

## ESTUDO COMPARATIVO DA ADIÇÃO DE FLUXANTES EM DIVERSAS PORCENTAGENS E ALUMÍNIO EM MISTURAS DESSULFURANTES\*

Caio Vaccari Silva<sup>1</sup>  
Flaviani Marculano Marchesi<sup>2</sup>  
Heitor Cristo Clem de Oliveira<sup>3</sup>  
Silas Gambarini Soares<sup>4</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>5</sup>

### Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento das adições de fluxantes, sendo eles  $\text{CaF}_2$  (fluorita),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio) e sodalita, em misturas dessulfurantes a base de  $\text{CaO}$  (cal), variando seus teores entre 5 e 10%. Esse comportamento foi estudado correlacionando a utilização destas com a eficiência de dessulfuração de um processo empregado laboratorialmente. Este processo foi realizado em um cadinho de grafite com ferro-gusa, de composição conhecida, na temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ . Foram feitas análises para avaliar a variação de enxofre no ferro-gusa e os resultados apontam que as misturas a base de fluorita apresentam um melhor resultado e que a adição de alumínio melhora a eficiência na remoção de enxofre do processo.

**Palavras-chave:** Dessulfuração; Fluxantes; Refino Primário.

### COMPARATIVE EVALUATION OF FLUXES ADDITION IN DIFFERENT PERCENTAGES AND ALUMINUM ON DESULPHURIZATION MIXTURES

### Abstract

In the present work the behavior of the fluxes addition were studied, them being  $\text{CaF}_2$  (fluorite),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sodium carbonate) and sodalite, in desulphurization mixtures based on  $\text{CaO}$  (lime), varying their contents between 5 and 10%. This behavior was studied by correlating their use with the desulphurization efficiency of a laboratorial process. This process was carried out in a graphite crucible with known composition pig iron, at a temperature of  $1400^\circ\text{C}$ . Samples were analyzed to evaluate the sulfur variation in pig iron and the results indicate that the fluorite-based mixtures have a better result and that the addition of aluminum improves the sulfur removal efficiency of the process.

**Keywords:** Desulphurization; Fluxes; Steelmaking.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

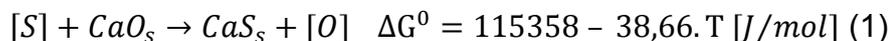
<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>5</sup> Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, Ifes, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A dessulfuração de ferro-gusa é o processo de remoção de enxofre deste através de reações com outros compostos (principalmente a cal) e é representada pela Equação 1:



Entretanto, para os teores de silício contido no ferro-gusa, o oxigênio liberado pela Equação (1) pode reagir com este elemento, conforme a Equação 2.



Na presença de alumínio no ferro gusa, a Equação 3 é estudada.



Este processo é altamente dependente de processos de difusão, tendo em vista que a partícula de enxofre deve difundir-se até as partículas de CaO e reagir. Assim sendo, fatores que afetam a difusão também afetam a cinética da dessulfuração e sua eficiência como por exemplo as fases sólidas formadas em volta da partícula de cal (notadamente CaS, silicatos e aluminatos de cálcio). Isto sugere que a eficiência do processo está diretamente ligada a espessura dessa camada formada ao redor da partícula.

No sentido de minimizar essa formação de compostos, diversos fundentes são utilizados em conjunto com as misturas dessulfurantes, sendo o mais estudado e difundido deles a fluorita. A utilização da fluorita, exaustivamente estudada e conhecida, evita em determinadas proporções, a formação destas fases sólidas que atrapalham a reação do enxofre com a cal, como afirmado por Niedringhaus [1], Fruehan [2] e Pretorius [3]. Entretanto, sua utilização pode provocar um elevado desgaste nos refratários e contaminação do meio ambiente (devido a emissão de compostos de flúor), como visto em Maclean [4]. Diversos trabalhos, como Magneöv [5], Volkmann [6] e Tribe [7], vêm sendo realizados visando sua substituição, sendo possíveis opções a sodalita e a barrilha. A sodalita, inclusive, é apresentada como vantajosa economicamente por Silva [8] que a testou em uma estação de tratamento de uma usina semi-integrada. Além disso, o uso de sodalita e barrilha podem favorecer as condições do meio ambiente visto que produzem uma escória livre de flúor, sendo mais facilmente tratada.

A adição de alumínio também é estudada e a melhoria na eficiência de dessulfuração quando se adiciona é causada exatamente pela diminuição das fases sólidas formadas no entorno da partícula de cal e não devido à diminuição no teor de oxigênio do banho, novamente afirmado por Niedringhaus [1].

Visando corroborar os resultados práticos obtidos nos testes experimentais e estudados em literatura, é utilizado o recurso de termodinâmica computacional (FactSage). Com o uso deste software é possível identificar as fases formadas no equilíbrio, tanto para as misturas quanto para o equilíbrio metal-misturas. Esse resultado é importante de forma a possibilitar uma análise ainda mais profunda das fases sólidas formadas e seu comportamento em relação a eficiência.

Grillo [9] propôs uma metodologia de análise para prever a eficiência das misturas dessulfurantes de ferro-gusa levando como base as fases sólidas de CaO formadas

e afirma que há a necessidade de se considerar a quantidade de CaO no líquido, obtendo correlações de  $R^2 > 0,99$ .

Oliveira [10], através de análises de simulações termodinâmicas (FactSage) e da correlação destes com os resultados experimentais, apresentou um parâmetro chamado fator de dessulfuração (FDeS) onde leva-se em conta o CaS formado na escória, obtendo correlações de  $R^2 = 0,990$ , que pode ser visto na Equação 4.

$$\text{FDeS} = \% \text{CaO}_s + \% \text{CaO}_l - (\% 3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \% 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{CaS}) \quad (4)$$

O uso destes fatores em conjunto com a análise dos resultados obtidos via softwares computacionais, como o FactSage, têm sido de grande importância para aprofundamento do conhecimento das relações entre a eficiência do processo de dessulfuração e as fases sólidas formadas durante o processo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de execução dos procedimentos experimentais e os materiais utilizados, bem como suas composições químicas e quantidades adicionados encontram-se aqui determinados e expostos.

### 2.1 Análise Química

A cal, fluorita e sodalita para a elaboração das misturas dessulfurantes foram fornecidas pela Tecnosulfur e a barrilha (alta pureza – Casa da Química) e o alumínio eletrolítico utilizado (>99,5% de Al) foram cedidos pelo IFES. Todas as composições químicas foram fornecidas pelas empresas e estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1-** Composição química das matérias primas fornecidas pelas empresas.

Reagentes	CaO	CaC <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Outros	(PPC)**
Cal*	92.1	-	-	1.5	0.37	0.53	-	-	-	-	1.7	3.8
Sodalita	-	-	-	48	21	1	13	5.9	3.5	-	1.7	6
Barrilha	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>99.99	<0.01	-
Fluorita	-	-	95	2.5	-	-	-	-	-	-	2.5	-

\*Reatividade da Cal= 381ml de ácido. \*\*Perda por calcinação

Fonte: Tecnosulfur, 2016.

O ferro-gusa também foi fornecido pela empresa Tecnosulfur. A composição química cedida pela empresa, pode ser vista na Tabela 2.

**Tabela 2-** Composição química do ferro-gusa de aciaria fornecido pela empresa Tecnosulfur.

Porcentagem em massa (%)					
Fe	C	Si	P	S	Mn
94,74	4,6	0,2	0,11	0,05	0,3

Fonte: Tecnosulfur, 2016.

O ferro-gusa fornecido foi fundido em forno de indução com intuito de homogeneizar o material. Este, após fundido, foi vertido em moldes de ferro fundido em formato de placas e posteriormente dividido em pedaços de 1kg aproximadamente cada um.

A composição química final foi confirmada via espectrometria de emissão óptica pertencente ao Laboratório de Caracterização do Ifes-Campus Vitória.

## 2.2 Definição das Misturas Dessulfurantes

Vários fluxantes, como já demonstrado, podem ser utilizados em conjunto com a cal, sendo assim, as misturas propostas foram basicamente formadas de uma fonte dessulfurante (CaO) e uma fonte de agente fundente (fluorita, barrilha ou sodalita). Além disso, misturas com adição de alumínio também foram propostas.

Na Tabela 3 constam as misturas propostas, bem como o objetivo da proposição de cada grupo de misturas. Nestas foi considerada a utilização de 1 kg de ferro gusa para cada teste a ser realizado, aproximadamente.

Tabela 3- Misturas dessulfurantes propostas

Comparar a adição de 5% de diversos fundentes	
Nome da mistura	Mistura dessulfurante
M8-10CF5	10g Cal (1 a 3mm) + 5% CaF <sub>2</sub>
M19-10CS5	10g Cal (1 a 3mm) + 5% Sodalita
M17-10CB5	10g Cal (1 a 3mm) + 5% Barrilha
Comparar a adição de 10% de diversos fundentes	
Nome da mistura	Mistura dessulfurante
M2-10CF10	10g Cal (1 a 3mm) + 10% CaF <sub>2</sub>
M18-10CS10	10g Cal (1 a 3mm) + 10% Sodalita
M10-10CB10	10g Cal (1 a 3mm) + 10% Barrilha
Avaliar o efeito da adição de alumínio	
Nome da mistura	Mistura dessulfurante
M9-10CF5+Al	10g Cal (1 a 3mm) + 10% CaF <sub>2</sub> + 1g de Al
M3-GAI10CF5	Gusa com 0,1% de Al + 10g Cal (1 a 3mm) + 5% de CaF <sub>2</sub>

Estas misturas propostas serão analisadas de acordo com os objetivos acima dispostos, sendo colocadas em comparação, respeitando parâmetros como fluxantes utilizados, quantidade utilizada e objetivo de análise.

A Tabela 4 expõem detalhadamente a composição química das misturas propostas.

Tabela 4- Composição química em massa das misturas dessulfurantes propostas.

Misturas	Composição Química (g)									
	CaO	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaC <sub>2</sub>	MgO	Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M2 10CF10	10	0	1.1	0.04	0.19	0	0	0.06	0	0
M3 GAI10CF5	10	0	0.52	0.04	0.19	0	0	0.06	0	0
M8 10CF5	10	0	0.52	0.04	0.19	0	0	0.06	0	0
M9 10CF5+Al	10	0	0.52	0.04	0.19	0	0	0.06	1	0
M10 10CB10	10	1.16	0	0.04	0.16	0	0	0.06	0	0
M17 10CB5	10	0.58	0	0.04	0.19	0	0	0.06	0	0
M18 10CS10	10	0.16	0	0.29	0.74	0.07	0	0.01	0	0.04
M19 10CS5	10	0.07	0	0.16	0.44	0.03	0	0.01	0	0.02

## 2.3 Termodinâmica Computacional

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados com o software FactSage 7.0 e os bancos de dados utilizados para a avaliação das misturas e escórias foram o Factps, FToxid e FTMisc. Dentro de cada banco de dados escolhido existem sub-bancos de dados (SlagA e SlagH) que atuam de forma a selecionar de maneira mais precisa os compostos presentes na mistura estudada.

Com estas informações, foi possível calcular o fator de dessulfuração (Fds) e o fator de dessulfuração total (Fds<sub>t</sub>) propostos anteriormente e este foi comparado com a

eficiência em cada processo, buscando determinar a correlação destas duas variáveis em termos de  $R^2$ , utilizando regressão linear.

## 2.4 Procedimentos Experimentais

Na realização dos experimentos foram utilizados cadinhos de grafite de alta pureza, sendo suas características apresentadas como pureza de 99,99%, com as dimensões de 70 mm de diâmetro interno, 90 mm de diâmetro externo e 110mm de altura.

Foi utilizado, durante os experimentos, um forno de resistência, com potência de 12kW, tensão de 220 volts, corrente de 50 amperes, quatro entradas de Termopar tipo “S” e temperatura máxima de trabalho de 1650°C.

As massas sólidas de gusa foram pesadas, e em seguida colocadas nos cadinhos, para serem inseridas no forno pela parte superior com o auxílio de um tenaz. Em seguida, o forno é fechado.

Buscando o completo controle da atmosfera interna do forno, foi inserido um cadinho de MgO ao redor do cadinho de grafite trabalhado. Além disso, foi introduzido um tubo de alumina para a injeção de argônio no sistema. O argônio utilizado foi o comercial a uma vazão de aproximadamente 4 NI/min. A injeção de argônio foi iniciada junto com o início do aquecimento e permaneceu durante todo o tempo dos experimentos e também durante o resfriamento para que o carbono do cadinho não fosse consumido pela reação com o oxigênio do ar.

Uma vez atingida a temperatura de trabalho, 1400°C, foi verificada a completa fusão do ferro-gusa e por meio de uma entrada secundária, em seguida, foram feitas as adições dos materiais dessulfurantes. Para auxiliar nas adições, foi utilizado um tubo de aço inoxidável visando direcionar o material para dentro do cadinho. A extremidade inferior deste tubo ficava dentro do cadinho, mas sem tocar o banho, como exposto na Figura 1(A). Também expostos na Figura 1(B e C), estão exibidos a haste e o agitador mecânico utilizados nos experimentos, com rotação constante de 400rpm, o qual foi posicionado em cima do forno e sua haste passada pela abertura deste após a adição da mistura dessulfurante. A agitação foi interrompida a cada retirada de amostra e, logo após, reiniciada

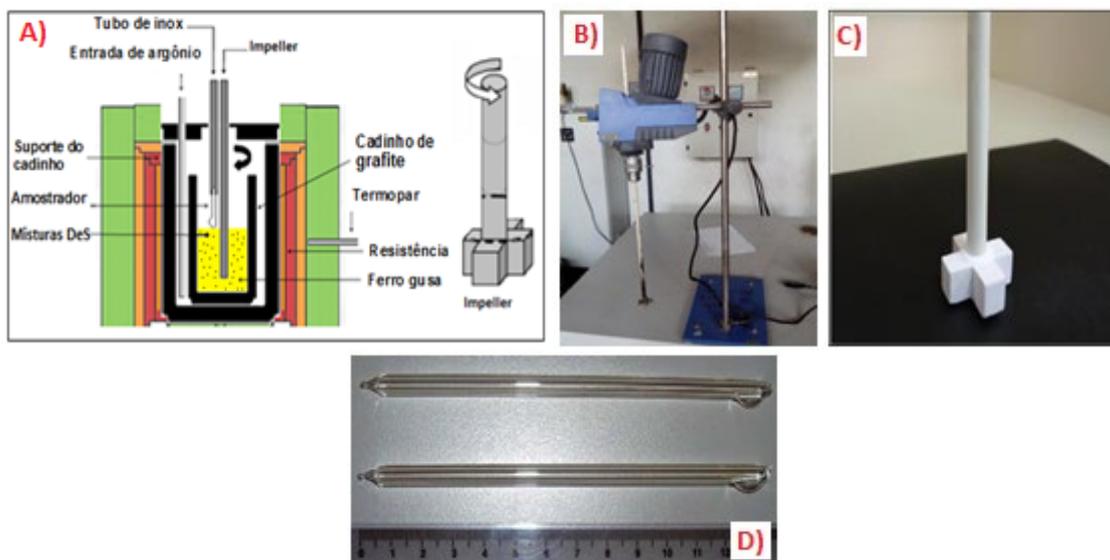


Figura 1– Diagrama esquemático dos experimentos realizados.

O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento, utilizando-se um cronômetro digital. Foram retiradas amostras antes das adições e nos tempos de 5, 10, 15, 20 e 30 minutos após as adições.

As retiradas de amostras também foram feitas pela entrada principal do forno localizada no centro da tampa, por meio de amostradores à vácuo, os quais podem ser vistos na Figura 1(D). Cada amostra pesa aproximadamente 10 gramas.

Após os experimentos, foi determinada a variação do teor de enxofre no metal, por meio de análise química através de um analisador simultâneo de carbono e enxofre da marca LECO, modelo CS-444 LS.

O rendimento do processo é então calculado de acordo com a Equação 5.

$$\eta (\%) = \frac{[S]_{inicial} - [S]_{final}}{[S]_{inicial}} \times 100 \quad (5)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos procedimentos experimentais e as análises realizadas, de acordo com os objetivos, são aqui discutidos e expostos.

#### 3.1 Análise Química do Ferro-Gusa

A Tabela 5 mostra o resultado encontrado na análise da composição química do ferro-gusa utilizado nos experimentos de dessulfuração.

**Tabela 5-** Análise da composição química do ferro-gusa utilizado nos experimentos de dessulfuração.

Porcentagem em massa (%)					
Fe	C	Si	P	S	Mn
92,5	4,7	0,30	0,11	0,04	0,15

Como observado na Tabela 5, os resultados encontrados da composição química do ferro-gusa estão coerentes com os valores informados pelos fornecedores.

#### 3.2 Resultados das Simulações Computacionais

Na Tabela 6 pode ser visualizada a concentração de equilíbrio de enxofre no ferro-gusa para cada tratamento. Para efeito comparativo, as simulações foram feitas partindo de um mesmo valor de enxofre, que foi determinado nas análises químicas do metal (%S=0,04). Também são expostos os valores encontrados para o teor de enxofre ao longo do tempo durante o processo experimental realizado. Utilizando-se a Equação 5 calculou-se o valor da eficiência em cada experimento.

**Tabela 6-** Concentração de equilíbrio de enxofre calculada via termodinâmica computacional.

Misturas	0	5	10	15	20	30	%S <sub>inicial</sub>	%S <sub>final</sub>	%S <sub>equilíbrio</sub>	$\eta$ (%)
<b>M2</b> <b>10CF10</b>	0.0398	0.0134	0.0027	0.0019	0.0017	0.0011	0.0398	0.0011	3.76E-05	97.24
<b>M3</b> <b>GAI10CF5</b>	0.0392	0.0108	0.005	0.0036	0.0016	0.0015	0.0392	0.0015	1.50E-05	96.17
<b>M8</b> <b>10CF5</b>	0.0418	0.0268	0.0173	0.0079	0.0023	0.0017	0.0418	0.0017	4.71E-05	95.33
<b>M9</b> <b>10CF5+Al</b>	0.0435	0.0159	0.0125	0.009	0.0027	0.0022	0.0435	0.0022	1.50E-05	94.94
<b>M10</b> <b>10CB10</b>	0.0443	0.0259	0.0106	0.0086	0.0074	0.0051	0.0443	0.0051	5.67E-05	88.49
<b>M17</b> <b>10CB5</b>	0.0427	0.0295	0.0246	0.0217	0.0185	0.0133	0.0427	0.0133	5.45E-05	68.85
<b>M18</b> <b>10CS10</b>	0.0425	0.0275	0.0241	0.0216	0.0187	0.0152	0.0425	0.0152	5.44E-05	64.24
<b>M19</b> <b>10CS5</b>	0.0384	0.0291	0.0269	0.0245	0.0228	0.0208	0.0384	0.0208	5.36E-05	45.83

Todas as misturas a base de Cal possuem valores próximos de enxofre de equilíbrio, enquanto as misturas com adição de Al apresentam um valor menor deste, entretanto ainda na mesma ordem de grandeza. Esse resultado indica que as escórias, em ambas as situações, possuem o mesmo potencial termodinâmico para remover o enxofre do banho. Dessa forma, fatores cinéticos tornam-se preponderantes para descrever qual será a melhor escória dessulfurante. Foram então realizadas simulações das condições de equilíbrio para as misturas dessulfurantes a 1400°C, sem a presença do ferro-gusa, a fim de identificar a quantidade e composição química das fases líquidas e sólidas formadas nessas escórias, na temperatura de trabalho. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para o equilíbrio apenas das escórias a 1400°C, obtidas pelo FactSage 7.0.

**Tabela 7-** Fases sólidas formadas nas misturas dessulfurantes obtidas através das simulações e aquecimento da escória a 1400°C utilizando FactSage.

Misturas	Sólidos (g)	% de Fases Sólidas formadas			Líquidos (%)	$\eta$ (%)	
		CaO	MgO	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>			
<b>M2</b>	<b>10CF10</b>	9.50	82.87	0.51	0.00	14.83	97.24
<b>M3</b>	<b>GAI10CF5</b>	9.58	88.09	0.54	0.00	10.99	96.17
<b>M8</b>	<b>10CF5</b>	9.58	88.09	0.54	0.00	10.93	95.33
<b>M9</b>	<b>10CF5+Al</b>	9.44	87.38	0.00	0.00	11.76	94.94
<b>M10</b>	<b>10CB10</b>	9.76	94.22	0.48	0.00	4.29	88.49
<b>M17</b>	<b>10CB5</b>	9.72	93.42	0.47	0.00	4.28	68.85
<b>M18</b>	<b>10CS10</b>	8.41	74.73	0.00	0.00	17.11	64.24
<b>M19</b>	<b>10CS5</b>	9.23	83.89	0.00	2.17	9.77	45.83

Na análise dos dados da Tabela 7 verifica-se que o aumento da concentração de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favoreceu a formação dos compostos sólidos de silicato tricálcio (3CaO.SiO<sub>2</sub>). De acordo com Fruehan [2] e Ohya [11], que estudaram a influência da camada sólida no processo de dessulfuração de ferro-gusa, o aumento da quantidade dos compostos (3CaO.SiO<sub>2</sub>, 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO.SiO<sub>2</sub>) na escória, prejudicam a dessulfuração. De acordo com esses estudos, uma camada desses compostos se forma ao redor das partículas de CaO, prejudicando a difusão do enxofre e aumentando a temperatura de fusão da partícula. As composições químicas das fases líquidas constam na Tabela 8.

**Tabela 8-** Composição química (porcentagem em massa) da fase líquida obtida através das simulações e aquecimento da escória a 1400°C utilizando FactSage.

Misturas		% das Fases líquidas formadas								Líquido (%)	Viscosidade (poise)
		CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
<b>M2</b>	<b>10CF10</b>	4.92	1.67	9.66	0.35	0	0.01	0	0	14.83	0.553
<b>M3</b>	<b>GAI10CF5</b>	4.42	1.76	4.81	0.37	0	0.02	0	0	10.99	0.819
<b>M8</b>	<b>10CF5</b>	4.42	1.76	4.81	0.37	0	0.02	0	0	10.93	0.819
<b>M9</b>	<b>10CF5+Al</b>	5.20	1.76	4.81	0.84	0.00	0.01	0.00	0.00	11.76	0.892
<b>M10</b>	<b>10CB10</b>	2.79	1.56	0	0.38	0.48	0.1	0	0	4.29	1,996
<b>M17</b>	<b>10CB5</b>	3.22	1.84	0	0.37	0.57	0.11	0	0	4.28	1,996
<b>M18</b>	<b>10CS10</b>	14.14	6.58	0	2.53	1.23	0.09	0.46	0.25	17.11	2,003
<b>M19</b>	<b>10CS5</b>	7.82	3.55	0	1.47	0.6	0.09	0.25	0.17	9.77	2,042

Verifica-se que a fase líquida tem papel secundário na dessulfuração do ferro-gusa, visto que a fração de fase líquida é menor em relação a fase sólida, como observado por Grillo [9] e Oliveira [10] em estudos anteriores. Neste caso, a remoção do

enxofre no metal é realizada pela partícula sólida do CaO, que através da agitação é levada até o seio do metal, reagindo com o enxofre e formando CaS. A fase líquida tem o papel de dissolver o CaS e o silicato tricálcio formado, evitando que estas fases se mantenham em torno da partícula de CaO e prejudiquem a difusão do enxofre até a partícula de CaO. Este comportamento da fase líquida fica evidente quando é realizado um balanço de massa para conhecer a composição das escórias finais e, posteriormente, o cálculo das fases presentes nas escórias na temperatura de 1400°C. As fases formadas nas escórias finais constam na Tabela 9.

**Tabela 9** - Composição das fases sólidas formadas nas escórias finais dos experimentos.

Misturas	Sólidos (g)	% das Fases Sólidas				Líquidos (%)	$\eta$ (%)	
		CaO	MgO	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	CaS			
<b>M2</b>	<b>10CF10</b>	9.45	81.8	0.00	0.00	0.76	17.41	97.24
<b>M3</b>	<b>GAI10CF5</b>	9.52	86.9	0.00	0.00	0.78	12.34	96.17
<b>M8</b>	<b>10CF5</b>	9.53	87.00	0.00	0.00	0.72	12.28	95.33
<b>M9</b>	<b>10CF5+Al</b>	9.41	85.81	0.00	0.00	0.86	13.33	94.94
<b>M10</b>	<b>10CB10</b>	9.89	91.8	0.48	2.40	0.85	4.48	88.49
<b>M17</b>	<b>10CB5</b>	9.91	91.2	0.48	3.16	0.64	4.48	68.85
<b>M18</b>	<b>10CS10</b>	8.99	71.8	0.00	7.02	0.54	20.64	64.24
<b>M19</b>	<b>10CS5</b>	9.58	82.00	0.00	6.83	0.37	10.83	45.83

Os resultados evidenciam que a porcentagem de fase líquida das escórias finais foi maior do que as iniciais. Percebe-se que, com o aumento da fase líquida da escória, o teor de CaS e silicato tricálcio formados diminuem, o que permite concluir que a fase líquida dissolve essas fases, evitando que as mesmas se formem em torno da partícula de CaO e prejudiquem a dessulfuração. Desta forma, é possível inferir que as melhores misturas, serão aquelas que, na temperatura de trabalho, tiverem menor porcentagem das fases (3CaO.SiO<sub>2</sub>) e (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A composição química da escória líquida final pode ser vista na Tabela 10.

**Tabela 10** - Composição das fases líquidas nas escórias finais por balanço de massa (% em massa).

Misturas	% das Fases líquidas formadas									Líquido (%)	Viscosidade (poise)
	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
<b>M2</b>	<b>10CF10</b>	5.49	2.03	9.29	0.36	0.00	0.24	0.00	0.00	17.41	0.622
<b>M3</b>	<b>GAI10CF5</b>	5.00	2.13	4.49	0.38	0.00	0.35	0.00	0.00	12.34	0.931
<b>M8</b>	<b>10CF5</b>	4.96	2.11	4.49	0.38	0.00	0.34	0.00	0.00	12.28	0.926
<b>M9</b>	<b>10CF5+Al</b>	5.67	2.12	4.73	0.75	0.00	0.07	0.00	0.00	13.33	0.951
<b>M10</b>	<b>10CB10</b>	2.35	1.27	0.00	0.39	0.39	0.09	0.00	0.00	4.48	1,996
<b>M17</b>	<b>10CB5</b>	2.35	1.27	0.00	0.39	0.39	0.09	0.00	0.00	4.48	1,996
<b>M18</b>	<b>10CS10</b>	10.85	4.91	0.00	2.56	1.32	0.09	0.59	0.32	20.64	2,003
<b>M19</b>	<b>10CS5</b>	5.74	2.45	0.00	1.49	0.62	0.09	0.27	0.17	10.83	2,042

De posse dos dados das simulações é possível então calcular o fator de dessulfuração proposto por Oliveira [10]. Para se manter as mesmas condições de massa das escórias iniciais, as análises foram feitas divididas em dois grupos, 5 e 10% de fundente. Nestes casos, a fórmula utilizou os valores dos resultados em gramas ao invés de porcentagem, tendo em vista que podem ser todos divididos pelo mesmo fator, o que pode ser visto na Equação 6.

$$FDeS = CaO_{(s)} + CaO_{(l)} - (3CaO.SiO_{2(s)} + 3CaO.Al_2O_{3(s)} + CaS_{(s)}) \quad (6)$$

O resultado da Equação 6 pode ser encontrado na Tabela 11:

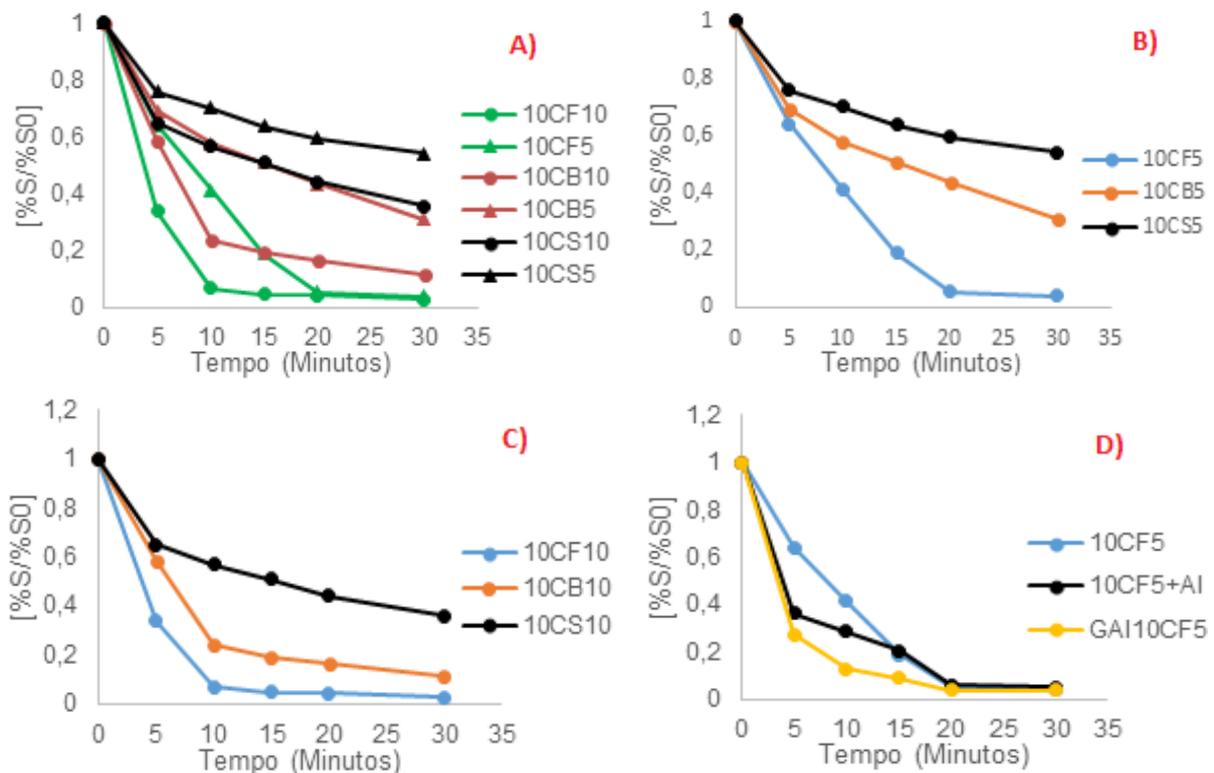
**Tabela 11 - Fator de dessulfuração das misturas de mesma massa a base de Cal**

Mistura	FDeS	$\eta$ (%)
<b>10CF10</b>	9.88903	97.24
<b>10CB10</b>	9.40927	88.49
<b>10CS10</b>	8.50816	64.24
<b>10CF5</b>	9.89233	95.33
<b>10CF5+Al</b>	9.8379	94.94
<b>Gusa Al 10CF5</b>	9.8571	96.17
<b>10CB5</b>	9.31164	68.85
<b>10CS5</b>	8.65325	45.83

De posse dos resultados, verifica-se que o fator de dessulfuração apresenta uma boa correlação com a eficiência do processo, sendo possível indicar que o fator de dessulfuração pode ser utilizado com alguma precisão para determinar qual mistura dessulfurante será mais eficiente em testes reais, a partir dos resultados termodinâmicos.

### 3.3 Avaliação Comparativa entre os Fluxantes

A Figura 2(A) expõe graficamente e comparativamente a variação da  $[\%S/\%S_0]$  em relação ao tempo, para diversos fluxantes com adições de 5% e 10% nas misturas dessulfurantes. O recurso  $[\%S/\%S_0]$  é utilizado pois mesmo que seja possível homogeneizar bastante o ferro-gusa, sempre haverá uma pequena variação da %S inicial das amostras. Com este recurso, todas as curvas partem do ponto de valor unitário e decrescer à medida que enxofre é retirado do banho, tornando a interpretação do gráfico melhor.



**Figura 6-** Avaliação comparativa da variação da  $[\%S/\%S_0]$  com o tempo para diversos fluxantes

A utilização de 10% dos fundentes, para todas as situações estudadas, mostrou-se mais eficiente quando comparados com a utilização de 5% dos mesmos, principalmente nos tempos iniciais de tratamento destes experimentos. Durante os 10 minutos iniciais, a mistura 10CF10 apresentou 93,2% de eficiência de dessulfuração. Já a mistura 10CF5 obteve 52,4% de eficiência após 10 minutos, só alcançando resultado semelhante após de 20 minutos de tratamento. Esse resultado é condizente com o apresentado por Niedringhaus [1], que afirma que o aumento da concentração de fluorita de 5 para 10% eleva a quantidade de líquidos da escória, eliminando o CaS, os silicatos e os aluminatos de cálcio que se formam envolta da partícula de CaO durante a reação de dessulfuração. Assim, esses compostos não agiriam de forma a limitar a reação.

Os outros fundentes apresentaram comportamento semelhante ao da fluorita, sendo a utilização de 10% destes mais eficiente do início ao final dos experimentos.

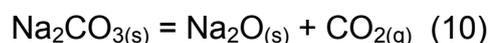
### 3.4 Análise Comparativa da Adição de 5% de Fluxante

A Figura 2(B) expõe graficamente e comparativamente a variação da [%S/%S<sub>0</sub>] em relação ao tempo, para a adição de 5% de fluxantes nas misturas dessulfurantes, e verifica-se que a eficiência do processo de dessulfuração é pronunciadamente maior quando se utiliza 5% de fluorita em comparação com a mesma adição de outros fluxantes. Dessa forma confirma-se que a fluorita é muito mais eficiente na formação de fase líquida no processo, eliminando as fases que se formam ao redor da partícula de CaO (notadamente CaS, silicatos e aluminatos de cálcio) evitando que estes limitem a reação. Observa-se também que o processo é notadamente menos pronunciado a partir de 20min de reação. Esse patamar praticamente estável após 20min de experimento sugere que não há necessidade de processos longos de dessulfuração, podendo estes serem realizados com um máximo de 20min em laboratório e com menos tempo industrialmente.

### 3.5 Análise Comparativa da Adição de 10% de Fluxante

Novamente, a Figura 2(C) expõe a variação da [%S/%S<sub>0</sub>] em relação ao tempo, para a adição de 10% de fluxante nas misturas dessulfurantes, e a fluorita mostrou-se mais eficiente que os outros fluxantes, quando adicionados nas mesmas condições. Esse comportamento era esperado, como já visto anteriormente que incrementos dos fundentes até a composição de 10% (principalmente a fluorita) nas misturas dessulfurantes são benéficos ao processo, evitando a formação dos sólidos limitantes já citados.

Segundo Oliveira [9] e Grillo [10], quando a sodalita é utilizada, há a formação de compostos sólidos como 3CaO.SiO<sub>2</sub> e 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em maior quantidade do que em outras situações devido a presença de sílica e alumina na composição desta. Essa maior formação prejudica a reação de dessulfuração, explicando seu pior resultado. Já as misturas contendo barrilha não apresentaram o resultado esperado, uma vez que o Na<sub>2</sub>O, produto da decomposição do carbonato de sódio, gera uma escória de maior basicidade e conseqüentemente, com maior capacidade de sulfeto e partição de enxofre que as escórias de fluorita. Além disso, a decomposição do carbonato de sódio pode elevar a agitação do banho metálico devido a liberação de CO<sub>2</sub>, como mostrado na equação 10.



Uma das possíveis causas para a menor eficiência da barrilha pode ser relacionada a reação de parte deste  $\text{Na}_2\text{O}$  com o carbono do cadinho de grafite utilizado nos testes, uma vez que na temperatura de trabalho, essa reação é termodinamicamente possível. Alguns autores, como Iwai [12], Pak [13], afirmam que é possível o carbono reduzir tanto o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  quanto o  $\text{Na}_2\text{O}$  gerando gases, como exposto nas equações 11 e 12.



### 3.6 Análise Comparativa da Adição de Alumínio

Finalmente, a Figura 2(D) expõe graficamente e comparativamente a variação da  $[\%S/\%S_0]$  em relação ao tempo, para a adição de alumínio nas misturas dessulfurantes. Essa adição, de maneira geral, aumenta a eficiência do processo de dessulfuração para tempos inferiores a 20min, ponto no qual estas passam a se comportar de forma semelhante as misturas que não sofreram adição. A taxa de remoção do enxofre é melhorada uma vez que o alumínio adicionado promove a desoxidação do banho, que é uma das condições ideais para uma melhor reação de dessulfuração. Além disso, nota-se uma diferença entre a eficiência na remoção de enxofre quando se compara a mistura que sofreu adição de alumínio metálico juntamente com a escória (10CF5+Al) e o gusa que teve adição prévia de Al (GAI10CF5), para a mesma quantidade de cal e fluorita. O fator preponderante para o menor desempenho da adição em conjunto com a escória foi o fato de que o alumínio encontra dificuldade para se dissolver nos minutos iniciais do tratamento, permanecendo aglomerado junto da escória e reagindo de forma mais lenta do que quando já presente na composição do ferro-gusa.

## 4 CONCLUSÃO

O fundente que apresentou melhor eficácia foi a fluorita, seguido pela barrilha e por sodalita respectivamente. Uma das razões foi que a utilização de  $\text{CaF}_2$  suprime com mais eficiência a formação de das fases sólidas limitantes ao processo de dessulfuração.

O fator de dessulfuração proposto por Oliveira [10] mostrou-se bastante coerente com os resultados encontrados experimentalmente para a eficiência do processo. O aumento do fator implica em um aumento da eficiência do processo.

Em todos os casos houve aumento da eficiência do processo quando foram utilizadas maiores quantidades de fluxantes. Em alguns casos o ganho foi bastante expressivo, como na sodalita (45,83% para 62,24%) e em outros foram menos pronunciados como na fluorita (95,33% para 97,24%).

Levando-se em conta a restrição do amplo uso de fluorita devido aos custos operacionais e a degradação do meio ambiente provocada, torna-se mais viável manter a utilização em torno de 5%.

A adição de Al se mostrou eficiente em ambas a situações estudadas, principalmente nos instantes iniciais do processo. Além disso, a ordem de adição desse elemento interfere diretamente no desempenho do processo, uma vez que se adicionado juntamente com a escória, ele pode ter sua dissolução dificultada devido a formação de compostos sólidos nos instantes iniciais.

## Agradecimentos

Agradecimentos a Capes e Fapes pelo financiamento da bolsa de pesquisa e ao Ifes – Campus Vitória pelos equipamentos e conhecimento especializado.

## REFERÊNCIAS

- 1 Niedringhaus JC, Fruehan RJ. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF<sub>2</sub> desulfurization of carbon-saturated iron. Metallurgical Transactions B. v. 19B. p. 261-268. 1988.
- 2 Mcfeaters LB, Fruehan RJ. Desulfurization of bath smelter metal. Metallurgical and Materials Transactions B. v. 24B. p. 441-447. 1993.
- 3 PRETORIUS. E. The effect of fluorspar in steelmaking slags. (S.L.). Baker Refractories. 2005.
- 4 Maclean JR. Potential role of feldspar/feldspathoid minerals in secondary steelmaking. Iron and Steelmaking. v. 24. n. 5. 1997.
- 5 Magnelöv M, Carlsson-dahlberg A, Gustavsson L, Björkvall J, Björkman B. Iron losses during desulphurization of hot metal utilizing co-injection of Mg and CaC<sub>2</sub> combined with nepheline syenite. 2015. Ironmaking and Steelmaking. v. 42. n.7. p. 525-532. 2015.
- 6 Volkmann A. Utilização da sodalita Nefelínica em substituição a fluorita na aciaria da USIMINAS. Revista Metalurgia e Materiais. v. 59. n. 533. pp. 16-19. 2003.
- 7 Tribe TS, Kingston PW, Macdonald JB, Caley WF. Reduction of fluorspar consumption in secondary steelmaking. Ironmaking and Steelmaking. n. 2. v. 21. p. 145-149. 1994.
- 8 Silva MA. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte: UFMG, 98p. 2012.
- 9 Grillo FF. Estudo da substituição da fluorita por alumina ou sodalita e cal por resíduo de mármore em escórias sintéticas dessulfurantes [tese de doutorado]. São Paulo; 2015.
- 10 Oliveira JR, Sampaio RA, Broseghini FC, Oliveira HCC, Grillo FF, Viana EA. Use of Computational Thermodynamic Software in Study of Desulfurizing Mixtures of Hot Metal. AISTech 2014 Proceedings, p. 1207-1212, 2014.
- 11 Ohya, T. Desulfurization of hot metal with burnt lime. Steelmaking Proceedings. Vol. 60, 1977.
- 12 Iwai H, Kunisad K. Desulfurization and simultaneous dephosphorization of molten iron by Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> Fluxes. ISIJ International, v.29, n.2, p 135-139, 1989
- 13 Pak JJ, Fruehan R. Dynamics of the hot metal dephosphorization with Na<sub>2</sub>O slags. Metallurgical and Materials Transactions B-process – Metallurgical Transactions B 18. 687-693.