

ESTUDO DA DESSULFURAÇÃO DA LIGA FERRONÍQUEL ATRAVÉS DA INJEÇÃO DE AGENTE DESSULFURANTE COM A TECNOLOGIA TECNOSULFUR NO REFINO METALÚRGICO¹

José Antônio Miguel Rodrigues Júnior²

Ronaldo Carius da Cunha³

Marcos Santos⁴

Geraldo Paixão⁵

Resumo

A demanda por aços inoxidáveis austeníticos, assim como aços ligados ao níquel, vem se mostrando cada vez mais intensa face ao período de aceleração do crescimento econômico global observado nos últimos anos. Em consonância com este cenário, diversos projetos para instalação de novas usinas de produção de níquel via processo pirometalúrgico vêm sendo aprovados, assim como projetos contemplando aumento da capacidade produtiva de operações existentes. Desta forma, torna-se cada vez mais nítida a necessidade de se otimizar processos, reduzindo-se tempo e custo. O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados dos testes em escala industrial realizados na Anglo American Brasil – Codemin com o intuito de otimizar o processo de dessulfuração da liga ferroníquel através da utilização de agentes dessulfurantes por injeção profunda com nitrogênio, analogamente ao que é praticado atualmente em diversos processos siderúrgicos, em parceria com a empresa Tecnosulfur. Para isso, foi instalada uma planta-piloto de dessulfuração na unidade de refino metalúrgico da liga, através da qual foram testadas diversas composições de agentes dessulfurantes e diferentes ajustes de parâmetros operacionais de injeção. Os resultados obtidos mostram que é possível atingir redução do tempo de corrida, e aumento da taxa de dessulfuração.

Palavras-chave: Dessulfuração; Ferroníquel; Níquel; Refino.

STUDY OF FERRONICKEL DESULPHURIZATION THROUGH INJECTION OF DESULPHURIZING AGENT WITH TECNOSULFUR TECHNOLOGY AT REFINING

Abstract

The high demand for austenitic stainless steel, as well as Ni alloy steel can be experienced recently due to acceleration of global economic growth. In this context, many projects for new Nickel operations plants have been approved as well as increase capacity projects for pyrometallurgical treatment of Nickel ore. For this reason, it is clearly observed the strategic necessity of processes optimization, reducing times, costs and adding value to the final product. The objective of this paper is to show the results of industrial scale tests carried out at Anglo American – Codemin aiming the optimization of the dusulphurization of ferronickel alloy through the submerged injection of desulphurizing agents with nitrogen, analogous to how it is made in siderurgical process, in partnership with Tecnosulfur. The results has shown that it is possible to achieve reduction in tap-to-tap time, as well as improvements in desulphurization rates.

Key words: Dusulphurization; Ferronickel; Nickel; Refining.

¹ *Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Metalurgista, Chefe do Depto. de Operação de Fornos – Anglo American - Codemin*

³ *Técnico Metalúrgico, Assistente Técnico – Tecnosulfur*

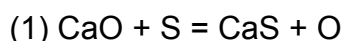
⁴ *Técnico Metalúrgico, Gerente de Assistência Técnica*

⁵ *Técnico Mecânico, Diretor Técnico – Tecnosulfur*

1 INTRODUÇÃO

A Anglo American – Codemin opera uma usina de produção níquel através do processo pirometalúrgico, tendo como produto final a liga ferroníquel, contendo aproximadamente 35% de níquel e 65% de ferro. Para obtenção desta liga em fornos elétricos de redução, é necessário previamente que o minério seja submetido a um processo de calcinação em fornos rotativos, utilizando-se como fonte de energia para o processo a queima do óleo 2A, e também a queima de cavacos de madeira que ainda possuem a dupla função de atuar como agente redutor para o processo. Todavia, o enxofre contido neste óleo não sofre combustão completa e parte dele acaba sendo incorporada ao minério calcinado. Na grande maioria das outras plantas pirometalúrgicas de produção de ferroníquel, utiliza-se como agente redutor o carvão mineral, o que faz com que a incorporação de enxofre ao minério seja ainda mais intensa. Desta forma, torna-se necessária a realização de um processo de dessulfuração da liga FeNi com a finalidade de se atingir as especificações requeridas pelos clientes.

Atualmente, o processo de dessulfuração da liga FeNi na Anglo American - Codemin é realizado no FEA de Refino, em meio oxidante, através da adição de cal. Assim sendo, a reação de dessulfuração ocorre na superfície de contato entre metal e escória, de modo que os compostos formados pelo enxofre durante a reação (sulfetos) são eliminados através da escória. A equação química que descreve o processo é a seguinte:



Durante o refino, também pratica-se o sopro de oxigênio no forno para acelerar a fusão da sucata e também para promover uma melhor agitação do banho. No entanto, este sopro faz com que o equilíbrio acima citado tenda se mover para a esquerda, dificultando a dessulfuração. Como prova prática disso, sabemos que a taxa de dessulfuração é reduzida gradativamente quando se faz necessária a prática de mais de uma escória. Também é importante salientar que a liga FeNi obtida apresenta baixos teores de C e Si (0,030% e <0,001% respectivamente) e conseqüentemente ela possui baixa disponibilidade de energia para o seu aquecimento através do sopro de oxigênio. E isso também dificulta a ocorrência de um meio redutor, que facilitaria a reação de dessulfuração. Em complemento, quando o teor de enxofre do metal de eleva para valores acima de 0,180% costuma-se fazer a adição de Alumínio para desoxidar o banho aumentando significativamente o custo do processo, além de aumentar o consumo de eletrodos, energia elétrica, cal e massa refratária no forno.

O objetivo deste estudo foi desenvolver um novo processo de dessulfuração onde fosse possível obter maiores taxas de dessulfuração, redução do tempo de corrida e por conseguinte redução de custos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Planta-piloto

Para realização deste estudo foi instalada uma planta-piloto de dessulfuração na unidade de refino metalúrgico da liga FeNi, com o intuito de desenvolver através de testes o agente dessulfurante que apresentasse a performance requerida pelo processo. Esta planta-pilto era constituída de um Sistema de Injeção construído conforme Norma NR 13 para vasos de pressão, capacidade para 1.500 litros, com

sistema automático para abastecimento, suporte para movimentação e troca de lança refratária, manifold completo e sistema integrado para operação automatizada por CLP com sistema supervisório e software específico.

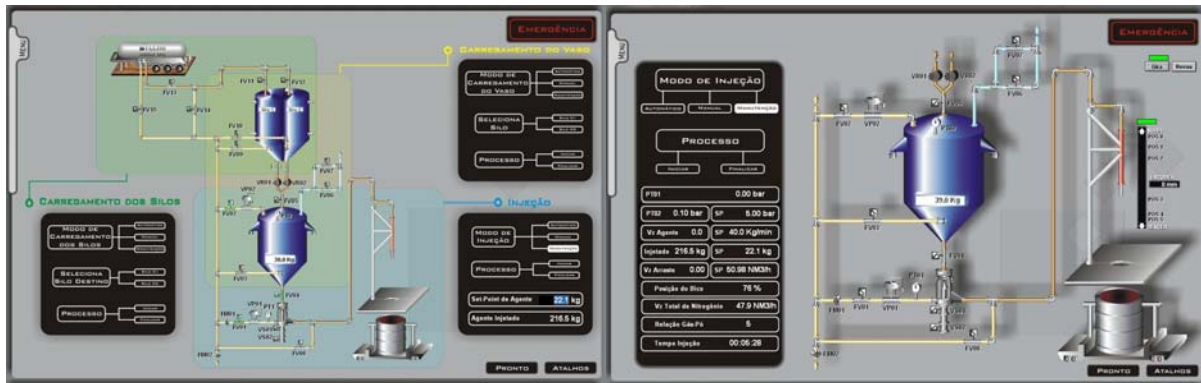


Figura 1 – Representação esquemática da planta-piloto instalada para realização dos testes.

2.2 Agentes Dessulfurantes

Os agentes dessulfurantes utilizados foram sendo desenvolvidos de acordo a performance apresentada em cada injeção. As variáveis observadas eram: %S inicial e final, %C inicial e final, tempo de injeção, tempo de ciclo, agitação do banho / projeção de material e formação de escória emulsiva.

Após o carregamento da panela com o metal proveniente do forno de redução a 1.450°C, onde também é feita adição de cal e sopro de oxigênio para promover a desfosforação, a panela com 25 toneladas da liga ferroníquel era submetida à injeção profunda do agente dessulfurante com lança refratária submersa.



Figura 2 – Planta-piloto de dessulfuração em funcionamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ajustes Operacionais

No total foram feitas 67 injeções até que se pudesse obter resultados satisfatórios e comprovar a eficiência do processo. Diversos problemas operacionais foram enfrentados durante a realização dos testes e a tabela a seguir mostra de maneira objetiva o tratamento dado a cada um deles.

Tabela 1 – Resumo dos principais problemas operacionais enfrentados durante a realização do teste

Problema	Causa	Conseqüência	O que foi feito
Entupimento da lança	Baixa temperatura / fluidez do metal.	Não é possível injetar toda quantidade de agente necessária.	Adição de CaSi nas corridas com metal a baixa temperatura.
Incorporação de carbono	Grande presença de CaC ₂ na composição química do agente.	Projeção de metal nos painéis e abóbada do forno de refino no momento do sopro do oxigênio.	Ajuste na composição do agente. Ajuste na taxa de injeção
Projeção de metal para fora da panela	Dimensões da panela Impossibilidade de se trabalhar com grande borda livre.	Risco de acidente. Perdas de material.	Ajuste na composição do agente. Ajustes na vazão da mistura N ₂ +agente
Dificuldade para remoção de escória	Escória de baixíssima fluidez (cascão).	Reincorporação de S ao metal no FEA de Refino.	Adaptação de um <i>skimmer</i> ao garfo da empilhadeira.



(a)

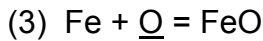
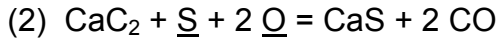


(b)

Figura 3 - Lança após o término da injeção sem utilização de CaSi (a) e com utilização de CaSi (b) adicionado à liga durante o vazamento do metal.

Um fenômeno importante observado durante as injeções de produtos à base carbureto de cálcio, foi a formação de uma escória emulsiva (espumosa, com alta geração de gases) cuja análise quantitativa em difratômetro R-X realizado no laboratório, detectou alta presença de FeO (~60%), CaO (~20%) e também alguma presença de Al₂O₃ e NiO. Esta escória é formada pelo fato de banho estar fortemente oxidado devido ao processo de desfosforação que é realizado imediatamente antes da injeção do dessulfurante. Assim sendo, o carbureto de cálcio se dissocia liberando

Ca^{2+} e C, sendo que este C reage com o O diluído no metal liberando o gás CO, conforme reações descritas abaixo:



Como existe alta disponibilidade de FeO na escória, conforme o oxigênio vai sendo consumido na primeira reação, o equilíbrio (3) desloca-se para a esquerda. Isso impede que a reação de dessulfuração ocorra. Portanto, podemos concluir que uma parte do agente é consumida para desoxidar o banho e que a dessulfuração começa a partir do desaparecimento desta escória, que é o momento a partir do qual podemos considerar que o meio passou de oxidante para redutor. Por este motivo, testou-se adicionar alumínio na panela durante o vazamento do Forno Elétrico de Redução, mas com pouco sucesso obtido devido às dificuldades cinéticas para que a reação ocorra. Posteriormente foi constatado que a remoção da escória de desfosforação antes da injeção inibia a formação de escória emulsiva, reduzindo o tempo e aumentando a eficiência da injeção.



Figura 4 - Remoção de escória manualmente e com sistema adaptado à empilhadeira

Pode-se observar também uma intensa agitação no banho que é benéfica por um lado, mas prejudicial pelo outro. Benéfica porque aumenta a eficiência do processo permitindo que a reação ocorra ao longo de todo volume da panela e prejudicial porque se faz necessário um aumento da borda livre e aumento do desgaste do refratário.

3.2 Desenvolvimento do Agente Dessulfurante Ideal para o Processo

Com relação ao desenvolvimento da melhor composição química do agente que se ajusta às necessidades do processo, diversas tentativas foram efetuadas, conforme descrito a seguir.

Tabela 2 – Agentes dessulfurantes utilizados

Agente	Composição Química	Comentários
01	CaC ₂ / CaO / CaF ₂ / Al _{metal} (predominância CaC ₂)	Neste agente observou-se pouca redução das matérias primas que incorporam carbono, com isso não atendeu a faixa de carbono final
02	CaC ₂ / CaO / CaF ₂ / Al _{metal} (predominância CaC ₂) Redução de CaC ₂ e aumento de CaO.	Neste agente reduziu-se a incorporação de carbono pela composição do agente dessulfurante, perdendo na eficiência na dessulfuração e aumentando o tempo de injeção
03	CaC ₂ / CaO / CaF ₂ / CaCO ₃ / Al _{metal} (predominância CaO) Redução de CaC ₂ e aumento de CaO.	No agente 03, foi reduzida ainda mais a incorporação de carbono, em consequência perdeu-se ainda mais na eficiência de dessulfuração, como também aumentou o tempo de injeção
04	CaO / Mg _{metal} (predominância CaO)	Agente dessulfurante sem carbono em sua composição, contudo por suas características de reação, não foi possível conter as projeções de metal pela geometria da panela
05	CaO / CaF ₂ / CaCO ₃ / Al _{metal} (predominância CaO)	Agente dessulfurante com pouca contribuição na incorporação de carbono, porém ainda se observava projeções de metal durante os testes, e tempo maior de injeção.
06	CaO / CaF ₂ / Al _{metal} (predominância CaO)	Agente dessulfurante com pouca contribuição na incorporação de carbono, com pequenas projeções de metal, porém pelas características de reações mais lentas e quantidade de agente a ser injetado, não foi possível chegar ao final da injeção, entupindo a lança em função da perda de temperatura do ferroníquel (> tempo de injeção).
8010	CaC ₂ / CaO (adicionado) / Al _{metal} / CaF ₂ (predominância CaC ₂)	Com a nova equalização entre S _{final} e C _{final} , e ainda sobre S _{objetivado} e quantidade de agente dessulfurante a ser injetado, com eficientes remoções de escórias (dessulfuração e desfosforação), chegou-se a resultados satisfatórios tanto para enxofre como para carbono. Utilizando este produto com o sistema de injeção ajustado não se observaram projeções, obtendo a dessulfuração requerida num tempo máximo de 8 minutos.

Dentre os agentes dessulfurantes utilizados, aquele que apresentou o melhor resultado foi o Agente 8010, após a equalização da dosagem adequada para que se restringisse a incorporação de carbono. Também foram feitos ajustes no sistema de injeção regulando-se a vazão, a relação gás/pó e a taxa de injeção. O problema relacionado à presença de carbono na liga é que a reação de descarburização ocorre no FEA de refino através do sopro de O₂, acarretando em acentuadas projeções de metal e escória líquida nos painéis, na abóbada e no delta do forno, operação esta que aumenta o risco de acidentes por vazamento de água, e também o desgaste destes equipamentos.

3.3 Performance

Após conclusão dos ajustes técnicos necessários até se obter a performance operacional desejada no que tange ao controle das projeções de materiais, foram feitas cinco injeções utilizando o agente 8010.

Tabela 3 – Resultado das corridas realizadas após conclusão dos ajustes técnicos

%S inicial	%S obj.	%S final	Taxa de dessulf.	%C inicial	%C final	Tempo de injeção
0,143	0,080	0,086	0,40	0,013	0,016	4'22"
0,143	0,060	0,047	0,67	0,013	0,061	5'30"
0,166	0,080	0,094	0,43	0,025	0,044	5'23"
0,166	0,020	0,017	0,90	0,025	0,144	7'51"
0,166	0,060	0,066	0,60	0,025	0,056	5'57"

Pode-se considerar um tempo máximo de injeção de 8 minutos, para o caso de uma taxa de dessulfuração extremamente elevada para a operação em questão. As atividades de transferência e posicionamento da panela, amostragem e remoção de escória também foram avaliadas, no entanto elas não necessitam ser consideradas neste estudo pois são concomitantes com o tempo de permanência da corrida no FEA.

3.4 Comparativo com o Processo atual

Utilizando-se ferramentas básicas de estatística, foram tratados os dados relativos às 1.279 corridas de refino realizadas no ano de 2006 considerando-se os teores de enxofre inicial e final e o tempo de permanência. A equação que mostrou melhor ajuste aos pontos plotados foi do tipo exponencial, demonstrando aquilo que pode ser observado na prática, ou seja, o aumento da dificuldade em se seguir com a dessulfuração em meios com potencial de oxigênio cada vez mais altos.

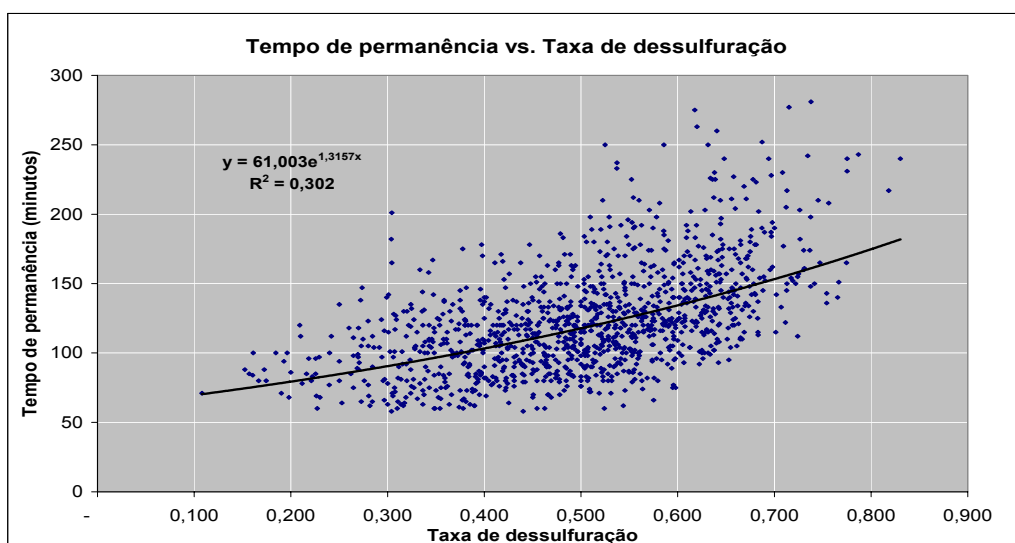


Figura 5 – Gráfico da correlação entre o tempo de permanência e a taxa de dessulfuração

Considerando este universo de corridas, o tempo médio de permanência é de 123,4 minutos. Ao se lançar mão do processo de dessulfuração em questão, é possível trabalhar com taxas de dessulfuração próximas de 0%, o que representaria um tempo de permanência de aproximadamente 65 minutos. Desta forma, o FEA de refino seria utilizado apenas com a finalidade de correções de liga, temperatura e fusão de sucata interna de recirculação. Isso traria redução no consumo de energia elétrica, eletrodos, oxigênio, cal, massa refratária e possivelmente de mão-de-obra através da redução da jornada de trabalho.

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o processo de dessulfuração através de injeção profunda de agentes dessulfurantes, à base de carbureto de cálcio para a liga ferroníquel é extremamente eficiente quando comparado ao processo tradicional, utilizado atualmente. Foi constatado que o %S do metal pode ser reduzido de 0,150% (teor médio da liga) a 0,050% com apenas 5 minutos de injeção. Desta forma, pode-se alimentar a liga FeNi no forno de Refino com teores já dentro da faixa especificada pelo cliente, dispensando a necessidade de se praticar as escórias com cal, o que reduz significativamente o tempo de corrida (tap-to-tap). Conclui-se também que quanto mais alto o %S_{inicial} maior a viabilidade em se utilizar esta tecnologia.

No entanto, algumas observações devem ser feitas:

- Existe a necessidade de se remover cerca de 85% da escória da desfosforação para evitar a formação de escória emulsiva e conseqüentemente o transbordamento da panela.
- Necessita-se remover no mínimo 90% de escória da dessulfuração para evitar que ocorra reincorporação do enxofre ao metal no FEA de refino.
- Sempre ocorrerá alguma incorporação de carbono, porém é possível controlá-la para que não seja excessiva. Com o sopro de O₂ no forno de refino, o %C retorna para a os níveis de exigência dos clientes. (< 0,04%)
- Em corridas com temperatura do metal mais baixas, é necessário adicionar CaSi (máx. 4 kg/t FeNi) para fornecer energia e evitar o entupimento da lança.

Agradecimentos

À toda equipe de funcionários da Anglo American – Codemin e da Tecnosulfur que contribuíram de alguma forma para o bom andamento e para a conclusão deste trabalho. Em especial ao eng°. Joel Demuner, chefe do departamento de processos metalúrgicos, pelas idéias, apoio e incentivo.