

DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FLUXANTES NAS PROPRIEDADES DE ESCÓRIAS DESSULFURANTES *

*Elton Volkers do Espírito Santo¹
Flaviani Marculano Marches²
Heitor Cristo Clem de Oliveira³
Silas Gambarine Soares³
Felipe Fardin Grillo⁴
José Roberto de Oliveira⁴*

Resumo

O objetivo deste trabalho é utilizar a termodinâmica computacional para estudar as propriedades de escórias iniciais dessulfurantes utilizando misturas com diferentes fluxantes: fluorita, sodalita, borra de alumínio, B_2O_3 e ilmenita. A princípio, as misturas foram definidas e em seguida foram realizadas simulações para o aquecimento dessas misturas a 1350 °C por meio do software FactSage 7.2. Assim, foi calculado o fator de dessulfuração (FDeS) para cada mistura com base nas condições de equilíbrio. As misturas contendo 5 e 10% de fluorita e 5% de sodalita foram as que apresentaram maior FDeS. Em contrapartida, as misturas com 10,15 e 20% de B_2O_3 tiveram os piores resultados nessa análise. Misturas da literatura também foram simuladas a fim de se obter o FDeS e relacioná-lo com a eficiência.

Palavras-chave: Dessulfuração; Fluxantes; Fator de Dessulfuração; Termodinâmica Computacional.

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT FLUXES IN THE PROPERTIES OF DESULFURIZING SLAGS

Abstract

The aim of this work is to use computational thermodynamics to study the properties of desulfurizing initial slags using mixtures with different fluxes: fluorspar, sodalite, aluminum dross, B_2O_3 and ilmenite. At first, the mixtures were defined and then simulations were performed for the heating of these mixtures at 1350 °C by FactSage 7.2 software. Thus, the desulfurization factor (FDeS) was calculated for each mixture based on equilibrium conditions. The mixtures containing 5 and 10% of fluorspar and 5% of sodalite presented the highest FDeS. In contrast, mixtures with 10, 15 and 20% of B_2O_3 had the worst results in this analysis. Mixtures of the literature were also simulated in order to obtain the FDeS and relate it to desulfurization efficiency.

Keywords: Desulfurization; Fluxes; Desulfurization Factor; Computational Thermodynamics.

¹ *Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.*

² *Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.*

³ *Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.*

⁴ *Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, Espírito Santo, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A dessulfuração de ferro gusa pela cal tem como uma de suas principais limitações a formação de fases sólidas ao redor da porção não reagida do agente dessulfurante. De acordo com McFeaters e Fruehan [1], os produtos sólidos de dessulfuração, CaS e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (formado na presença de silício), limitam a cinética do processo por impedirem a transferência de massa do enxofre até a cal. Lindström e Sichen [2] também estudaram a formação dessas fases sólidas e constataram, via análise por EDS, a presença das mesmas em torno da cal.

O inconveniente supracitado pode ser minimizado pela ação de um agente fluxante, que tem como função dissolver esses compostos sólidos na fase líquida da escória, diminuindo a resistência à transferência de massa do enxofre do banho metálico até a superfície da partícula de CaO. A fluorita (CaF_2) tem sido empregada para esse fim devido a sua eficiência. Grillo et al [3] obtiveram elevadas eficiências de dessulfuração, 96,43 e 97,08%, utilizando 5 e 10% de fluorita em suas misturas, respectivamente. Segundo Niedringhaus e Fruehan [4], ela só tem efeito significativo na mistura dessulfurante até 10% em massa.

Apesar dos bons resultados alcançados com a utilização de fluorita, a mesma traz alguns inconvenientes do ponto de vista ambiental e operacional. Moreira et al [5] indicam que fluoretos gasosos são despreendidos das escórias contendo fluorita durante as etapas de refino, ao mesmo tempo que há intensificação do desgaste refratário.

Com o propósito de contornar esses problemas, a indústria e a academia têm optado por testar fluxantes alternativos para o processo, que possam ter desempenho semelhante ao da fluorita. Pezzin et al [6] compararam as eficiências de dessulfuração usando fluorita e sodalita como fundentes. As misturas contendo fluorita tiveram os melhores resultados (96,5 e 97,1%) obtendo diferença de 10,6% na eficiência para misturas com 5% do fluxante e de 22,7% para misturas com 10% do fluxante. Os autores justificam essa diferença por conta do maior teor de sílica da mistura quando a sodalita é usada.

Niedringhaus e Fruehan [4] empregaram misturas do sistema CaO-Al e seus resultados indicaram que uma quantidade ótima de alumínio na mistura, necessária para manter o banho com 0,15 a 0,30% desse elemento, é capaz de formar um filme líquido de aluminato de cálcio em torno da cal, melhorando a cinética de dessulfuração. O dito efeito só foi alcançado com uma adição prévia de alumínio antes da cal. Por outro lado, alumínio em excesso promove geração de fases sólidas de aluminato de cálcio ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), que, assim como o CaS e o $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, reduzem a taxa de dessulfuração substancialmente. Mitsuo et al [7] alcançaram resultados similares em relação à pré-adição de alumínio em misturas dessulfurantes.

Moreira et al [5] realizaram testes usando cinco fluxantes diferentes: fluorita, sodalita, borra de alumínio, ulexita (B_2O_3) e ilmenita (FeTiO_3). De acordo com seus resultados, a mistura contendo 10,97% de ulexita teve o melhor desempenho em termos de eficiência (73,33%), superando até mesmo a mistura padrão contendo fluorita (eficiência média de 51,74%, porém, a maior eficiência obtida com o uso da fluorita foi 72,41%). Borra de alumínio e ilmenita apresentaram desempenhos semelhantes, enquanto sodalita teve a pior performance (30,77% de eficiência). A mistura contendo óxido de boro apresentou ainda melhor desempenho quanto ao desgaste refratário.

Existem modelos clássicos para determinar o potencial termodinâmico de remoção de enxofre de misturas dessulfurantes. Os principais encontrados na literatura são: basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (C_s) e coeficiente de partição de enxofre (L_s).

Contudo, de acordo com os resultados de Grillo et al [3], a correlação linear (R^2) entre esses modelos e a eficiência de dessulfuração de suas misturas mostrou-se direta, porém, foi baixa para ambos parâmetros (capacidade de sulfeto e coeficiente de partição), não chegando a 0,4. Assim, os autores indicam que tais parâmetros não são suficientes para prever a eficiência de dessulfuração. Deste modo, utilizaram a termodinâmica computacional para propor um modelo linear relacionando dados do equilíbrio com a eficiência em misturas contendo fluorita e sodalita como fuxantes.

Levando em conta que a reação entre enxofre e CaO ocorre de forma direta, os autores determinaram que a porcentagem de CaO livre ($\%CaO_L$), ou seja, CaO disponível para reagir, seria igual a porcentagem de CaO sólido menos a soma das porcentagens de compostos sólidos que se formam em torno da partícula de CaO (silicatos e aluminatos de cálcio), segundo a Equação 1:

$$\%CaO_L = (\%CaO_S) - (\%3CaO.SiO_2 + \%3CaO.Al_2O_3) \quad (1)$$

A correlação entre a porcentagem de CaO livre, mais tarde chamada de fator de dessulfuração (FDeS), e a eficiência de dessulfuração obtida por Grillo et al [3] está expressa abaixo, na Figura 1:

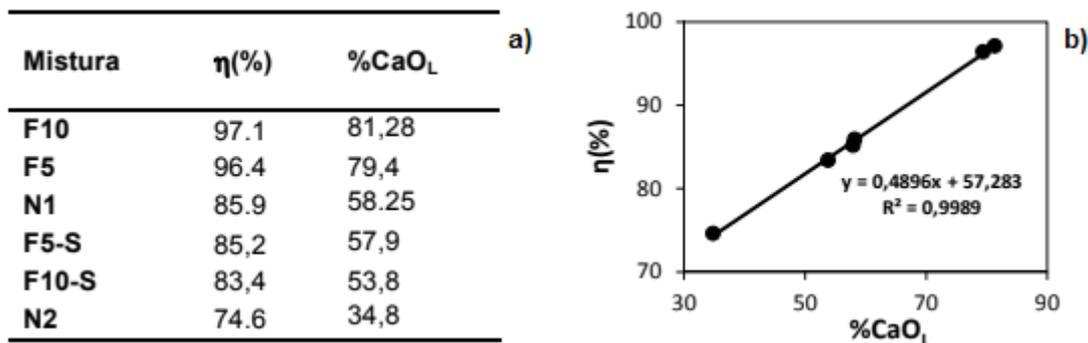


Figura 1. Em a) eficiência e $\%CaO$ livre das misturas e em b) a correlação linear entre esses valores. Fonte: Grillo et al (2015).

A figura mostra uma relação direta e com correlação praticamente igual a 1. Isso indica que, para as condições do trabalho em questão, a eficiência está fortemente relacionada ao fator de dessulfuração. Quanto maior esse fator, maior será a eficiência de dessulfuração da mistura. A equação cinética (Equação 2) mostra que as fases sólidas formadas afetam a velocidade de remoção de enxofre pois diminuem a área de contato entre partícula de CaO e o metal, além de diminuir o coeficiente de transporte de massa por serem barreiras físicas no caminho do enxofre até a partícula de CaO.

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{A}{V} km([S] - [S_{eq}]) \quad (2)$$

Sendo A a área da interface entre CaO e o metal (m), V o volume do metal (m^3) e km o coeficiente de transporte de massa do enxofre (m/min).

Dessa forma, os autores mostram que é possível prever a eficiência de dessulfuração de uma mistura utilizando como critério dados de equilíbrio das misturas fornecidos pela termodinâmica computacional.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo usar o fator de dessulfuração (FDeS) como critério para indicar quais seriam os melhores fluxantes usados em misturas dessulfurantes. Os fluxantes testados serão a fluorita, sodalita, borra de alumínio, óxido de boro (B_2O_3) e a ilmenita ($FeTiO_3$). Além disso, as misturas usadas por Moreira et al [5] serão testadas de modo a relacionar as eficiências obtidas por esses autores com os dados termodinâmicos. Os dados de equilíbrio do aquecimento das misturas dessulfurantes iniciais serão obtidos via termodinâmica computacional com o uso do *software* FactSage versão 7.2. São eles: fases sólidas e quantidade de líquido presente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Determinação das misturas dessulfurantes para cálculo do FDeS

Em razão de a cal ser o agente dessulfurante mais utilizado em processos industriais, as misturas dessulfurantes propostas para simulação neste trabalho foram baseadas numa fonte de CaO e numa fonte de agente fluxante (fluorita, sodalita, borra de alumínio, óxido de boro e ilmenita).

As misturas base foram feitas com cal e fluorita, mantendo sempre fixa a massa de cal, nas seguintes proporções:

Mistura Base 1: 10 g de Cal + 5% Fluorita;

Mistura Base 2: 10 g de Cal + 10% Fluorita.

Seguindo a mesma ideia das misturas base, foram consideradas misturas com os fluxantes alternativos, que irão substituir a fluorita. Estes foram adicionados nas proporções de 5,10,15 e 20% da massa total de cal, com exceção da ilmenita, que foi adicionada até 10%. A Tabela 1 especifica a identificação das misturas e o critério de adição de cada fluxante. A massa de cal de 10 gramas é relativa à dessulfuração de 1 kg de ferro gusa.

Tabela 1. Identificação das mistura e critério de adição dos diferentes fluxantes

Misturas	Critério de Adição
CF5	10g de Cal + 5% Fluorita
CF10	10g de Cal + 10% Fluorita
CS5	10g de Cal + 5% Sodalita
CS10	10g de Cal + 10% Sodalita
CS15	10g de Cal + 15% Sodalita
CS20	10g de Cal + 20% Sodalita
CB5	10g de Cal + 5% Borra de Alumínio
CB10	10g de Cal + 10% Borra de Alumínio
CB15	10g de Cal + 15% Borra de Alumínio
CB20	10g de Cal + 20% Borra de Alumínio
COB5	10g de Cal + 5% Óxido de Boro
COB10	10g de Cal + 10% Óxido de Boro
COB15	10g de Cal + 15% Óxido de Boro
COB20	10g de Cal + 20% Óxido de Boro
CI5	10g de Cal + 5% Ilmenita
CI10	10g de Cal + 10% Ilmenita

Fonte: Autor.

Para definir a composição química de todas as misturas usadas neste trabalho foram considerados os critérios da Tabela 1 e também uma composição química padrão das matérias primas (cal e fluxantes). A Tabela 2 mostra essa composição.

Tabela 2. Composição química das matérias primas utilizadas (PPC: perda por calcinação)

	Al	CaO	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	B ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Outros	PPC
Cal	-	92,1	-	1,5	0,37	0,53	-	-	-	-	-	-	-	1,7	3,8
Fluorita	-	3,44	64,1	10,7	5,14	-	-	1,63	3,86	-	-	-	-	4,33	6,83
Sodalita	-	-	-	48	21	1	13	5,9	3,5	-	-	-	-	1,7	6
Borra de Alumínio	28,5	5,9	-	6	38,02	-	-	2,5	6,19	-	3,86	-	3,13	5,9	-
Oxido de Boro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
Ilmenita	-	-	-	0,8	1,5	-	-	-	19,3	9	59	-	-	1,5	-

Fonte: Autor.

Com base nos critérios da Tabela 1 e da composição química das matérias primas da Tabela 2, foi definida a composição química em massa das misturas dessulfurantes que foram usadas na simulação de aquecimento até 1350 °C, conforme mostra a Tabela 3. A massa total das misturas é menor do que o esperado devido à perda por calcinação e aos compostos não identificados (outros).

Tabela 3. Composição química em massa das misturas dessulfurantes

Mistura	Composição Química (g)												
	Al	CaO	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	B ₂ O ₃	V ₂ O ₅
CF5	0	9,23	0,32	0,20	0,06	0,05	0	0,01	0,02	0	0	0	0
CF10	0	9,24	0,64	0,26	0,09	0,05	0	0,02	0,04	0	0	0	0
CS5	0	9,21	0	0,39	0,14	0,06	0,07	0,03	0,02	0	0	0	0
CS10	0	9,21	0	0,63	0,25	0,06	0,13	0,06	0,04	0	0	0	0
CS15	0	9,21	0	0,87	0,35	0,07	0,20	0,09	0,05	0	0	0	0
CS20	0	9,21	0	1,11	0,46	0,07	0,26	0,12	0,07	0	0	0	0
CB5	0,14	9,24	0	0,18	0,23	0,05	0	0,01	0,03	0	0,02	0	0,02
CB10	0,29	9,27	0	0,21	0,42	0,05	0	0,03	0,06	0	0,04	0	0,03
CB15	0,43	9,30	0	0,24	0,61	0,05	0	0,04	0,09	0	0,06	0	0,05
CB20	0,57	9,33	0	0,27	0,80	0,05	0	0,05	0,12	0	0,08	0	0,06
COB5	0	9,21	0	0,15	0,04	0,05	0	0	0	0	0	0,5	0
COB10	0	9,21	0	0,15	0,04	0,05	0	0	0	0	0	1	0
COB15	0	9,21	0	0,15	0,04	0,05	0	0	0	0	0	1,5	0
COB20	0	9,21	0	0,15	0,04	0,05	0	0	0	0	0	2	0
CI5	0	9,21	0	0,15	0,04	0,05	0	0	0,10	0,05	0,30	0	0
CI10	0	9,21	0	0,16	0,05	0,05	0	0	0,19	0,09	0,59	0	0

Fonte: Autor.

Após a determinação da composição química das misturas a serem utilizadas nesta etapa, foram realizadas as simulações termodinâmicas por meio do FactSage 7.2.

2.2 Determinação das misturas dessulfurantes da literatura para simulação

Moreira et al [5] definiram suas misturas com o objetivo de substituir totalmente a fluorita pelos fluxantes alternativos e manter o teor de cal entre 75 a 85%. Como base de comparação, os autores utilizaram também a mistura padrão com fluorita. O consumo específico considerado foi de 7,5 kg de mistura por tonelada e os experimentos foram feitos a 1420 °C. As misturas dessulfurantes foram baseadas em cal mais o fluxante, da seguinte forma:

Borra de alumínio: 90% de cal + 10% de borra de alumínio;

Fluorita: 94% de cal + 6% de fluorita;

Ilmenita: 93% de cal + 6,41% de ilmenita + 0,59% de grafite;
Sodalita: 93% de cal + 7% de sodalita;
Ulexita: 84,03% de cal + 10,97% de ulexita + 5% de grafite.

Considerando a composição química das matérias primas usadas pelos autores e a combinação de cal mais fluxante das misturas, a composição química em massa das mesmas, usadas para simulação de aquecimento até 1420 °C, foi calculada e está expressa na Tabela 4. A massa total das misturas é menor do que o esperado devido à perda por calcinação e aos compostos não identificados (outros). A massa de carbono (grafite) das misturas com ilmenita e ulexita foi muito baixa, sendo, portanto, descartada das simulações.

Tabela 4. Composição química em massa das misturas dessulfurantes de Moreira et al [5]

Mistura	Composição Química (g)											
	Al	CaO	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	B ₂ O ₃
Borra de Al	0,24	6,15	0	0,16	0,29	0,02	0,01	0	0,03	0	0	0
Ilmenita	0	6,33	0	0,09	0,01	0,01	0	0	0,22	0,01	0,14	0
Sodalita	0	6,33	0	0,30	0,12	0,02	0,03	0,01	0,03	0	0	0
Ulexita	0	5,72	0	0,01	0	0,01	0	0	0	0	0	0,40
Fluorita	0	6,41	0,38	0,05	0,01	0,01	0	0	0,01	0	0	0

Fonte: Autor.

Após a determinação da composição química das misturas a serem utilizadas nesta etapa, foram realizadas as simulações termodinâmicas por meio do FactSage 7.2.

2.3 Determinação das condições de equilíbrio do aquecimento das misturas

A determinação das condições de equilíbrio para o aquecimento das misturas foi realizada mediante utilização do *software* FactSage 7.2. Para tanto, os dados de entrada necessários foram a massa e composição química das misturas. Os bancos de dados selecionados para avaliar o equilíbrio foram o Factps e FToxid. Em cada banco de dados escolhido existe um sub-banco de dados que atua de modo a definir mais precisamente os compostos presentes nas misturas no equilíbrio termodinâmico.

O sub-banco de dados Pure Solids presente no banco de dados Factps é utilizado para a avaliação dos compostos sólidos formados na mistura. Já para o banco de dados FToxid o sub-banco de dados SlagA ou SlagH (misturas com fluorita) é utilizado para a avaliação dos compostos formados na fase líquida das misturas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do FDeS das misturas propostas

A Tabela 5 relaciona os dados de equilíbrio para o aquecimento das misturas a 1350 °C. Tais dados estão expressos em termos de percentual de cada fase sólida formada e o percentual de escória líquida.

Tabela 5. Porcentagem das fases formadas nas simulações pelo FactSage

Mistura	%Líquido	Fases Sólidas (%)							
		CaO	C ₃ S	C ₃ A	C ₃ T ₂	C ₃ B	C ₁₁ BS ₄	MgO	Soma
CF5	11,52	88,37	-	-	-	-	-	0,11	0,11
CF10	16,94	83,06	-	-	-	-	-	-	-
CS5	11,71	83,71	4,25	-	-	-	-	0,32	4,57
CS10	21,14	75,50	3,22	-	-	-	-	0,14	3,36
CS15	29,60	67,92	2,49	-	-	-	-	-	2,49
CS20	36,78	60,68	2,54	-	-	-	-	-	2,54
CB5	2,03	83,60	13,88	-	-	-	-	0,49	14,37
CB10	7,69	78,96	6,69	6,32	-	-	-	0,34	13,36
CB15	9,95	74,27	-	15,51	-	-	-	0,27	15,78
CB20	8,77	68,26	-	22,70	-	-	-	0,28	22,97
COB5	12,68	77,33	-	-	-	5,55	4,44	-	9,99
COB10	12,07	62,07	-	-	-	21,63	4,22	-	25,86
COB15	11,52	48,20	-	-	-	36,24	4,03	-	40,27
COB20	11,02	35,55	-	-	-	49,58	3,85	-	53,44
CH5	3,84	84,15	5,49	-	6,08	-	-	0,44	12,01
CH10	6,17	76,48	5,31	-	11,67	-	-	0,37	17,34

Fonte: Autor. Observação: C₃S = 3CaO.SiO₂; C₃A = 3CaO.Al₂O₃; C₃T₂ = 3CaO.2TiO₂; C₃B = 3CaO.B₂O₃ e C₁₁BS₄ = 11CaO.B₂O₃.4SiO₄.

Pode-se observar na Tabela 5 que o aquecimento das misturas dessulfurantes iniciais contendo fluorita praticamente não gera fase sólida além do CaO, o que evidencia o poder fluxante desse material, ou seja, termodinamicamente essas misturas tem potencial de manter apenas como fase sólida o CaO, que fica com superfície livre para reação com o enxofre. Ao mesmo tempo, nota-se que o equilíbrio das misturas com sodalita e borra de alumínio apresentou a formação das fases sólidas 3CaO.SiO₂ e 3CaO.Al₂O₃, as quais são citadas na literatura como limitantes da difusão do enxofre até a partícula de CaO, o que impacta negativamente a cinética do processo. Embora a maioria dos autores relatem a ocorrência da fase 2CaO.SiO₂ em suas análises, Lindström e Sichen [2] indicam que o que vai definir a formação do silicato dicálcico ou tricálcico é a quantidade de CaO disponível para reagir. Em relação às misturas com óxido de boro como fluxante, observa-se que houve consumo de parte considerável do CaO para gerar fases sólidas contendo cálcio, boro, silício e oxigênio, especialmente para teores de B₂O₃ na mistura entre 10 e 20%. Nesses casos, espera-se que a porcentagem de CaO livre dessas misturas seja baixa e que tenham baixo fator de dessulfuração. Já as misturas com ilmenita tiveram formação de 3CaO.SiO₂ e 3CaO.2TiO₂, com pouca fração de escória líquida. Esta, por outro lado, teve formação mais pronunciada no equilíbrio das misturas com teor de sodalita entre 10 e 20%, não passando de 17% nas demais simulações. Em todos os casos a porcentagem de MgO gerado foi baixa.

Com base nos dados da Tabela 5 e na expressão que define o fator de dessulfuração proposto por Grillo et al [3] (Equação 1), para esta análise a expressão se difere um pouco, já que para as misturas dos autores em questão as únicas fases sólidas formadas no equilíbrio do aquecimento das mesmas foi o 3CaO.SiO₂ e o 3CaO.Al₂O₃. Dessa forma, a expressão se tornaria (Equação 3):

$$FDeS = (\%CaO_S) - (\%C_3S + \%C_3A + \%C_3T_2 + \%C_3B + \%C_{11}BS_4 + \%MgO) \quad (3)$$

Aplicando a Equação 3 aos dados da Tabela 4 tem-se a distribuição para o fator de dessulfuração (Figura 2):

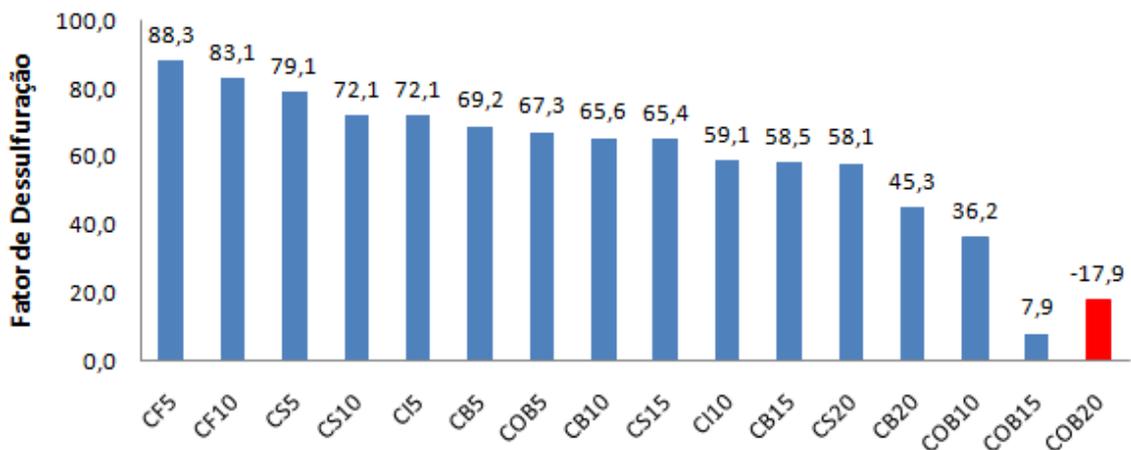


Figura 2. Fator de dessulfuração das misturas iniciais. Fonte: Autor.

Baseando-se apenas na correlação entre eficiência e fator de dessulfuração obtida por Grillo et al [3], poder-se-ia inferir que as misturas com maior FDeS seriam aquelas com maior eficiência. Nesse caso, as misturas contendo 5 e 10% de fluorita e aquela com 5% de sodalita seriam as mais eficientes. Para essas condições fica claro que o fator de dessulfuração cai a medida que se aumenta a quantidade de fluxante. Isso ocorre porque um aumento na proporção do fluxante aumenta a quantidade de fase líquida do sistema e/ou à quantidade de fases sólidas. Quanto maior a fração de líquido, maior é a dissolução do CaO sólido na escória e quanto maior é a fração de sólidos, maior é a participação do CaO nessas fases. Assim, a quantidade de CaO livre diminui, o que causa o mesmo efeito no fator de dessulfuração. A coluna do gráfico referente à mistura com 20% de óxido de boro tem a cor vermelha para representar um valor negativo do fator. Isso ocorreu devido à maior quantidade de fases sólidas ($3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ e $11\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_4$) em comparação com o CaO no equilíbrio. Segundo essa análise, as piores misturas dessulfurantes seriam aquelas com óxido de boro entre 10 e 20%. Apesar dos baixos valores de FDeS para as misturas com óxido de boro, Oliveira et al [8] obtiveram eficiência de dessulfuração de 92,41% utilizando uma mistura composta por 69% de cal, 5% de sodalita, 15% de pré-cal, 6% de escória de KR e 5% de óxido de boro, sendo essa eficiência maior que aquela obtida pela mesma mistura com 5% de fluorita em vez de B_2O_3 (77,94%). Isso indica que o desempenho do óxido de boro com fundente em misturas dessulfurantes tem efeito positivo quando em conjunto com outros materiais e sua ação pode superar até mesmo a da fluorita nesses tipos de mistura. Esse resultados dos autores acima estão de acordo com os resultados de Wang et al [9].

3.1 Determinação da relação entre eficiência e FDeS das misturas da literatura

Moreira et al [5] realizaram seus experimentos num tempo total de 30 minutos. A Tabela 6 especifica o teor de enxofre inicial, final e a eficiência de dessulfuração para cada mistura (os valores estão dispostos em ordem decrescente de eficiência). Esse último valor foi obtido pela relação mostrada pela Equação 4:

$$\eta(\%) = \frac{[\%S_i] - [\%S_f]}{[\%S_i]} \times 100 \quad (4)$$

Sendo $[\%S_i]$ o teor de enxofre inicial e $[\%S_f]$ o teor de enxofre final.

Tabela 6. Teor de enxofre inicial, final e eficiência das misturas de Moreira et al [5]

Mistura	%S _{inicial}	%S _{final}	η(%)
Ulexita	0,030	0,008	73,33
Flourita	0,029	0,008	72,41
Borra de Al	0,027	0,014	48,15
Sodalita	0,026	0,018	30,77
Ilmenta	0,032	0,024	25,00

Fonte: Autor.

Em relação às misturas com fluorita, foram realizados três experimentos pelos autores. As eficiências obtidas foram de 50,00, 72,41 e 31,43%. O resultado de eficiência foi considerado como a média desses valores por Moreira et al [5]. Porém, considerando a fluorita como fluxante com o qual se consegue altas eficiências de dessulfuração, acima de 90% - vide os resultados de Grillo et al [3] e Pezzin et al [6] -, optou-se aqui por utilizar como resultado válido apenas o teste de maior eficiência, 72,41%, e considerar que as baixas eficiências dos demais possam ter ocorrido devido a problemas operacionais na condução desses testes.

Os dados de equilíbrio para o aquecimento das referidas misturas a 1420 °C estão organizados na Tabela 7.

Tabela 7. Porcentagem das fases formadas nas simulações das misturas de Moreira et al [5]

Mistura	%Líquido	Fases Sólidas (%)				Soma
		CaO	C ₃ S	C ₃ T ₂	C ₃ B	
Ulexita	8,94	75,89	0,87	-	14,30	15,17
Fluorita	9,15	90,85	-	-	-	-
Borra de Al	15,81	81,94	2,25	-	-	2,25
Sodalita	11,88	80,63	7,49	-	-	7,49
Ilmenita	8,31	84,63	3,53	3,53	-	7,06

Fonte: Autor. Observação: C₃S = 3CaO.SiO₂; C₃T₂ = 3CaO.2TiO₂; C₃B = 3CaO.B₂O₃.

De posse dos dados acima a da Equação 3, o fator de dessulfuração das misturas foi calculado. A Tabela 8 mostra os valores de FDeS obtidos e a Figura 3 apresenta a influência desse parâmetro na eficiência das misturas de Moreira et al [5].

Tabela 8. Valores de FDeS

Mistura	η(%)	FDeS
Ulexita	73,33	60,72
Fluorita	72,41	90,85
Borra de Al	48,15	79,69
Sodalita	30,77	73,13
Ilmenita	25,00	77,56

Fonte: Autor.

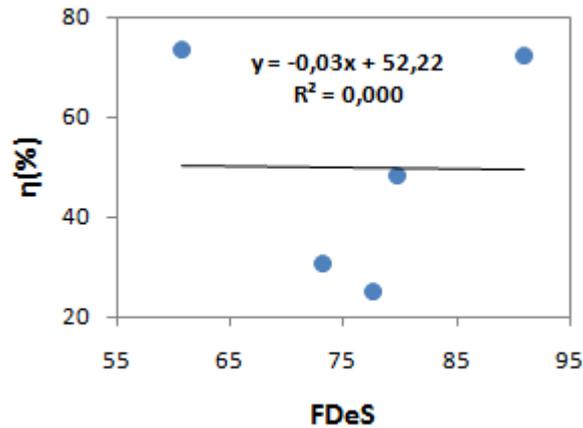


Figura 3. Influência do FDeS na eficiência das misturas. *Fonte: Autor.*

Como pode ser observado na Figura 3, não existe correção entre os dados de eficiência e o fator de dessulfuração para as misturas como um todo.

Grillo et al [3], quando propuseram esse fator para prever a eficiência de misturas dessulfurantes, utilizaram como base misturas CaO-fluorita e CaO-sodalita. Estabelecendo a composição química como critério de comparação entre as misturas de Grillo et al [3] e de Moreira et al [5], de modo a tentar entender a diferença entre as correlações, nota-se que estes últimos utilizaram dois tipos de fluxantes diferentes dos primeiros: ulexita (B_2O_3) e ilmenita ($FeTiO_3$). Embora Grillo et al [3] não tenham utilizado borra de alumínio como fundente, sua composição assemelha-se àquelas usadas pelos autores quanto aos principais óxidos presentes. Uma comparação entre a Tabela 4 e a Tabela 9 evidencia isso.

Tabela 9. Composição química em massa das misturas utilizadas por Grillo et al [3]

Misturas	Composição Química (g)					Massa
	CaO	Na ₂ O	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
F5	8,56	-	0,43	0,04	0,23	9,26
F5- S	8,56	-	0,45	0,04	0,53	9,58
F10F	8,11	-	0,85	0,06	0,26	9,28
F10- S	8,11	-	0,88	0,06	0,56	9,64
N1	8,56	0,06	-	0,14	0,45	9,21
N2	8,12	0,12	-	0,25	0,70	9,19

Fonte: Autor.

Desse modo, se os pontos referentes às misturas com ulexita e ilmenita forem retirados do gráfico, a fim de deixar apenas os pontos dos experimentos que se assemelham aos de Grillo et al [3], a nova distribuição entre fator de dessulfuração e eficiência das misturas de Moreira et al [5] se torna o que está representado pela Figura 4.

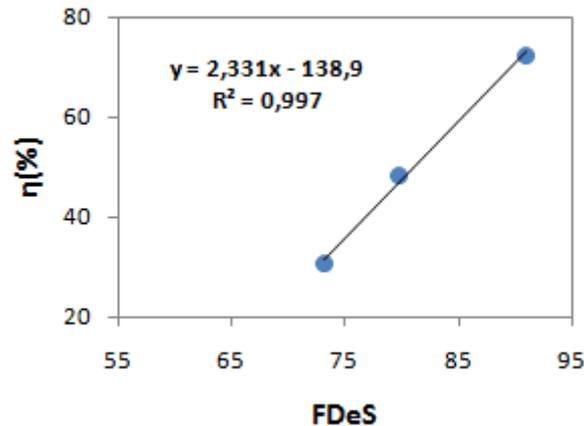


Figura 4. Influência do FDeS na eficiência desconsiderando misturas com ulexita e ilmenita. *Fonte:* Autor.

Apesar de a quantidade de pontos ter sido reduzida a três, fato que não costuma ser considerado como representativo, observa-se uma relação direta e com ótima correlação, praticamente igual àquela encontrada por Grillo et al [3] ($R^2 = 0,9989$). Isso pode ser um indício de que esse modelo de fator de dessulfuração sirva apenas para misturas com composição similar às anteriormente discutidas. Pode ser visto que a única fase sólida gerada no equilíbrio da Tabela 7 foi o $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Já no aquecimento das misturas de Grillo et al [3], além do silicato tricálcico foi gerado também o $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Na literatura já foi estabelecido que essas fases se formam em torno da partícula de CaO, diminuindo a difusão do enxofre e prejudicando a eficiência. Então faz sentido aplicar o fator de dessulfuração para esses tipos de mistura. Porém, em relação aos fluxantes menos comuns, como o óxido de boro e a ilmenita, não há relatos na literatura sobre como as fases sólidas formadas nesses casos atrapalham a cinética. Portanto, talvez o FDeS não seja o melhor parâmetro para associar com a eficiência. Faz-se necessário, então, estudar melhor essas misturas a lançar mão de métodos de microscopia para analisar as escórias oriundas dos testes experimentais para caracterizar como as fases sólidas formadas poderiam ou não interferir na cinética do processo.

3 CONCLUSÃO

A aplicação direta do fator de dessulfuração às misturas com fluorita e fluxantes alternativos para previsão de eficiência indica que as melhores misturas seriam aquelas com teor de fluorita de 5 e 10%, seguida pela mistura com 5% de sodalita. As piores seriam as misturas com 10, 15 e 20% de óxido de boro. Observou-se também que o fator de dessulfuração tende a cair com o aumento da proporção de fluxante na mistura.

Em relação aos testes desses fluxantes da literatura, observou-se que o fator não tem correlação com a eficiência, a menos que se excluam os resultados das misturas com ulexita e ilmenita da análise. Assim, um estudo mais aprofundado no que tange esses fluxantes é necessário, visto que ainda não se tem muita informação sobre como as fases sólidas ($3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ e $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$) influenciam na cinética e, portanto, na eficiência de dessulfuração.

REFERÊNCIAS

- 1 McFeaters LB, Fruehan RJ. Desulfurization of Bath Smelter Metal. Metallurgical Transactions B. 1993; n. 3, v. 24, p. 441-448.
- 2 Lindström D, Sichen D. Kinetic Study on Desulfurization of Hot Metal Using CaO and CaC₂. Metallurgical and Materials Transactions B. 2014; n. 1, v. 46, p. 83-92.
- 3 Grillo FF, Oliveira HCC, Soares SG, Tenorio JAS, Oliveira JR. Desenvolvimento de modelo para prever a eficiência de misturas dessulfurantes de ferro gusa através de termodinâmica computacional. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 46º Seminário de Aciaria; 2015; Rio de Janeiro, Brasil.
- 4 Niedringhaus JC, Fruehan RJ. Reaction Mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron. Metallurgical Transactions B. 1988; n. 2, v. 19, p. 261-268.
- 5 Moreira ASB, Silva CA, Silva IA. Replacement of fluorspar in the desulfurization of hot metal. International Engineering Journal. 2018; n. 2, v. 71, p. 261-267.
- 6 Pezzin RO, Soares SG, Oliveira HCC, Oliveira SMRD, Grillo FF, Junca E, Oliveira JR. Determinação da influência da composição das misturas dessulfurantes de ferro-gusa usando a termodinâmica computacional. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 47º Seminário de Aciaria; 2016; Rio de Janeiro, Brasil.
- 7 Mitsuo T, Shoji T, Hatta Y, Ono H, Mori H, Kai T. Improvement of desulfurization by addition of aluminium to hot metal in the lime injection process. Transactions of the Japan Institute of Metals. 1982; n. 12, v. 23, p. 768-779.
- 8 Oliveira JR, Soares SG, Vaccari C. Maximização da dessulfuração no KR 2.
- 9 Wang H, Zhang T, Zhu H, Li G, Yan Y, Wang J. Effect of B₂O₃ on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO-based Refining Flux. ISIJ International. 2011; n. 5, v. 51, p. 702-706.