

# UTILIZAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO ESTUDO DA DESSULFURAÇÃO DO FERRO-GUSA<sup>1</sup>

Raphael de Alcantara Sampaio<sup>2</sup>  
Felipe Fardin Grillo<sup>3</sup>  
José Flávio Viana<sup>4</sup>  
Paulo Ailton Ferraz de Pontes<sup>5</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>6</sup>

## Resumo

A exigência de teores de enxofre no aço cada vez menores origina a necessidade de estudos mais profundos sobre o processo de dessulfuração do ferro-gusa. Este trabalho tem como objetivo a utilização da termodinâmica computacional no estudo da dessulfuração do ferro-gusa. Através dos softwares de termodinâmica computacional, foi calculado o teor de enxofre de equilíbrio no metal, bem como as fases presentes, a melhor composição química e a quantidade de líquido de cada mistura dessulfurante utilizada no processo. Os resultados obtidos a partir da termodinâmica computacional foram utilizados na análise do processo de dessulfuração de testes em escala laboratorial, sendo estes realizados em um trabalho conjunto entre a Tecnosulfur S/A e o Instituto Federal do Espírito Santo (IFES). A termodinâmica computacional mostrou-se uma ferramenta útil no estudo da dessulfuração do ferro-gusa.

**Palavras-chave:** Pré-tratamento de ferro-gusa; Dessulfuração; Termodinâmica computacional.

## USE OF THE COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC ON THE DESULPHURIZATION OF HOT METAL

### Abstract

The new requirement for low sulfur content in steel requires deeper studies on the process of desulphurization of hot metal. Therefore, the objective of this paper is to use Computational Thermodynamic on the Desulphurization of hot metal. It was used in this study computational thermodynamics software for the calculation of equilibrium sulfur in hot metal, phases of slag, the more efficient chemical composition and fraction of liquid phase in the slag. The experiments were performed in a collaborative between the Tecnosulfur S/A and the Federal Institute of Espírito Santo (IFES). The computational thermodynamic proved to be a useful tool in the study of desulphurization of hot metal

**Key words:** Computational thermodynamic; Hot metal desulphurization; Hot metal pre-treatment.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Químico. Mestrando em Engenharia Metalúrgica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, Brasil.

<sup>3</sup> Tecnólogo em processos metalúrgicos. Doutorando em Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

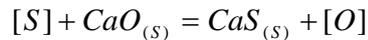
<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico. MsC, Membro da ABM. Gerente de Processos, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG, Brasil.

<sup>5</sup> Químico. Coordenador de Pesquisa e Desenvolvimento, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalúrgico. Prof. Dr. do IFES, Vitória, Brasil.

# 1 INTRODUÇÃO

O principal agente dessulfurante utilizado industrialmente é a cal (CaO). A reação de dessulfuração do ferro-gusa pode ocorrer de acordo com a reação.<sup>(1,2)</sup>



$$(1) \Delta G^\circ = 27570 - 9,24.T \text{ (kcal/mol)}$$

(2)

Dependendo do teor de carbono e silício no ferro-gusa pode haver também a formação de monóxido de carbono (CO) ou da sílica (SiO<sub>2</sub>), esta última pode reagir com o CaO presente na escória e formar o silicato tricálcio (3CaO.SiO<sub>2</sub>).

A avaliação termodinâmica da eficiência de dessulfuração de uma mistura dessulfurante é feita mediante os seguintes parâmetros: basicidade ótica ( $\Lambda$ ), capacidade de sulfeto ( $C_S$ ) e o coeficiente de partição ( $L_S$ ).

A basicidade ótica é uma medida comparativa, tendo como padrão a variação na frequência do CaO. Sosinsky e Sommerville<sup>(3)</sup> calcularam e tabelaram os valores de basicidade ótica para alguns elementos, quais são CaO = 1; MgO = 0,78; SiO<sub>2</sub> = 0,48; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,61; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,40; Na<sub>2</sub>O = 1,15.

Young<sup>(4)</sup> definiu a capacidade de sulfeto como sendo a capacidade de a escória absorver o enxofre, estabelecendo relações entre  $C_S$  e a basicidade ótica, como mostra a equação (3).

$$\log C_S = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7197\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144 \cdot (\%FeO) \quad (3)$$

O coeficiente de partição é um parâmetro que exprime a relação entre a concentração de enxofre na escória ( $\%S_{eq}$ ) e no banho metálico [ $\%S_{eq}$ ] mediante o equilíbrio termodinâmico,<sup>(5)</sup> como mostra a equação (4).

$$\log(L_S) = \frac{(\%S_{eq})}{[\%S_{eq}]} = -\frac{935}{T} + 1,375 + \log(C_S) + \log(f_S) - \log(h_O) \quad (4)$$

Onde ( $\%S_{eq}$ ) é a concentração de enxofre de equilíbrio na escória, [ $\%S_{eq}$ ] é a concentração de enxofre de equilíbrio no metal,  $f_S$  é o coeficiente de atividade do enxofre no metal líquido e  $h_O$  é a atividade henriana do oxigênio no metal.

Conforme mencionado anteriormente é necessário a determinação da concentração de equilíbrio no metal, sendo que a mesma pode ser obtida a partir de um balanço de massa no sistema,<sup>(6)</sup> mostrado na equação (5).

$$[\%S_{eq}] = \frac{[\%S_0] + \left(\frac{W_S}{W_M}\right) \cdot (\%S_0)}{1 + L_S \cdot \left(\frac{W_S}{W_M}\right)} \quad (5)$$

Onde [ $\%S_0$ ] é a concentração de enxofre inicial no metal, ( $\%S_0$ ) é a concentração de enxofre inicial na escória,  $W_S$  é o peso da escória e  $W_M$  é o peso do metal.

Os modelos presentes na literatura às vezes apresentam diferentes resultados e nem sempre coerentes com os encontrados na prática. A termodinâmica computacional se apresenta então como uma ferramenta, que além de determinar quais as misturas dessulfurantes apresentam melhores condições termodinâmicas,

permite a determinação da temperatura de fusão e fases presentes nas misturas em dada temperatura. Através destes parâmetros, além de um conhecimento termodinâmico, pode se ter dados que nos dão condições de saber qual mistura apresenta melhores condições cinéticas, permitindo uma análise mais completa do que aquela realizada através dos parâmetros termodinâmicos clássicos.

Portanto, este trabalho visa o estudo da dessulfuração do ferro-gusa através de misturas dessulfurantes à base de CaO-Fluidificantes utilizando os *softwares* de termodinâmica computacional com a finalidade de determinar a concentração de enxofre de equilíbrio, a temperatura de fusão, viscosidade e fases presentes na escória.

Os dados termodinâmicos obtidos a partir dos programas *ThermoCalc* e *FactSage* serão comparados e relacionados com àqueles obtidos a partir dos modelos clássicos da termodinâmica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Procedimento Experimental

A realização dos experimentos foi feita no laboratório de pirometalurgia do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) em parceria com a empresa Tecnosulfur.

A Tecnosulfur contribuiu com a concessão do ferro-gusa a ser utilizado nos testes bem como as misturas dessulfurantes, as quais foram preparadas pela empresa mediante utilização de cal e fluidificantes, respectivamente. A Tabela 1 mostra a composição química inicial e a massa das misturas utilizadas. Já a Tabela 2 mostra a composição química inicial e a massa do ferro-gusa utilizada em cada experimento.

**Tabela 1.** Composição química inicial e massa das misturas utilizadas nos experimentos

Misturas	Composição Química (%)					Massa da mistura (g)
	CaO	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
CF5	92,5	-	4,59	0,42	2,49	9,25
CF10	87,43	-	9,16	0,61	2,80	9,28
CS5	92,95	0,65	-	1,50	4,90	9,21
CS10	88,38	1,30	-	2,70	7,62	9,19

CF5 (CaO + 5%CaF<sub>2</sub>); CF10 (CaO + 10%CaF<sub>2</sub>); CS5 (CaO + 5%Sodalita); CS10 (CaO + 10%Sodalita)

**Tabela 2.** Composição química inicial e massa de ferro-gusa utilizada

Mistura	%Si	%Mn	%P	%S	%C	Massa de Gusa (g)
CF5	0,50	0,21	0,13	0,0286	4,50	1000
CF10	0,47	0,18	0,11	0,0318	4,47	1000
CS5	0,48	0,19	0,12	0,0360	4,44	1000
CS10	0,51	0,20	0,13	0,0282	4,52	1000

Inicialmente, o ferro-gusa sólido foi carregado em cadinhos de MgO-C e o mesmo inserido no forno de resistência elétrica MAITEC, modelo FEE-1700/V à 1.400°C. Além disso, gás argônio foi injetado sobre o ferro-gusa com uma vazão de 10 NI/min a fim de inertizar o ambiente e evitar a oxidação do metal.

Após aproximadamente 40 minutos, o ferro-gusa estava totalmente fundido. Então foi retirada uma amostra inicial do metal e em seguida a mistura dessulfurante foi adicionada sobre o banho metálico através de um tubo de inox. Depois de

adicionada a mistura, foram retiradas amostras nos tempos de 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos e 30 minutos. A retirada de amostras foi feita mediante a utilização de amostradores de vidro a vácuo. A Figura 1 mostra o diagrama esquemático da realização dos experimentos. Já a Figura 2 mostra o esquema do impeller utilizado nos experimentos com uma rotação de 400 rpm.

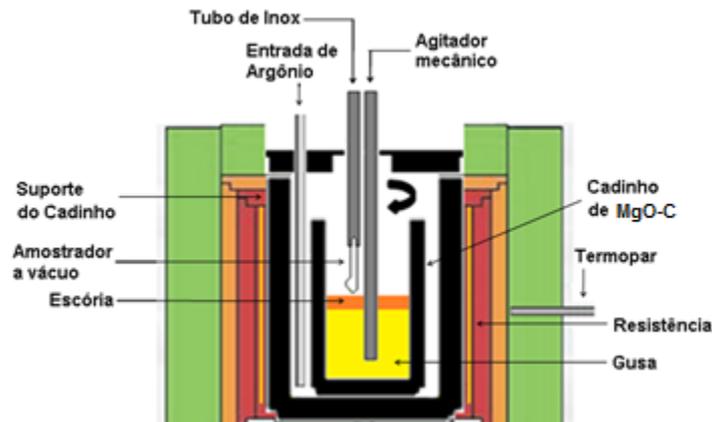


Figura 1. Diagrama esquemático da realização dos experimentos.

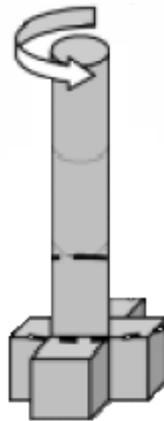


Figura 2. Modelo de Impeller utilizado nos experimentos.

O agitador mecânico utilizado era provido de um impeller com 4 pás a fim de simular a dessulfuração em um reator KR. Além disso, a rotação foi de 400 rpm.

Por fim, a determinação da concentração final de enxofre mediante as amostras recolhidas foi realizada através de análise química por combustão direta infravermelho em um LECO localizado na Tecnosulfur.

## 2.2 Simulações de Termodinâmica Computacional

Mediante as composições químicas das misturas dessulfurantes e do ferro-gusa presentes nas Tabelas 1 e 2, foram realizadas simulações termodinâmicas no ThermoCalc a fim de identificar as variáveis no equilíbrio termodinâmico, quais são a concentração de enxofre de equilíbrio no metal, bem como a temperatura de fusão, fases presentes e quantidade de líquido presente na escória. O Factsage foi utilizado apenas para a determinação da concentração de enxofre de equilíbrio no metal.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra o rendimento da dessulfuração obtida mediante a realização dos testes experimentais no laboratório de pirometalurgia do IFES.

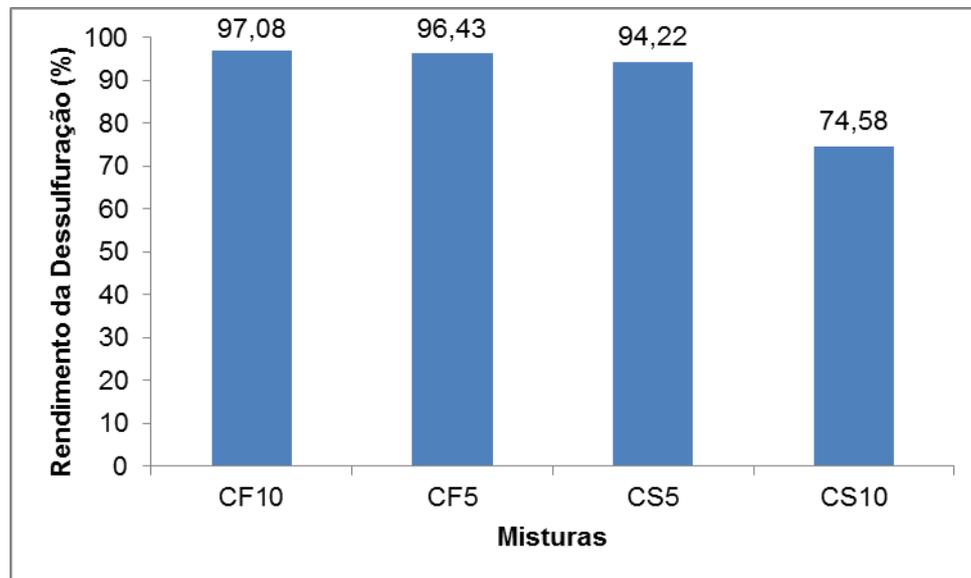


Figura 3. Rendimento da dessulfuração obtido nos testes experimentais.

Observa-se que as misturas dessulfurantes CF10 e CF5 apresentaram maior rendimento dessulfurante, com 97,08% e 96,43% de rendimento, respectivamente. Porém a adição do dobro de quantidade de fluorita na mistura CF10 não apresentou muita influência sobre o rendimento da reação, tendo um aumento de somente 0,65% no rendimento. As misturas do sistema CS5 e CS10, entretanto, apresentam rendimento menor do àquele obtido para as misturas CF5 e CF10, com 94,22% e 74,58% de rendimento, respectivamente. Tal fato pode estar atrelado a quantidade de líquido presente nas misturas e/ou à formação de compostos sólidos como silicato tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) e/ou aluminato tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ),<sup>(7)</sup> os quais não são levados em consideração pelos parâmetros termodinâmicos clássicos citados na introdução deste trabalho.

A utilização dos *softwares* termodinâmicos possibilita uma melhor análise da capacidade dessulfurante das misturas, permitindo avaliar com maior precisão a melhor mistura dessulfurante a ser utilizada no processo.

Através da termodinâmica computacional pode-se determinar, além da concentração de enxofre de equilíbrio, a fração de líquido e fases formadas na escória. Estas informações permitem fazer uma análise mais precisa da capacidade dessulfurante das diferentes misturas.

A Tabela 3 mostra os valores da concentração de enxofre de equilíbrio no metal e o coeficiente de partição a partir dos softwares ThermoCalc e FactSage.

Tabela 3. Concentração de enxofre de equilíbrio e coeficiente de partição obtido através do ThermoCalc e FactSage

Mistura	%S <sub>eq.</sub> (ThermoCalc)	%S <sub>eq.</sub> (FactSage)	Ls (ThermoCalc)	Ls (FactSage)
CF5	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$8,96 \cdot 10^{-8}$	$2,76 \cdot 10^5$	$2,95 \cdot 10^7$
CF10	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-8}$	$2,97 \cdot 10^5$	$3,39 \cdot 10^7$
CS5	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$9,96 \cdot 10^{-8}$	$2,15 \cdot 10^5$	$2,79 \cdot 10^7$
CS10	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$9,97 \cdot 10^{-8}$	$1,74 \cdot 10^5$	$2,02 \cdot 10^7$

Através dos dados obtidos mediante a termodinâmica computacional é possível identificar que as misturas que apresentam maior eficiência dessulfurante são CF10, CF5, CS5 e CS10, respectivamente. Isto confirma o resultado mostrado na Figura 3. No entanto, ainda analisando os dados das Tabela 3, nota-se certa divergência entre os valores obtidos através dos *softwares*. Isto ocorreu devido à existência de alguns compostos com enxofre no banco de dados do FactSage que não existem no banco de dados do ThermoCalc. Estes compostos não formam nos processos reais e, por isso, não podem ser considerados.

Além dos parâmetros termodinâmicos, existem outros dados sobre uma mistura dessulfurante que podem ajudar na análise de sua eficiência, quais são a fração de líquido e de sólidos na escória, a formação dos compostos silicato tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), aluminato tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a concentração de CaO livre na escória. A fim de identificar a influência destas variáveis sobre a dessulfuração, os resultados obtidos através da termodinâmica computacional foram organizados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Influência das fases formadas na escória sobre a dessulfuração

Mistura	Rendimento (%)	% Líquido	% $3\text{CaO}\cdot(\text{SiO}_2)$	% CaO Livre	% $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)$
CF10	97,08	18,72	-	81,28	-
CF5	96,43	9,15	5,72	85,12	-
CS5	94,22	2,38	16,20	77,95	3,46
CS10	74,58	4,75	24,11	65,00	6,12

Pode-se afirmar que a melhor mistura dessulfurante é aquela que apresentar:

- 1 maior fração de líquido e, conseqüentemente, menor fração de sólido;
- 2 menor formação do composto silicato tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ );
- 3 menor formação do composto aluminato tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ); e
- 4 maior concentração de CaO livre na escória.

Os parâmetros de 1 a 4 estão relacionados a dissolução do CaS sólido formado em torno da partícula de CaO, o que acarreta a limitação do transporte de massa do enxofre contido no metal até o CaO.<sup>(8)</sup> Os compostos sólidos  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  também se formam em torno da partícula de CaO e, da mesma forma que o CaS, impedem o transporte de massa do enxofre até o CaO.

Pode-se observar que as misturas que atenderam aos parâmetros de 1 a 4 são àquelas que apresentaram maior capacidade de dessulfuração.

Comparando a mistura CF10 com a CF5, observa-se que a segunda teve um melhor rendimento, pois apresentou maior fração de líquido e não houve a formação do  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Já a comparação entre as misturas CS5 e CS10 mostra que a primeira teve um melhor rendimento de dessulfuração, pois apresentou menor formação do  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e maior concentração de CaO livre na escória..

Agora comparando as misturas dessulfurantes, nota-se que àquelas que apresentaram maior quantidade de líquido tiveram maior rendimento de dessulfuração. E, nota-se que a mistura que apresentou maior rendimento de dessulfuração (CF10) foi aquela que não teve a formação do silicato tricálcio e do aluminato tricálcio.

## 4 CONCLUSÃO

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

- as misturas dessulfurantes CF10 e CF5 apresentaram maior rendimento dessulfurante, com 97,08% e 96,43% de rendimento, respectivamente;
- a adição do dobro de quantidade de fluorita na mistura CF10 não apresentou muita influência sobre o rendimento da reação, tendo um aumento de somente 0,65% no rendimento;
- as misturas dessulfurantes CS5 e CS10 apresentaram rendimento menor do àquele obtido para as misturas CF5 e CF10, com 94,22% e 74,58% de rendimento, respectivamente;
- as misturas que tiveram melhor eficiência foram as que apresentaram maior fração de líquido, menor fração de sólidos, menor formação dos compostos silicato tricálcio  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e maior porcentagem de CaO livre na escória;
- a termodinâmica computacional permite avaliar com maior abrangência as reações que ocorrem na interface metal-escória e, em alguns casos, os *softwares* termodinâmicos auxiliam até mesmo na determinação de compostos que podem afetar negativamente a cinética da reação de dessulfuração.

## Agradecimentos

A Capes pela bolsa de mestrado e a Tecnosulfur pelo auxílio na realização dos experimentos e concessão do material a ser utilizado nos testes.

## REFERÊNCIAS

- 1 ANDERSON, M.; JÖNSSON, P.; HALLBERG, M. Optimization of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. *Ironmaking and Steelmaking*, n. 4, v. 27, p. 286-293, 2000.
- 2 TURKDOGAN, E.T. *Fundamentals of Steelmaking*. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1996. 331p.
- 3 SOSINSKY, D. J.; SOMMERVILLE, I. D. The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. *Metallurgical Transactions B*, v. 17B, p. 331-337, 1986.
- 4 YOUNG, R. W. Use of the optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag/metal partitions. London: British Steel, 1991.
- 5 AGUIAR, F. N. Utilização de Resíduo de Mármore como Dessulfurante de Ferro-Gusa. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Propem/Ifes, Vitória, 2011, 106p.
- 6 CAMPOS, V. F. Curso sobre pré-refino de Ferro-Gusa. 1 ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1984, 31p.
- 7 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. 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.
- 8 KIRMSE, O. J. Estudo do Comportamento Metalúrgico do “Reator Kambara” através de Modelagem Física. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, 2006, 119p.