção. Nos períodos de teste também não foram observados condições muito diferentes em termos de exigência do agente dessulfurante, ou seja, temperatura de gusa, enxofres iniciais e finais também se mantiveram num nível de variação confortável.

O valor de R quadrado no gráfico, tanto para fluorita, quanto para sodalita, apresentou-se muito baixo, mas aceitável para dados industriais. Isso se deve ao fato das variações e incertezas em algumas das medições, como por exemplo, peso do ferro-gusa. Reação com cascão formado no carro torpedo também é inerente ao processo. Além disso, nenhum dado foi excluído a partir de junho. Em maio, foram selecionados os dados com a taxa de injeção estável próximo de 60 Kg/min no momento em que o equipamento de injeção era ajustado.

Na análise química do agente dessulfurante com fluorita em sua composição o item CaF_2 é item de controle. No caso do agente dessulfurante com fluorita em sua composição foi controlado o item Na_2O .

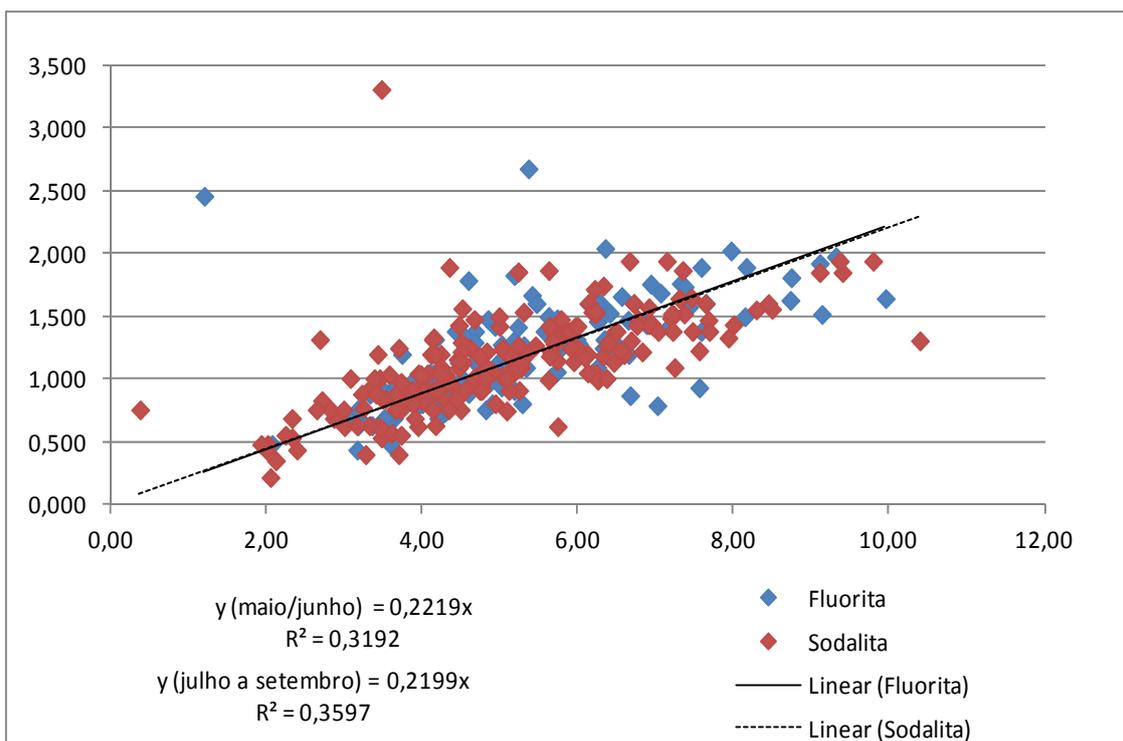


Figura 5. Comparativo do K obtido através do gráfico Ln(Si/Sf)/consumo específico de agente (fluorita e sodalita).⁽⁴⁾

4 CONCLUSÕES

Não percebeu-se nenhuma diferença entre processo de produção do agente dessulfurante com fluorita em sua composição e o agente dessulfurante com sodalita em sua composição, principalmente pelo fato do pequeno percentual utilizado destes componentes.

A avaliação do fator K através do gráfico Ln(Si/Sf)/consumo específico de agente mostrou uma variação próxima de 1% à maior para o K obtido com dessulfurante com fluorita em sua composição. Podemos afirmar que não houve diferença significativa de eficiência entre o agente dessulfurante com fluorita em sua composição e agente dessulfurante com sodalita em sua composição.

Substituindo a fluorita por sodalita no agente dessulfurante, foi obtida uma vantagem econômica devido à diferença de preço entre os dois materiais, sem perda da qualidade do produto em nenhum aspecto observado durante o experimento. Além disso, a escória do tratamento está livre de flúor, o que se trata de uma vantagem no aspecto ambiental.

A maior disponibilidade de sodalita também se mostrou uma vantagem para fornecimento em longo prazo.

REFERÊNCIAS

- 1 VIANA, J.F.;ALVES,H.A.;ARAÚJO,T.C.S.; Avaliação do potencial de uso de agente dessulfurante à base de carbureto de cálcio em co-injeção com magnésio metálico na Usiminas. 41º SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ACIARIA, ABM, Resende -RJ, maio de 2010.
- 2 Volkmann, A. Utilização da sodalita-nefelínica em substituição a fluorita na aciaria da Usiminas. 33º SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, ABM, Santos-SP, maio de 2002.



- 3 IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas – Relatório Técnico no 36.003/97 – Avaliação do desempenho de nefelina em substituição a fluorita em escórias de siderurgia.
- 4 CASTRO, LUIZ FERNANDO ANDRADE DE; SAMPAIO, RONALDO SANTOS; TAVARES, ROBERTO PARREIRAS. Termodinâmica metalúrgica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1985. 247 p.