



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE AGENTE DESSULFURANTE À BASE DE CARBURETO DE CÁLCIO EM CO-INJEÇÃO COM MAGNÉSIO METÁLICO NA USIMINAS¹

Amilton Carlos Pinheiro Cardoso Filho²
Túlio Carvalho da Silva Araújo³
Hélio Alexandre Alves⁴
José Flávio Viana⁵

Resumo

O processo de dessulfuração de gusa na Usiminas, Usina de Ipatinga, consiste na injeção de cal micropulverizada e magnésio metálico no seio do banho. O processo fornece resultados substanciais, todavia, alinhado à política de melhoria contínua, novos desenvolvimentos vêm sendo realizados com o objetivo de reduzir custos e maximizar a eficiência do processo de dessulfuração. Nesse trabalho foi avaliada a utilização de um agente dessulfurante à base de carbureto, com e sem a co-injeção de magnésio metálico, e definido a melhor forma de se utilizar esse agente, ou seja, aquela que apresenta maior eficiência e menor custo. À medida que a proporção co-injetada de magnésio aumentou tanto o tempo de dessulfuração quanto o custo do tratamento foram reduzidos consideravelmente.

Palavras-chave: Dessulfuração de gusa; Carbureto de cálcio; Magnésio.

EVALUATION OF THE USE OF SULPHURIZING AGENT BASED ON CALCIUM CARBIDE IN CO-INJECTION WITH MAGNESIUM IN USIMINAS

Abstract

The hot metal desulfurization process at Usiminas Steel Plant in Ipatinga consists in the micro pulverized lime and magnesium injection within the bath. The process provides substantial results, however, aligned to new requirements of continuous improvement, new developments are being evaluated in order to reduce costs and to maximize the desulfurization process efficiency. In this study it was evaluated the sulphurizing agent based on calcium carbide use with and without co-injection of magnesium, and also it was defined the best way of using this agent, that means, the process with higher efficiency and lower cost. As the co-injected magnesium proportion increased both the time and desulfurization treatment costs were reduced considerably.

Key words: Hot metal desulphurisation, Calcium carbide, Magnesium.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

² Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG; amilton.cardoso@usiminas.com.

³ Membro da ABM; Engenheiro de Materiais; Gerência de Convertedores da Usina I; Usiminas; Ipatinga, MG; tulio.araujo@usiminas.com.

⁴ Membro da ABM; Técnico Metalúrgico; Gerência de Infraestrutura do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG; helio.alves@usiminas.com.

⁵ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc.; Gerente de Processos, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG; jose.flavio@tecnosulfur.com.br.



1 INTRODUÇÃO

O processo de dessulfuração de gusa em panelas na Usiminas, Usina de Ipatinga, consiste na injeção de um material dessulfurante constituído de cal micropulverizada e magnésio metálico no seio do banho. A injeção é realizada através de uma lança refratária rotativa,⁽¹⁾ imersa no banho e com a utilização do nitrogênio como gás de arraste. O processo fornece resultados substanciais, todavia, alinhado à política de melhoria contínua, novos desenvolvimentos vêm sendo testados com o objetivo de reduzir custos e maximizar a eficiência do processo de dessulfuração.

Uma alternativa à injeção de cal/magnésio, que está sendo difundida em algumas Usinas,^(2,3) consiste na utilização de CaC_2 (carbureto de cálcio ou carbetto de cálcio), puro ou em conjunto com o magnésio, como agente dessulfurante.

Nos referidos estudos foram realizados experimentos em carros torpedos e em panelas, utilizando uma mistura à base de carbureto, contendo ou não magnésio. Em ambas as referências, os resultados técnicos foram satisfatórios, mostrando que a mistura apresenta um significativo potencial técnico de utilização. Entretanto, os resultados econômicos requerem uma otimização. Adicionalmente, é importante ressaltar que, em todas as referências encontradas, o percentual de magnésio utilizado na mistura foi mantido fixo, ou seja, não foi avaliado o efeito da variação do percentual deste insumo na eficiência e também no custo do processo.

Diante disto, estudos vêm sendo direcionados com o intuito de avaliar o potencial de uso de um agente dessulfurante à base de carbureto de cálcio, por meio de análises comparativas entre os processos cal/magnésio e agente dessulfurante/magnésio e, dessa forma, identificar aquele que fornece menor custo e melhor eficiência. Contudo, para a realização de tal análise comparativa fez-se necessário determinar qual a melhor forma de se utilizar o agente dessulfurante à base de carbureto, ou seja, com ou sem a co-injeção de magnésio, bem como sua proporção ideal. Portanto, nesse trabalho será apresentada a melhor forma de se utilizar o agente dessulfurante à base de carbureto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O mecanismo das reações que ocorrem no processo de dessulfuração de gusa, quando se utiliza o carbureto de cálcio e magnésio, foi pouco estudado e a escassez de informações na literatura mundial a esse respeito é grande. Para contornar esse problema, inicialmente, supôs-se que esse mecanismo ocorre de maneira análoga ao processo cal/magnésio e a partir dos resultados obtidos nos experimentos buscou-se comprovar essa suposição.

De acordo com Costa *et al.*,⁽⁴⁾ o processo de dessulfuração utilizando cal/magnésio se dá a partir da formação do equilíbrio entre CaO , cálcio e oxigênio dissolvidos. A reação de dissociação do CaO é favorecida quando as partículas de cal estão na interface gusa líquido/bolha de magnésio, que se forma devido à temperatura do banho de gusa. Ao dissociar-se, o CaO libera o Ca que reage com o enxofre presente no gusa e, o oxigênio liberado é consumido pelo próprio magnésio.

Analogamente, o CaC_2 é injetado juntamente com o magnésio. Espera-se então que, da mesma forma que o CaO , ele se dissocie liberando o Ca e carbono. O Ca reagirá com o enxofre (formando CaS) e o carbono com o magnésio (formando Mg_2C_3).

Analisando os aspectos cinéticos do processo, espera-se que ele ocorra segundo uma equação cinética de 1ª ordem (equação 1).



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

Integrando-se a equação 1 e usando artifícios matemáticos, é possível chegar à seguinte equação.

$$S = S_0 e^{-k t} \quad (2)$$

Sabendo que:

S = teor de enxofre no tempo “t”

S₀ = teor de enxofre no tempo “zero” (início do tratamento)

k = coeficiente de transferência de massa global do processo de dessulfuração

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 com injeção de carbureto. Quanto maior o valor desse coeficiente, maior será a taxa de dessulfuração e, conseqüentemente, menor o tempo de tratamento.

Em suma, o carbureto, quando co-injetado com magnésio, deve apresentar um coeficiente maior do que o coeficiente obtido quando se utiliza o carbureto puro. É necessário, entretanto, comprovar se esse aumento na taxa de dessulfuração implicará em redução significativa do tempo de tratamento e, além disso, se essa redução do tempo, somada ao consumo de agente dessulfurante, resulta em ganhos econômicos para o processo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em três etapas distintas, com variação da proporção de magnésio utilizada, conforme abaixo:

- 1ª etapa: injeção apenas do agente dessulfurante, sem co-injeção com magnésio.
- 2ª etapa: utilização do agente dessulfurante em co-injeção com magnésio numa proporção de 6,5:1 em média.
- 3ª etapa: utilização do agente dessulfurante em co-injeção com magnésio numa proporção de 4,5:1 em média.

Foram realizados experimentos em 21 corridas, sendo 5 corridas na 1ª e 2ª etapas e 11 corridas na 3ª etapa. Em cada uma dessas corridas foram retiradas amostras ao longo do tratamento, com o intuito de avaliar a variação do teor de enxofre do gusa em função do tempo de tratamento de dessulfuração.

A partir dessa avaliação, foi possível definir o coeficiente de transferência de massa global para processo de dessulfuração de gusa, de acordo com a proporção de magnésio utilizada.

Em seguida avaliou-se o efeito do magnésio metálico na cinética do processo de remoção de enxofre do gusa e no custo do tratamento.

4 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta a variação do teor de enxofre ao longo do tempo de tratamento para uma das corridas acompanhadas (1A). Nessa corrida se injetou apenas o agente dessulfurante. A mesma tendência foi observada nas demais corridas acompanhadas, inclusive nas quais foi realizada a co-injeção de magnésio.

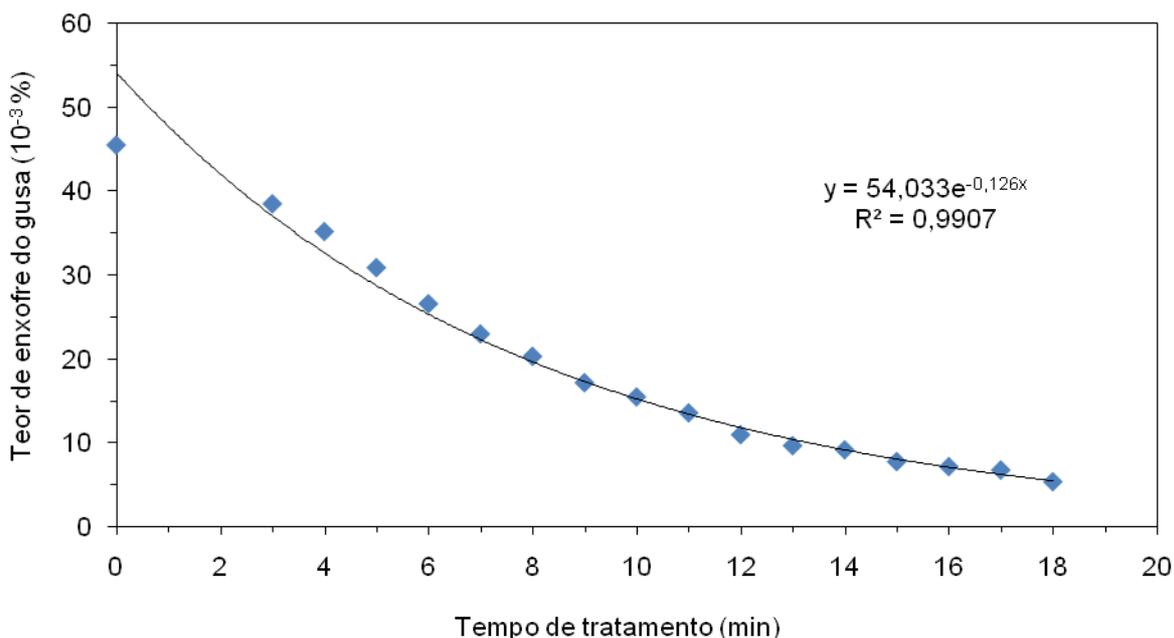


Figura 1. Variação do teor de enxofre em função do tempo de tratamento de dessulfuração (corrida 1A).

Conhecendo a variação do teor de enxofre ao longo do tratamento de dessulfuração e aplicando a regressão exponencial (equação 2), foi possível determinar o coeficiente de transferência de massa global para cada corrida. Esses coeficientes são apresentados na Tabela 1.

As corridas apresentadas na tabela 1 estão identificadas da seguinte forma: o número da corrida refere-se à etapa de experimento à qual ela pertence, e conseqüentemente, informa a proporção de magnésio co-injetada. A letra refere-se à ordem da corrida na sequência de acompanhamento.

As correlações obtidas em cada regressão exponencial também são apresentadas na Tabela 1. Pode-se notar que em todas as corridas, essa correlação foi representativa, considerando que os experimentos foram realizados em escala industrial. Esse fato indica que o processo está bem descrito por uma equação cinética de 1ª ordem. Além disso, é possível ver que o valor do coeficiente de transferência de massa global não apresentou variações significativas entre uma corrida e outra, dentro da mesma etapa de experimento, permitindo que, mesmo com um número reduzido de acompanhamentos, fosse possível determinar, com confiabilidade, o valor médio desse coeficiente para cada uma das etapas (Tabela 2).



Tabela 1. Coeficientes de transferência de massa global determinados para cada corrida acompanhada

Etapa	Proporção	Corrida	k (min ⁻¹)	Correlação (R ²)
1 ^a	Sem Mg	1A	0,126	0,991
		1B	0,135	0,904
		1C	0,111	0,949
		1D	0,099	0,973
		1E	0,122	0,887
2 ^a	4,5:1	2A	0,260	0,840
		2B	0,335	0,940
		2C	0,395	0,952
		2D	0,352	0,913
		2E	0,322	0,900
3 ^a	6,5:1	3A	0,477	0,923
		3B	0,534	0,932
		3C	0,607	0,902
		3D	0,382	0,927
		3E	0,374	0,932
		3F	0,438	0,924
		3G	0,353	0,918
		3H	0,458	0,734
		3I	0,616	0,833
		3J	0,559	0,968
		3L	0,592	0,979

Tabela 2. Valores médios e desvio padrão dos coeficientes de transferência de massa global para cada uma das 3 etapas de experimentos

Etapa	k médio (min ⁻¹)	Desvio padrão(k)	Correlação média (R ²)
1 ^a	0,122	0,01	0,949
2 ^a	0,335	0,05	0,913
3 ^a	0,490	0,10	0,907

Os valores médios dos coeficientes, apresentados na Tabela 2, variam substancialmente de uma etapa para outra, salientando o efeito da co-injeção na cinética do processo de dessulfuração de gusa. Da 1^a etapa (sem co-injeção de magnésio) para a 2^a etapa (co-injeção na proporção de 6,5:1) houve um acréscimo de 2,75 vezes no valor de k. Da 2^a para a 3^a etapa (co-injeção na proporção de 4,5:1), esse acréscimo foi de 46%. À medida que a quantidade de magnésio injetada por minuto aumenta, o coeficiente de transferência de massa global se eleva significativamente, e conseqüentemente, o tempo de tratamento é reduzido. Esse efeito pode ser visto de maneira mais clara na figura 2, onde são apresentadas 3 curvas de variação do teor de enxofre ao longo do tempo de tratamento. Para determinação dessas curvas, foram utilizados os valores médios dos coeficientes obtidos anteriormente. O teor de enxofre inicial foi o mesmo para os três casos, 0,045%.

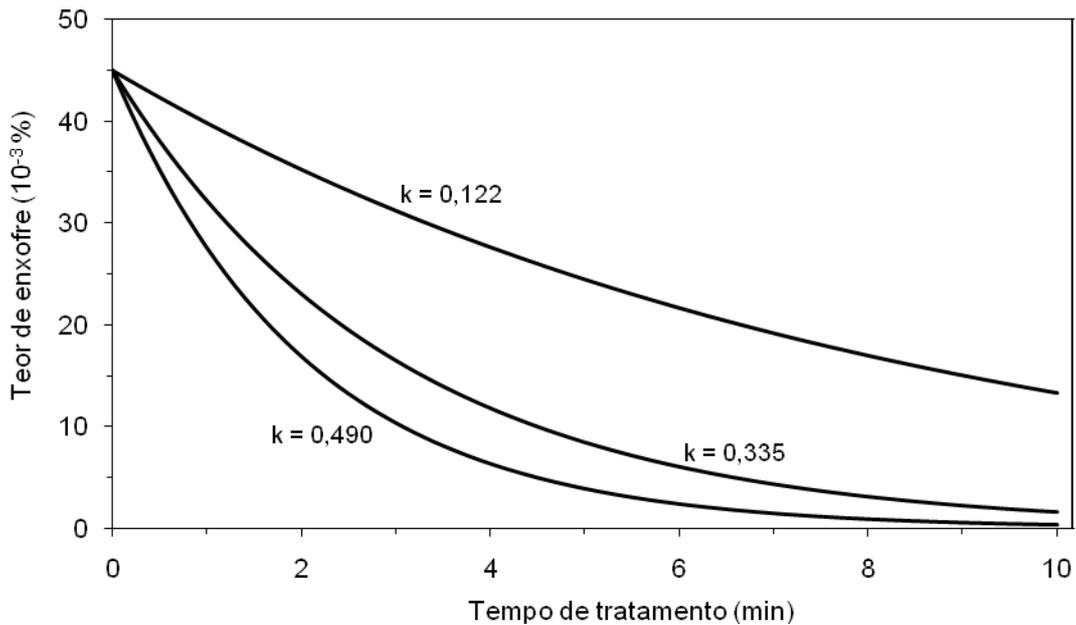


Figura 2. Variação do teor de enxofre em função do tempo de tratamento de dessulfuração para cada um dos coeficientes de transferência de massa determinados nas 3 etapas de experimentos.

A partir da Figura 2, é possível ver que a redução no tempo de tratamento é bem significativa à medida que se eleva a quantidade de magnésio co-injetada. Para alcançar um teor de enxofre da ordem de 0,004%, por exemplo, o tempo de tratamento seria de 19,8 minutos (extrapolação da curva) caso fosse utilizado apenas o agente dessulfurante. Se fosse utilizada a co-injeção de magnésio, na proporção de 6,5:1, esse tempo seria reduzido a 7,2 minutos. Por fim, caso a proporção agente dessulfurante/magnésio utilizada fosse de 4,5:1, o tempo de tratamento seria de apenas 4,9 minutos.

Com a finalidade de se comprovar estatisticamente a diferença entre os coeficientes de transferência de massa obtidos nas 3 etapas, foi realizada uma análise estatística utilizando o software Statgraphics Plus (Figura 3).

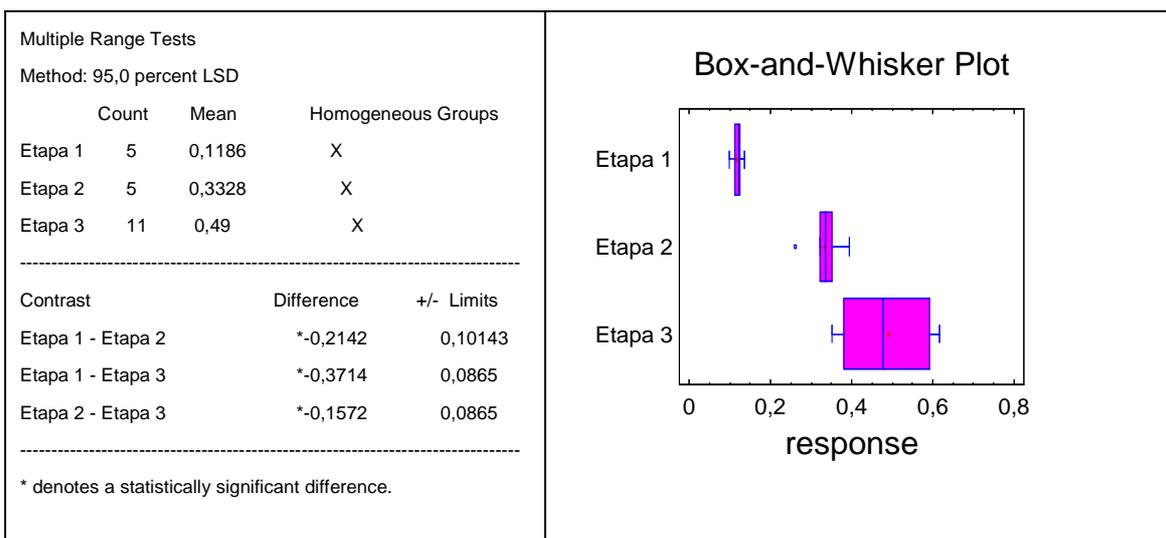


Figura 3. Resultado da análise estatística comparando os coeficientes de transferência de massa global obtidos nas três etapas.



Considerando a média e o desvio padrão para os coeficientes determinados em cada etapa, a análise estatística mostrou, com um nível de significância de 95%, haver diferença entre os coeficientes, evidenciando o efeito da co-injeção de magnésio. Vale ressaltar que o desvio padrão aumentou com a elevação da quantidade de magnésio injetada, todavia, ainda é um desvio tolerável se considerarmos que se trata de um processo industrial e variações ocorrem constantemente.

Com base no exposto, torna-se evidente que a co-injeção de magnésio favorece a cinética do processo de dessulfuração, porém, devido ao custo elevado desse insumo, poder-se-ia pensar que o aumento na quantidade de magnésio co-injetada elevaria o custo do tratamento. Contudo, de acordo com os resultados obtidos, constatou-se que a co-injeção de magnésio propiciou redução substancial na quantidade de agente dessulfurante necessária para o tratamento, implicando em redução do custo global do processo de dessulfuração.

A Figura 4 apresenta uma simulação de custos de tratamentos quando se utiliza o agente dessulfurante (sem magnésio) e o agente dessulfurante em co-injeção com magnésio, nas diferentes proporções testadas. Considerou-se para a simulação o mesmo teor de enxofre inicial e final e o mesmo peso de gusa para as três etapas de experimentos. A quantidade de material foi calculada de acordo com os valores dos coeficientes de transferência de massa médios, determinados anteriormente em cada etapa de experimentos. O custo foi determinado a partir da quantidade de material calculada e do preço de mercado de cada insumo. Como a intenção era comparar os custos de tratamento entre as três etapas de experimentos, foram utilizados custos relativos, ou seja, o processo com maior custo foi considerado como sendo unitário e os custos dos outros processos são frações relativas a ele.

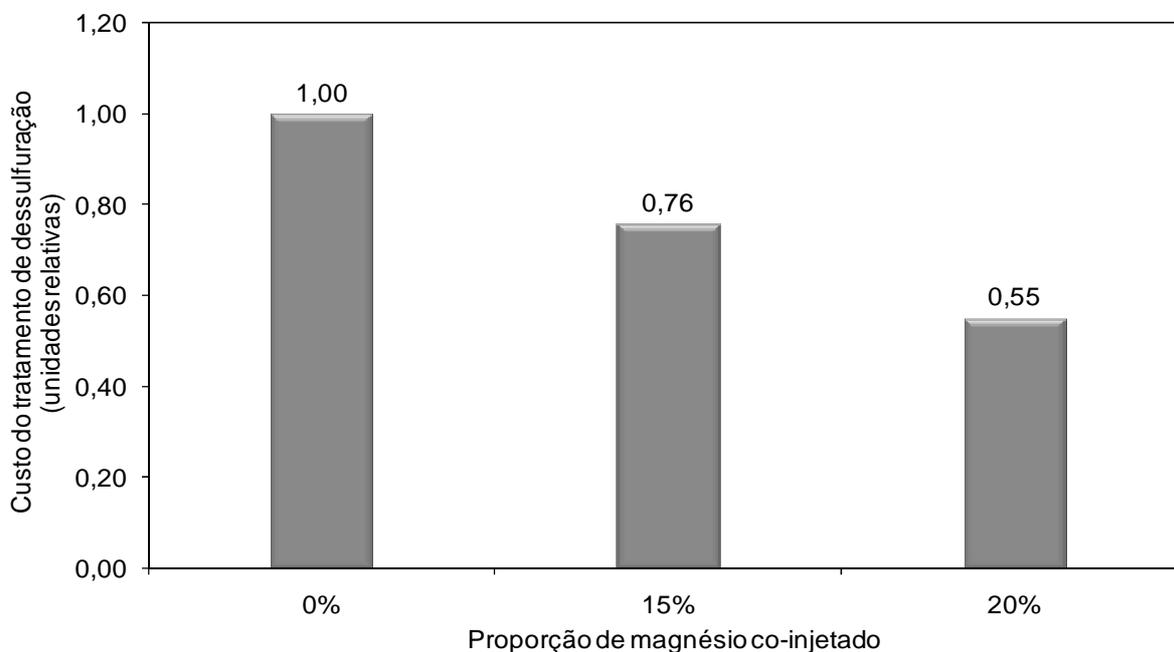


Figura 4. Evolução do custo de tratamento de dessulfuração utilizando o agente dessulfurante à base de carbureto sem e com a co-injeção de magnésio. Teor de enxofre inicial: 0,045%; teor de enxofre visado: 0,004%; peso de gusa: 165 t.

Analisando a Figura 4 pode-se afirmar que o custo do processo reduz com o uso da co-injeção e com o aumento da proporção de magnésio. Um aumento de



aproximadamente 5% na proporção desse insumo (2ª etapa para 3ª etapa) implicou em uma redução de custo da ordem de 28%.

Na Tabela 3 são apresentadas informações adicionais referentes às corridas nas quais foram realizadas os experimentos. É interessante observar a variação que se tem na quantidade de agente dessulfurante à medida que se utiliza o magnésio. Além disso, pode-se notar o aumento da eficiência do processo, quando se utiliza a co-injeção. O índice de acerto (teor de enxofre obtido ao final do tratamento em relação ao visado com variação máxima de ± 1) é significativamente maior na 3ª etapa, se compararmos com as etapas 1 e 2. O custo de cada tratamento está em unidades relativas, considerando o custo determinado na Figura 3, no caso em que se utilizou apenas o agente dessulfurante, sem magnésio.

Tabela 3. Informações referentes às corridas acompanhadas nas três etapas de experimentos.

Corrida	Peso Gusa (t)	S inicial (10^{-3} %)	Tempo de tratamento (min)	Peso Agente (kg)	Peso de Mg (kg)	S inicial (10^{-3} %)		Custo (un. rel.)
						Visado	Obtido	
1A	161	46	18,8	1002	0	4,0	4,8	0,92
1B	161	37	16,7	899	0	4,0	4,8	0,82
1C	172	39	20,6	1102	0	4,0	4,4	1,01
1D	162	44	21,8	1171	0	4,0	5,0	1,07
1E	157	33	15,1	815	0	4,0	5,4	0,75
2A	148	38	9,2	490	75	2,0	4,7	0,79
2B	153	39	9,3	486	78	2,0	2,3	0,80
2C	161	28	9,7	502	78	2,0	3,4	0,81
2D	164	24	8,5	441	66	2,0	3,5	0,70
2E	157	27	8,8	463	69	2,0	1,5	0,74
3A	151	30	7,2	389	88	2,0	1,0	0,75
3B	151	27	7,3	378	84	1,0	0,8	0,73
3C	152	28	6,9	352	81	1,0	0,4	0,69
3D	142	47	5,0	257	52	6,0	9,9	0,47
3E	149	25	4,3	204	46	4,0	5,6	0,40
3F	161	30	5,7	296	66	4,0	7,1	0,57
3G	154	17	5,3	278	61	2,0	4,5	0,53
3H	161	24	6,8	351	81	2,0	0,6	0,69
3I	144	24	5,9	310	72	2,0	0,6	0,61
3J	150	21	5,5	286	67	2,0	1,1	0,57
3L	161	18	5,8	288	65	2,0	0,5	0,56

Considerando o que foi visto até aqui, poder-se-ia pensar que o magnésio atuaria como agente dessulfurante. No entanto, a exemplo do que fizeram Costa *et al.*,⁽⁴⁾ foram retiradas amostras de escória após o tratamento de dessulfuração para análise da composição de fases por meio da técnica de difração de raios-X. Era de se esperar que, se o magnésio metálico atuasse como dessulfurante, ao invés de desoxidante, algum sulfeto de magnésio seria encontrado nessas amostras de escória, o que de fato não ocorreu. A Figura 5 apresenta o resultado da análise de difratometria de raios-X em uma das amostras de escória analisadas. As demais amostras apresentaram resultados análogos.

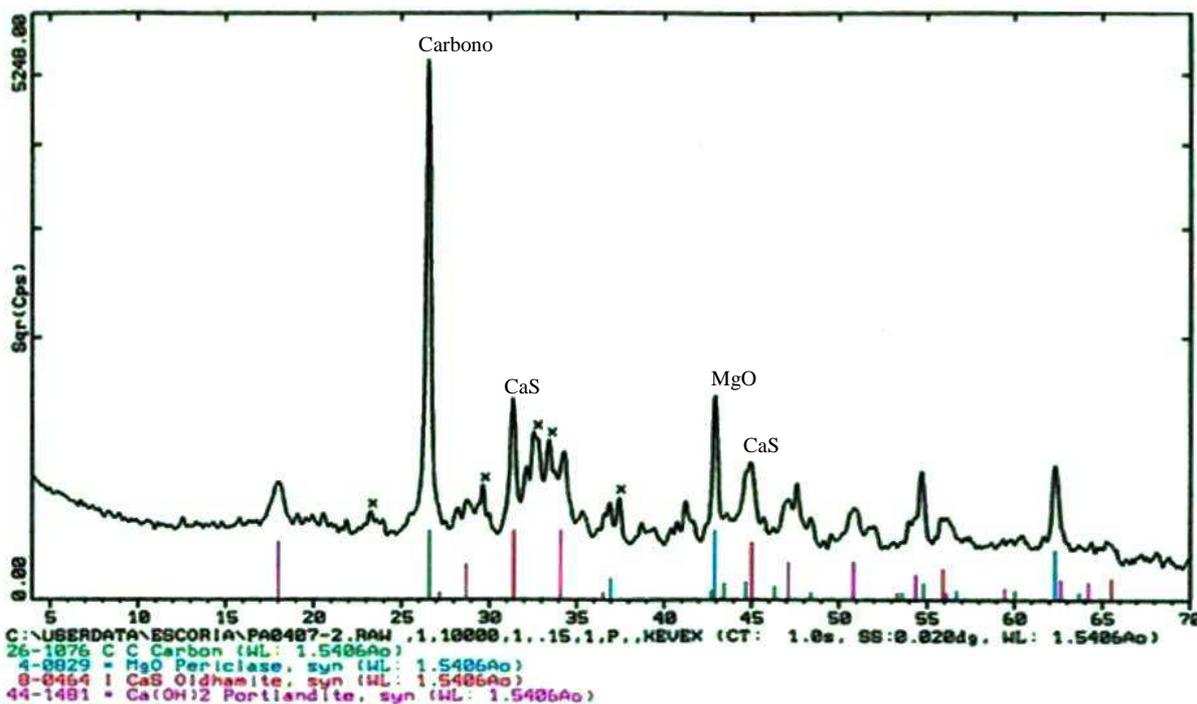


Figura 5. Resultado da análise de difratometria de Raios-X nas escórias retiradas ao final do processo de dessulfuração.

De acordo com Visser. et. al.,⁽⁵⁾ alguma quantidade de magnésio reage com o gusa formando sulfeto. Contudo, esse sulfeto não foi encontrado. Dessa forma, caso haja realmente a formação do sulfeto de magnésio, este é muito instável nas condições em questão, desintegrando-se rapidamente. Por isso, supõe-se que esse metal atue, de maneira efetiva, desoxidando o gusa (cujo teor de oxigênio inicial é da ordem de 55 ppm), e catalisando a reação de dissociação do carbureto presente no agente dessulfurante. Com base nesses resultados, supõe-se que o mecanismo de reação ocorra da seguinte maneira: devido à temperatura do gusa e à baixa pressão de vapor do magnésio metálico, esse forma bolhas ao ser injetado. As partículas de carbureto por sua vez, se aderem às bolhas. O equilíbrio é deslocado, de maneira que o CaC_2 se dissocia liberando o cálcio, que reage com o enxofre do gusa, e o carbono. O carbono reage formando o carbeto de magnésio (Mg_2C_3), que por sua vez, ao entrar em contato com a escória, reage com os óxidos presentes, formando carbono puro e MgO . Por isso, encontra-se apenas o MgO .

O fato da cinética do processo de dessulfuração ser favorecida com o aumento da proporção de magnésio co-injetada é justificado pelo aumento das bolhas de magnésio geradas no banho de gusa. Quanto mais magnésio for injetado por minuto, maior será a quantidade de bolhas no banho, implicando em aumento da taxa de dissociação de carbureto, ocorrendo assim, a liberação de uma quantidade maior de íons de cálcio para reagir com o enxofre do gusa. Obviamente há um limite a partir do qual o aumento na quantidade de bolhas de magnésio não resultará em benefícios. Entretanto, esse limite não foi identificado nesse trabalho devido a restrições no equipamento de dessulfuração de gusa.



5 CONCLUSÕES

A utilização do agente dessulfurante à base de carbureto, sem a co-injeção de magnésio promoveu a dessulfuração do gusa, todavia, para que a remoção de enxofre fosse efetiva foi necessário injetar grande quantidade de material, elevando substancialmente o tempo de tratamento e a geração de escória. Por esse motivo, sua utilização não mostrou ser uma prática promissora.

A co-injeção de magnésio apresentou um resultado bastante expressivo. À medida que a proporção co-injetada desse metal aumentou, tanto o tempo de dessulfuração quanto o custo do tratamento foram reduzidos substancialmente.

As bolhas de magnésio atuam desoxidando o gusa e acelerando a dissociação do carbureto presente no agente dessulfurante. A dissociação do carbureto libera o cálcio que reage com o enxofre do gusa, ou seja, o magnésio é um agente desoxidante e catalisador enquanto que o carbureto é o agente dessulfurante. Quanto mais bolhas de magnésio houver no banho, mais rápida será a dissociação do carbureto e, conseqüentemente, mais rápida a dessulfuração do gusa. Supõe-se que haja um limite a partir do qual o aumento da quantidade de magnésio não altere a cinética da reação, entretanto, esse limite não foi determinado nesse trabalho.

Quando se utiliza o agente dessulfurante em co-injeção com magnésio, na proporção de 4,5:1, obtém-se os melhores resultados, tanto relativos a custos quanto ao tempo de tratamento. O índice de acerto também foi o mais significativo.

O resultado mais expressivo obtido nesse trabalho será comparado com os resultados obtidos no processo cal/magnésio. A partir daí, será definido qual dessulfurante a ser utilizado no processo de tratamento de gusa em panelas nas Aciarias da Usiminas Ipatinga.

REFERÊNCIAS

- 1 COSTA, S. L.; VIANA, J. F.; ALVES, I. L.; SIQUEIRA, J. L. Prediction of the hot metal desulphurization process results with the usage of rotating lance. In: SCAMET, 3, Suécia, Lulea: Scamet, 2008. 10p.
- 2 SILVA, S. N.; ARAÚJO, C. M.; JUSTUS, S. M.; JÚNIOR, F. V.; MAZINE, A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Seleção de agentes dessulfurantes e otimização das variáveis operacionais do processo de dessulfuração de gusa. In: 33º SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, ABM, Ouro Preto - MG, setembro de 2003.
- 3 CLAES, J. R.; MASSIN, J. P. Comparison of the desulfurization of pig iron with lime or calcium carbide co-injected with magnesium. In: ISSTECH CONFERENCE PROCEEDINGS, 2003.
- 4 COSTA, S. L.; PRENAZZI, A.; VIANA, J.F. Dessulfuração de gusa em panela via injeção de CaO-Mg na aciaria 2 da Usiminas. In: 30º SEMINÁRIO SOBRE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, ABM, Belo Horizonte - MG, maio de 1999.
- 5 Visser, H. Optimisation of hot metal desulphurisation at BOS 2 Corus strip products Ijmuiden. In: 5th EUROPEAN OXYGEN STEELMAKING CONFERENCE. Aachen, Alemanha, 2006.