

ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÃO DO AGENTE DESSULFURANTE CARBURETO DE CÁLCIO NO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA *

Darlan Rodrigues Azevedo¹
José Flávio Viana²
Alexandre Alvarenga Palmeira³

Resumo

O processo de dessulfuração do ferro gusa é uma etapa de grande importância para a fabricação do aço. Diante da necessidade cada vez mais exigente de aplicações nobres, dos aços, faz-se necessário o desenvolvimento e estudos buscando maior eficiência e custos operacionais otimizados para melhores resultados deste processo. O carbureto de cálcio é um insumo utilizado como matéria prima dos agentes dessulfurantes. Através do microscópio de varredura e o EDS, buscou-se estudar e entender o mecanismo de reação do carbureto de cálcio no processo de dessulfuração do ferro gusa líquido, sendo realizado o estudo no Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais - LAMAT do SENAI de Itaúna – MG, em conjunto com o setor de pesquisa e desenvolvimento da Tecnosulfur S/A.

Palavras-chave: FERRO GUSA; CARBURETO DE CÁLCIO; DESSULFURAÇÃO.

STUDY OF THE MECHANISM OF REACTION OF THE DESULPHURISING AGENT CALCIUM CARBIDE IN THE DESULPHURISATION PROCESS OF THE LIQUID PIG IRON

Abstract

The process of desulphurisation of pig iron is a very important stage for the manufacture of steel. Faced with the increasingly demanding need for noble applications of steel, it is necessary the development and studies seeking greater efficiency and optimized operating costs for better results in this process. Calcium carbide is an input used as a raw material for desulfurizing agents. By means of the scanning microscope and the EDS, the aim was to study and understand the mechanism of reaction of the calcium carbide in the process of desulfurization of the liquid pig iron, being carried out the study in the Laboratory of Tests and Analysis in Materials - LAMAT of SENAI of Itaúna - MG, together with the research and development sector of Tecnosulfur S / A.

Keywords: PIG IRON; CALCIUM CARBIDE; DESULPHURISATION.

¹ Associado da ABM, Engenheiro Mecânico e Mestrando em Materiais do Programa de Mestrado Profissional em Materiais do UNIFOA, Volta Redonda – RJ,- Brasil.

² Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, MsC, P&D e Inovação, Tecnosulfur S/A – Sete Lagoas – MG - Brasil

³ Doutor em Engenharia de Materiais, Professor do Programa de Mestrado Profissional em Materiais do UNIFOA – Volta Redonda – RJ – Brasil..

1 INTRODUÇÃO

O enxofre é considerado um elemento problemático que prejudica as propriedades mecânicas do aço ¹.

A retirada do enxofre do ferro gusa, o processo de dessulfuração, é uma reação química de redução, assim, ela não ocorre de forma limitada a uma parte oxidante ².

O enxofre sendo uma impureza para o aço, tem pouca solubilidade no ferro sólido e elevada solubilidade no ferro líquido, podemos ver abaixo na Figura 01 ³.

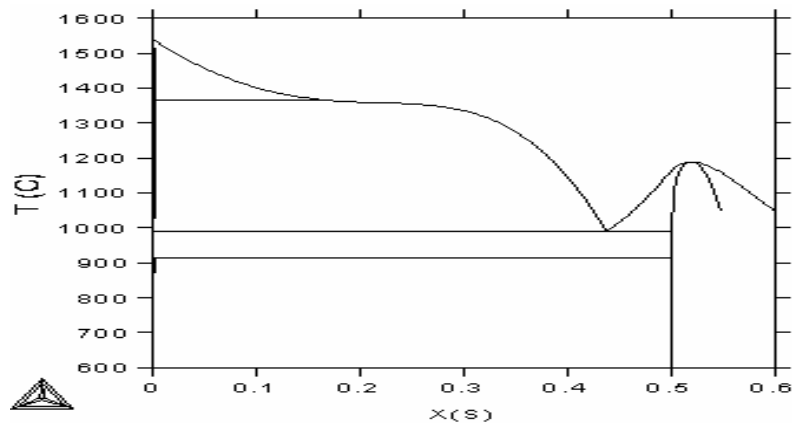


Figura 01: Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm) ³.

Assim sendo, para se garantir que não haverá líquido de baixo ponto de fusão, conforme o diagrama de equilíbrio de fases, faz-se necessário o processo de dessulfuração, para manter o enxofre a baixos teores ³.

Cada tipo de aço possui seu teor de enxofre específico e há então a necessidade da realização de tratamentos especiais conforme suas especificações e aplicações ¹. A Figura 02 apresenta os teores finais de enxofre para alguns tipos de aço e a evolução dos teores obtidos nas diversas etapas do processo em uma usina integrada.

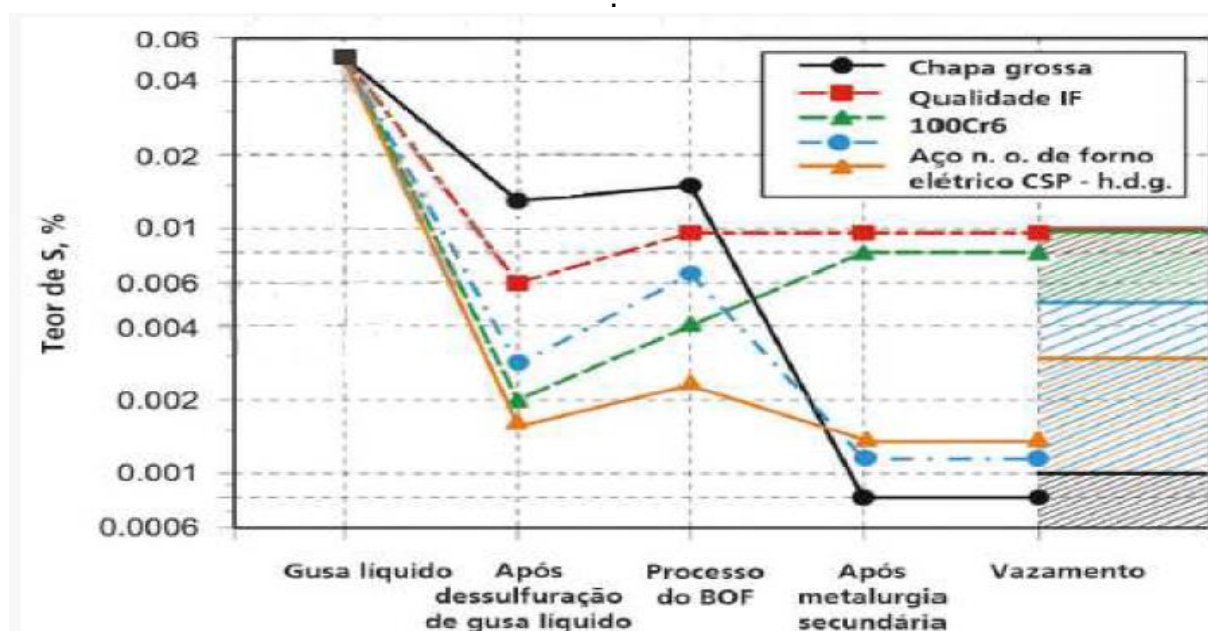
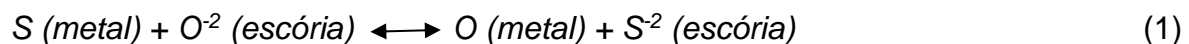


Figura 02: Curso de enxofre em processamento de aço para diferentes qualidades de aço ¹.

No processo de dessulfuração de gusa há utilização de materiais, os ditos agentes dessulfurantes, onde se destacam, aqueles que possuem cálcio em suas composições: a cal (óxido de cálcio) e carbureto de cálcio. Em várias unidades de dessulfuração, nas usinas siderúrgicas, observa-se a utilização também do magnésio, mas seu papel no processo é de desoxidação, permitindo assim, uma maior eficiência de dessulfuração da cal ou carbureto ².

Para uma boa eficiência no processo, há a necessidade de uma interação entre agente dessulfurante, metal e escória ⁴.

Analisando as condições necessárias, podemos observar em estudos, os fatores termodinâmicos que favorecem a reação do processo de dessulfuração e sua retirada do produto gerado pela reação, da escória, conforme a reação de dessulfuração expressa abaixo (Equação 1): ^{2 e 5}.



Podemos denominar os agentes dessulfurantes, como o insumo que será aplicado no processo no qual combinará com o enxofre e outros elementos no banho metálico para formar os compostos que irá ser formador de uma escória, que é fruto do resultado do processo, para posterior remoção.

O Carbureto de Cálcio é utilizado como insumo para o processo de dessulfuração de ferro gusa, onde se destaca sua eficiência e rapidez de reação, quando disponibilizado no processo em fina granulometria e alta velocidade de adição, devido ao método de injeção profunda, por lança refratária em um gás de transporte ².

A temperatura do ferro gusa também favorece a utilização do carbureto de cálcio, uma vez que o mesmo está em 1350° ou até mesmo acima deste valor. Há estudos e dados que mostram boa eficiência também a uma temperatura de 1280° ².

O carbureto de cálcio é normatizado pela norma DIN 53.922 de julho de 1979 ².

O carbureto de cálcio contém 1 – 2% de carbono em 15 – 20% de CaO. Em uma temperatura acima de 1600°C começa a formar o carbureto a partir do CaO e do carvão em condições normais de pressão e temperatura com a presença do carvão ⁵.

Verifica-se pressões de vapor do cálcio (e de outros elementos) em temperaturas de 1300° a 1600°C. Nestas áreas, se conhece o carbureto de cálcio está no estado sólido ou dissolvido e as transformações no estado gasoso do cálcio agindo com elementos diluídos no ferro. O ferro gusa com baixas atividades de oxigênio, ocorre a provável dissociação do carbureto de cálcio ².

Pode-se prever a decomposição rápida do carbureto de cálcio, em contato com o metal líquido, liberando o cálcio. Assim, pode-se explicada a alta eficiência de dessulfuração, ocorrendo as seguintes reações (Equações 2, 3 e 4):



E, ainda:



As partículas geradas de CaO irão participar do processo de dessulfuração:



Assim, estas reações ocorrem ao mesmo tempo e em grande quantidade, justificando a eficiência da utilização do carbureto como agente dessulfurante ⁵.

A constante de equilíbrio da reação de dessulfuração utilizando carbureto é expressa da seguinte forma (Equação 5) ⁵ :

$$\ln K = \log \left(\frac{1}{[\text{S}] f_s} \right) = \frac{19000}{T} - 6,28 \quad (5)$$

Onde:

T – temperatura em Kelvin

f_s – coeficiente da atividade henriana do enxofre

[S] – teor de enxofre no ferro gusa

O teor de oxigênio presente no ferro gusa é um fator muito importante para a eficiência do processo. O teor de oxigênio em equilíbrio com os demais elementos químicos presentes, podemos observar que, antes do processo de dessulfuração, o ferro gusa possui um teor médio de 56 ppm, resultante do equilíbrio com o silício, sendo este o elemento desoxidante mais forte presente no banho metálico. Este equilíbrio com o silício foi calculado em um estudo do mecanismo para dessulfuração de Ca/Mg, onde o magnésio (Mg) se mostra o elemento desoxidante do processo de dessulfuração ⁶.

Portanto, este trabalho visa conhecer o mecanismo de reação do carbureto de cálcio no processo de dessulfuração do ferro gusa, estudando a partícula do produto no metal líquido, realizando a varredura através do MEV e EDS, para confirmação do comportamento do CaC_2 no processo. Quanto ao equilíbrio do oxigênio foi utilizado o FactSage 7.1 (Sistema de Banco de Dados Termodinâmicos) para simulação do mecanismo de reação e entendimento do comportamento do agente dessulfurante frente ao oxigênio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais – LAMAT, no SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi, em parceria com o Setor de Pesquisa e Desenvolvidos da empresa Tecnosulfur S/A.

A Tecnosulfur S/A contribuiu com a parceria junto ao SENAI em Itaúna – MG, abrindo acesso ao metal e ao agente dessulfurante, carbureto de cálcio utilizado no experimento.

Para preparação da amostra, que utilizamos para analisar o mecanismo de reação do carbureto de cálcio, inicialmente adicionado no fundo do molde, que recebeu o ferro gusa líquido, na quantidade de 1 kg, a uma temperatura de 1350°C. A quantidade adicionada de carbureto de cálcio foi de 30 g, conforme figura 03, pois o objetivo era que a amostra ficasse saturada de CaC_2 .



Figura 03: Carbureto de cálcio depositado no fundo do molde para receber o ferro gusa líquido. Após foi vazado no molde o ferro gusa líquido, por cima do carbureto de cálcio adicionado, como mostra da Figura 04.



Figura 04: Vazamento do ferro gusa líquido no molde.

Com estes procedimentos, foi confeccionada a amostra para análise do mecanismo de reação do carbureto de cálcio no laboratório, como mostra a Figura 05.



Figura 05: Amostra gerada para análise.

No laboratório, foi utilizado o Microscópio Eletrônico por varredura – JEOL – JSM-6510LV e Microsonda EDS Thermo Scientific UltraDry. A amostra foi fixada em um suporte metálico. Foram realizadas imagens, análises químicas semiquantitativa por espectrometria por dispersão de energia (EDS) e mapeamento químico em algumas regiões da amostra, onde podemos observar na imagem da Figura 06 ⁶.

Regiões 01 e 02:

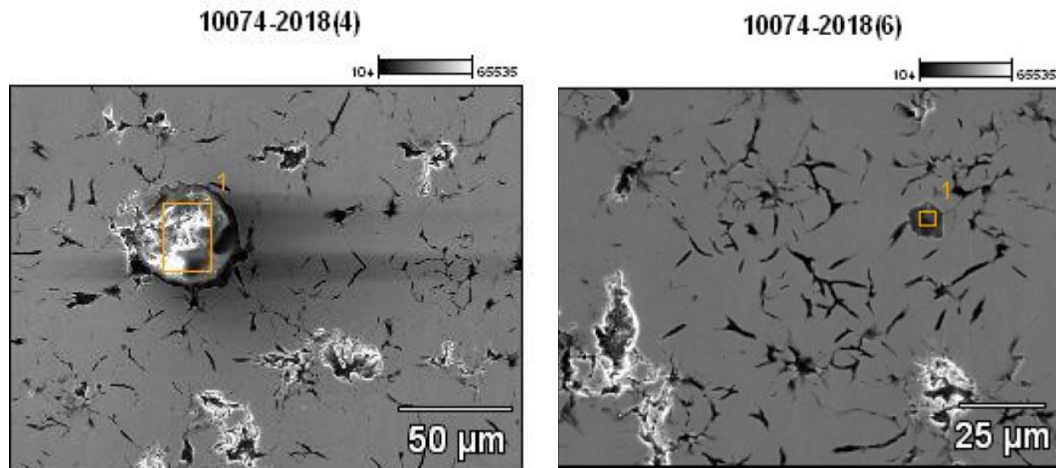


Figura 06: Região 01 – Ampliação 550X – Voltagem: 20 kV e Região 02 – Ampliação 850X – Voltagem: 20 kV ⁷.

Utilizamos também o software FactSage 7.1, para simular se teríamos CaC₂, no ferro gusa, nas mesmas condições do mecanismo de dessulfuração de Ca/Mg ⁶. Enxergando como se comporta o mecanismo de reação do carbureto de cálcio em relação a desoxidação. Assim, foi inserido no programa a quantidade de ferro gusa e carbureto de cálcio, considerando na simulação a temperatura de 1350°C a 1 atm. Abaixo, na Tabela 01, segue os elementos químicos com os pesos respectivos (condições iniciais):

Tabela 01: Condições iniciais: Ferro Gusa + Carbureto de Cálcio – Condições iniciais - FactSage 7.1⁷.

	CaC ₂	Fe	C	Si	Mn	P	O	CaO
Peso (g)	22,5	1000	45	3,5	3,5	0,5	0,056	7,5

Obs.: O carbureto de cálcio de cálcio é composto aproximadamente de 75% de CaC₂ e 25% de CaO.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 02, abaixo, mostra a composição química encontrada na Região 01 da amostra:

Tabela 02: Composição Química (% elementos) – Região 01 ⁷.

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe
10074-2018(4)_pt1	0,15	40,16	1,54	0,19	3,52	6,18	14,99	0,93	29,25	0,22	0,48	2,38

Full scale counts: 5991

10074-2018(4)_pt1

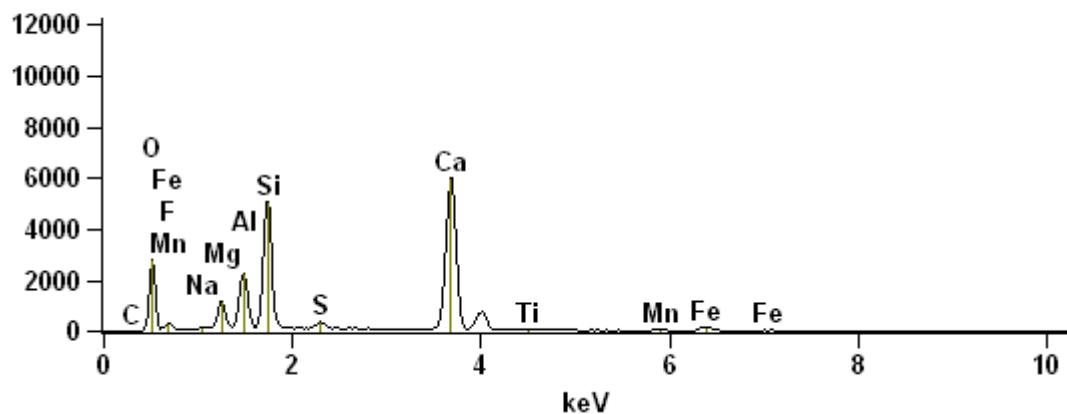


Figura 07: Região 01 – Elementos encontrados na varredura da região 7.

O gráfico da Figura 07, acima, mostra os elementos encontrados na varredura da região 01 da amostra.

A Tabela 03, abaixo, mostra a composição química encontrada na Região 02 da amostra:

Tabela 03: Composição Química (% elementos) – Região 02 7.

	O	F	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
10074-2018(6)_pt1	41,06	0,00	9,50	19,43	6,92	2,55	14,65	0,34	5,56

Full scale counts: 9409

10074-2018(6)_pt1

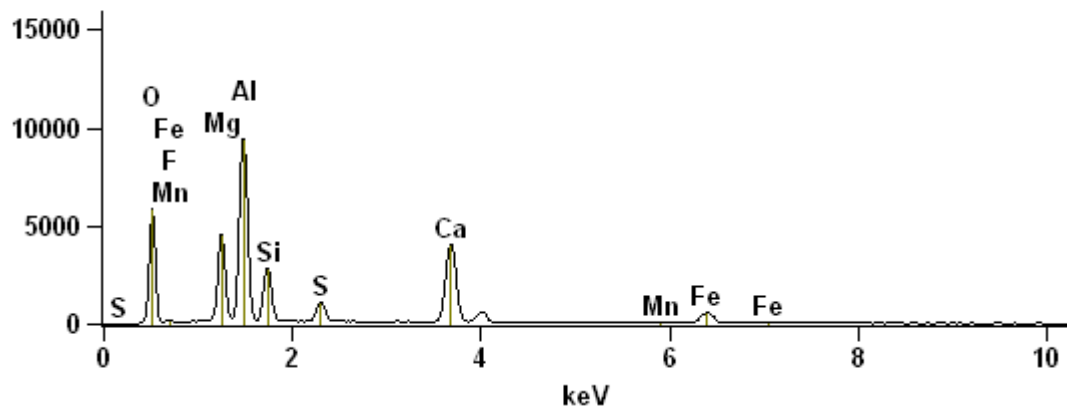


Figura 08: Região 02 – Elementos encontrados na varredura da região 7.

O gráfico da Figura 08, acima, mostra os elementos encontrados na varredura da Região 02 da amostra.

Realizando o isolamento dos elementos, através das imagens, foi possível um mapeamento do que ocorre quando o carbureto de cálcio entra em contato com o ferro gusa líquido. Conforme observamos na figura 09, a concentração de cálcio, comprovando assim, a partícula de carbureto de cálcio presente no ferro gusa líquido.

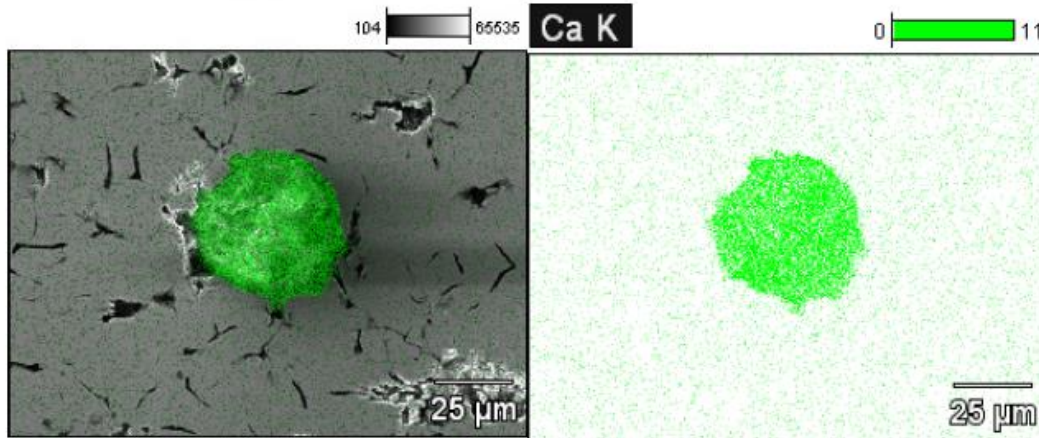


Figura 09: Concentração de cálcio – Região 01 ⁷.

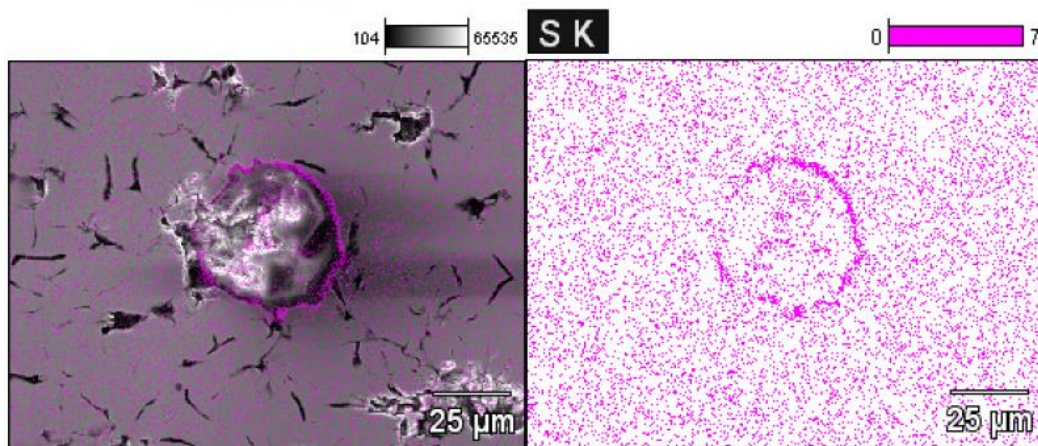


Figura 10: Concentração de enxofre – Região 01 ⁷.

A Figura 10 mostra a grande afinidade do enxofre com o cálcio: o mesmo se concentrou ao redor da partícula do carbureto afim de, formar o CaS.

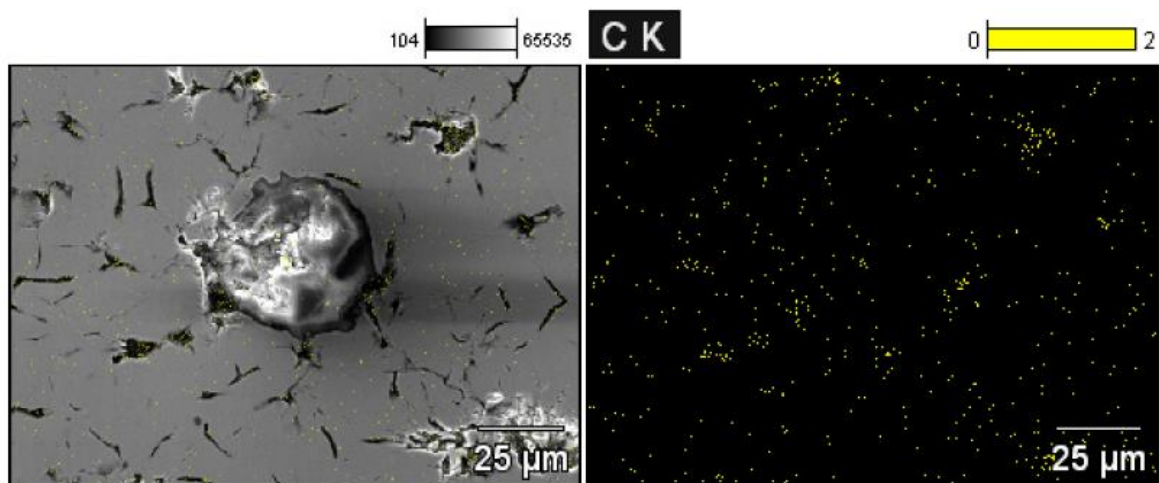


Figura 11: Concentração de carbono – Região 01 ⁷.

Observamos, na Figura 11, que o carbono não está concentrado na partícula de carbureto. Sabendo que o carbureto de cálcio tem por composição química - CaC_2 ,

verificamos que esses 02 átomos de carbono, desassociam -se, liberando o cálcio para ficar livre na formação do sulfeto de cálcio (CaS).

A região 02 de análise da amostra, mostrou o mesmo comportamento, que verificamos na região 01. Na Figura 12, podemos verificar a concentração de cálcio da Região 02.

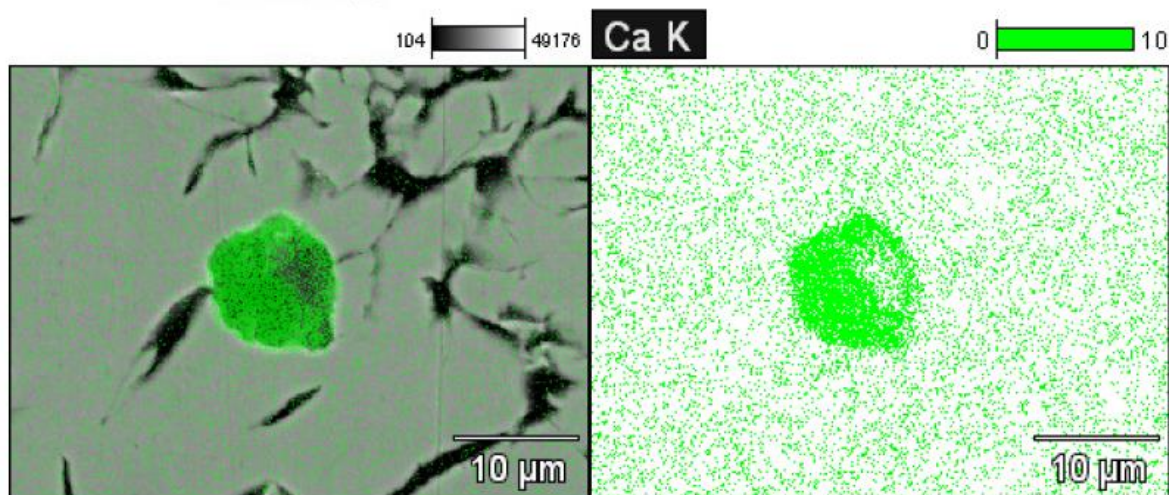


Figura 12: Concentração de cálcio – Região 02 ⁷.

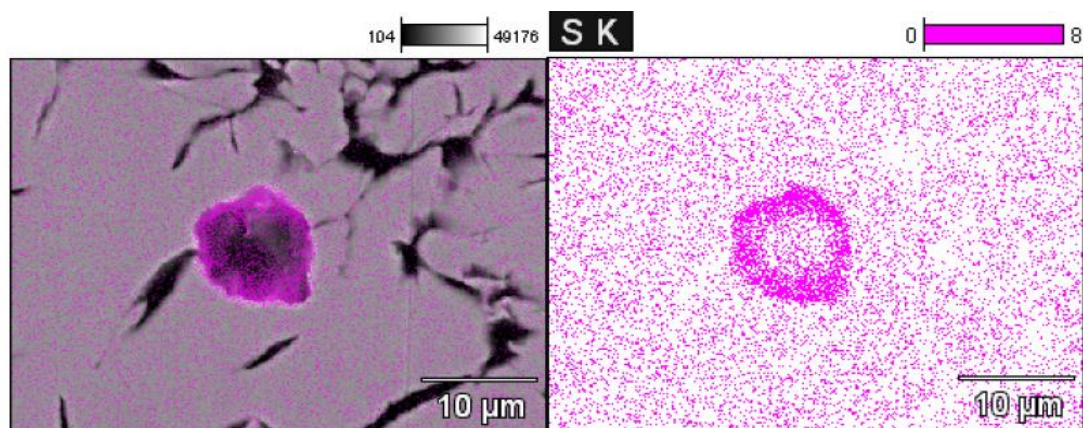


Figura 13: Concentração de enxofre – Região 02 ⁷.

Podemos observar na Figura 13, referente a Região 02 da amostra, a mesma afinidade do enxofre com o cálcio observado na Figura 10 da Região 01 da amostra.

10074-2018(7)

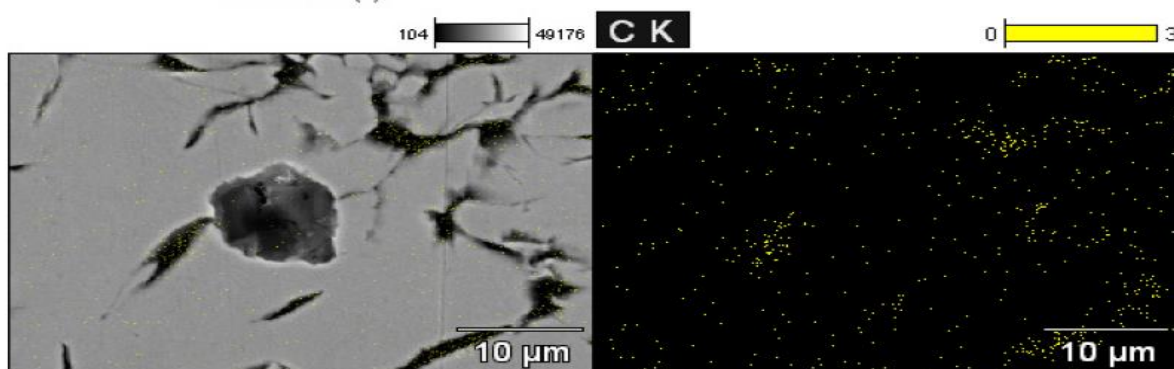


Figura 14: Concentração de carbono – Região 02 ⁷.

A Figura 14, referente a Região 02 da amostra, também nos mostra o carbono disperso, sem o mesmo está concentrado na partícula de carbureto.

Na Tabela 04, temos o resultado da simulação no FactSage 7.1 da composição química do metal líquido:

Tabela 04: Composição do metal líquido a 1350°C – simulação – FactSage 7.1⁸.

	%		%
Fe	94.925	MnO	1.7593E-10
C	4.3152	SiO	2.4345E-09
Mn	0.33224	FeS	5.7139E-07
P	9.4925E-09	MnS	3.2175E-08
S	1.1745E-09	Ca	2.2890E-05
Si	0.33224	CaO	6.9088E-06
O	8.2308E-09	CaS	2.2898E-12

Na Tabela 05, temos a escória formada da simulação no FactSage 7.1:

Tabela 05: Escória sólida formada – simulação – FactSage 7.1⁸.

Elemento	Peso (g)
CaC ₂	21,276
CaO	7,6962
CaS	1,1249

Observamos que o CaC₂ desoxida o ferro gusa líquido, assim como o Mg no mecanismo de reação de Ca/Mg⁶, sendo o excesso do agente dessulfurante que não desoxida e nem dessulfura, vai à escória.

4 CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- Os resultados obtidos após análises das 02 regiões da amostra mostrou-se semelhantes quanto ao mecanismo de reação do carbureto de cálcio no processo de dessulfuração do ferro gusa líquido.
- Observamos que os átomos de carbono que forma o carbureto de cálcio, tão logo entram em contato com o ferro gusa líquido, eles se dissociam do cálcio, liberando o mesmo para o processo de dessulfuração. Aparentemente, ocorre uma vaporização do carbono e o mesmo deixa o cálcio livre para atuar na formação do sulfeto de cálcio (CaS).
- Notamos a confirmação da grande afinidade do enxofre com o cálcio, conformando assim a boa eficiência do carbureto de cálcio como fonte de cálcio para o processo de dessulfuração de gusa líquido.

- Como a simulação nos mostra que o excesso de CaC₂ ficou na escória, assim podemos concluir que não teríamos CaC₂ no banho. Pois, parte do CaC₂ atua como agente desoxidante e dessulfurante com o excesso partindo para a escória, ficando sólido nesta.
- Com este estudo do mecanismo de reação do carbureto de cálcio, conhecendo o comportamento no processo de dessulfuração de gusa, permite para trabalhos futuros, observarmos o comportamento quando adicionado um desoxidante para atuar junto ao agente dessulfurante.
- Há a possibilidade também de ganhos no processo operacional quanto a adição do carbureto de cálcio pois, conhecendo o mecanismo de reação, pode-se atuar na metodologia do processo buscando melhores práticas.

Agradecimentos

A empresa Tecnosulfur S/A, setor de Pesquisa e Desenvolvimento, na pessoa do Eng. José Flávio Viana, por todo apoio e suporte para este trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 KUTTNER NEWS – Estratégias de dessulfuração na fabricação de aço com oxigênio. Informativo Trimestral, Contagem, 2014.
- 2 Freißmut Alfred / ALMAMET GmbH, Ainring. Die Entschwefelung von Roheisen: eine bibliographische Studie. 1° Ed; Deutsch, 2004.
- 3 UFF – Termodinâmica Aplicada a Aciaria – Enxofre e Dessulfuração [página de internet]. Volta Redonda; 2019 [citado em 1998]. Disponível em: <https://docplayer.com.br/40124916-Enxofre-e-dessulfuracao.html>
- 4 Rainer Husken, Kuttner GmbH & Co. KG, Essen, Alemanha; Shinichiro Sakai, JP Steel Plantech Co., Yokohama, Japão. Pré-tratamento eficiente de gusa líquido para satisfazer a demanda de baixos teores de enxofre e fósforo. MPT – Metalurgia, Processos e Tecnologia 2/2016. p. 8 -17.
- 5 SILVA, M A – Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- 6 PRENAZZI, A; COSTA, S.L.S.; VIANA, J.F. – Dessulfuração de Gusa em Panela Via Injeção de CaO-MgO na Aciaria 2 da USIMINAS. Contribuição Técnica ao Seminário Sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM, Belo Horizonte, MG, 1999.
- 7 Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura – Relatório de Análise N° 10074/2018 – SENAI – FIEMG – Itaúna – MG, 2018..
- 8 Software FACTSAGE 7.1.